DOI: 10.34185/1991-7848.2024.01.10
УДК 669.173 + 544–971

С.П. Пантейков, Я.І. Бондаренко, А.А. Романенко, І.І.Узунов

АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ СТУПІНЧАСТОГО ВІДНОВЛЕННЯ МАРГАНЦЮ З ЙОГО ДІОКСИДУ ГАЗОМ СО І ГАЗИФІКАЦІЇ ТВЕРДОГО ВУГЛЕЦЮЗ ПОЗИЦІЙ ТЕРМОДИНАМІКИ

Анотація. *У статті наведені результати термодинамічної оцінки перебігу хімічних реакцій ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом–відновником СО і газифікації твердого вуглецю. Метою роботи є визначення умов перебігу кожної хімічної реакції і значень їх граничних (рівноважних) температур за допомогою виразів з літературних джерел та отриманих формул для розрахунку вільної енергії Гіббса залежно від температури. Підтверджені та теоретично обгрунтовані положення про можливість перебігу при певних температурах реального процесу у відновних печах реакцій непрямого відновлення Mn_2O_3 з MnO_2, Mn_3O_4 з Mn_2O_3, MnO з Mn_3O_4 за рахунок газу СО і реакції Белла–Будуара, а також про неможливість перебігу у відновлювальних печах реакції непрямого відновлення Mn з MnO газом СО.*

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

Вступ

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 сталевої криці в сиродутних горнах і стрічкових печах як сировину використовували різні залізні руди, які також містили у своєму складі марганець.

© *Пантейков С.П., Бондаренко Я.І., Романенко А.А., Узунов І.І., 2024*

Марганець у рудах знаходиться головним чином у вигляді MnO_2, Mn_2O_3 і Mn_3O_4, а в агломераті – у вигляді силікатів марганцю $MnO{\cdot}SiO_2$ і $(MnO)_2{\cdot}SiO_2$.

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 із залізовмісної сировини заліза – рідкого чавуну або його альтернативного аналога (заліза DRI, HBI та LRI), також, що більш переважно, безпосередньо сталі (чого до теперішнього часу, на жаль, не було досягнуто, незважаючи на численні спроби це зробити протягом останніх понад 60 років). Це важливо для підвищення ступеня ресурсозбереження технологій прямого отримання заліза за рахунок збільшення в ньому вмісту марганцю, дозволяючи знижувати при цьому витрату марганцевмісних феросплавів і матеріалів.

Зазначені процеси відновлення марганцю (так само, як заліза та інших металів) відносяться до складних гетерогенних фізико-хімічних процесів, в яких беруть участь речовини в твердих, рідких і газоподібних станах. Як відновники марганцю з його оксидів (руди, агломерату, котунів тощо) зазвичай використовують речовини, що мають більш високий ступінь хімічної спорідненості до кисню [1], ніж Mn і його оксиди.

Відомо [2], що процес відновлення марганцю з його оксидів протікає ступінчасто – 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:

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow Mn \quad (\text{при } t<570^\circ C), \qquad (А)$$

$$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn \ (\text{при } t>570^\circ C), \qquad (Б)$$

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

Вважається, що цей процес ступінчастого відновлення марганцю міг проходити як у древніх сиродутних печах, так і проходить у сучасних доменних та інших відновних печах за рахунок взаємодії оксидів марганцю з твердим вуглецем С (пряме відновлення) деревного вугілля або коксу відповідно, а

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

також з відновлювальними газами (непряме відновлення) CO і H_2 (якщо останній присутній в атмосфері печі як відновник) [3].

Постановка проблеми.

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 формули для розрахунку вільної енергії Гіббса та констант рівноваги всіх цих реакцій у літературі є. Однак такий термодинамічний аналіз необхідний, оскільки дозволяє визначати 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 чисельні значення рівноважних (названих у статті граничними) температур, вище або нижче за які можливі процеси в кожній стадії відновлювальної схеми (Б) та газифікації твердого вуглецю для збільшення концентрації CO у пічних газах.

Аналіз останніх досягнень та публікацій. Зважаючи на наявність у шахтних протиточних відновлювальних печах для отримання заліза із залізовмісної 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: $2C + O_2 = 2CO$.

Відомо [2], що при відновленні марганцю в рудно-термічних шахтних печах під впливом газу-відновника CO з кожного більш вищого оксиду марганцю можна відновити його наступний нижчий оксид:

$$2MnO_2 + CO = Mn_2O_3 + CO_2 + 227{,}56\ \text{МДж}, \quad (1)$$

$$3Mn_2O_3 + CO = 2Mn_3O_4 + CO_2 + 170{,}77\ \text{МДж}, \quad (2)$$

$$Mn_3O_4 + CO = 3MnO + CO_2 + 52{,}08\ МДж, \quad (3)$$

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

За однією версією [4] Mn_2O_3 та частково Mn_3O_4 відновлюється з MnO_2 на верхніх горизонтах засипу при 300–400°С з виділенням тепла. Відновлення решти Mn_3O_4 і MnO відповідно за реакціями (2) і (3) відбувається в шахті печі при 400–800°С. При використанні марганцевистого агломерату оксиди марганцю (Mn_3O_4 та MnO) відновлюються при агломерації.

За другою версією [5] відновлення Mn_2O_3 з MnO_2 починається при 500°С або за більш низької температури. Приблизно при цих же температурах віддає свій кисень оксид Mn_2O_3, утворюючи оксид Mn_3O_4. Mn_3O_4 – міцніший оксид, тому з нього MnO відновлюється в інтервалі температур 570–1050°С. 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 [6] вищі оксиди марганцю (Mn_2O_3 і Mn_3O_4) відновлюються практично до кінця вже при 400–500°С. Відновлення MnO з Mn_3O_4 перебігає в інтервалі 600–1000°С.

При створенні кінетичної моделі процесу відновлення оксидів Mn газом CO автори роботи [7] 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 встановили [8], що при нагріванні у відновній атмосфері MnO відновлювався з MnO_2 за одну стадію при температурі, що нижча за 550°С, при цьому швидкість цього відновлення залежала від розміру частинок оксиду і концентрації CO. Коли температура досягала 550°С, присутній MnO_2 швидко розкладався до Mn_2O_3, з якого продовжував відновлюватися MnO, тобто відновлення відбувалося за схемою А за виключнням останньої стадії відновлення металевого марганцю.

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

Авторами роботи [9] 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°С перетворювалися на MnO.

З приводу відновлення Mn з найнижчого оксиду MnO за рахунок газу CO також існують різні теорії [3, 10–20].

За однією з них [10–12] Mn з MnO може відновлюватися газом CO за реакцією непрямого відновлення газом CO [2]:

$$MnO + CO = Mn + CO_2 - 121{,}80 \text{ МДж}, \quad (4)$$

Цю точку зору можна зустріти і у сучасних наукових роботах [21, 22].

За іншою теорією передбачається [3, 6, 13–15], 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). Тільки на підставі невідповідності реального складу газової фази в відновлювальній печі цим умовам перебігу 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 викладено в джерелі [13], з якого автори всіх наступних робіт, очевидно, просто копіювали цю фразу в свої роботи.

Ще одна теорія [2, 4, 5, 16–20] 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 [3]:

$$MnO + C = Mn + CO - 288{,}29 \text{ МДж}, \quad (4а)$$

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

При цьому вказується [4], що термодинамічно здійснення цього процесу в стандартних умовах стає можливим, починаючи з 1430°С, а в доменній печі Mn з MnO відновлюється при частковому зв'язуванні його з вуглецем у вигляді карбіду, і ця обставина забезпечує відновлення марганцю вуглецем за більш низьких температур, ніж 1430°С.

За іншою версією [5] металевий Mn відновлюється твердим вуглецем з MnO, починаючи з 1100°С; у присутності Fe відновлення починається при 1030°С, а помітних кількостях (від 15 до 73%) – при 1200–1400°С, при цьому не зрозуміла «прискорювальна» дія заліза. При відновленні графітом у вакуумі процес починається при температурі 850–900°С і закінчується при 1050°С. 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 [17], більш відомої як реакція Белла-Будуара [3]:

$$C + CO_2 = 2CO - 166{,}32 \text{ МДж}, \qquad (5)$$

яка є важливою з точки зору забезпечення непрямого відновлення у печі насамперед оксидів Fe, а також оксидів Mn та інших елементів, що містяться в залізних та інших рудах, а також в агломератах [18].

При цьому частина вчених-металургів 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*» [10–15, 23]. Таким чином виходить, що пряме відновлення марганцю в доменній печі повністю відсутнє, адже процес прямого відновлення марганцю з MnO (як і заліза з FeO) зводиться 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.

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

Мета дослідження. Метою даної роботи є термодинамічна оцінка умов перебігу хімічних реакцій процесів ступінчастого відновлення марганцю з його діоксиду газом–відновником СО за схемою (Б) і газифікації твердого вуглецю за реакцією Белла-Будуара за допомогою наявних у технічній літературі виразів та за отриманими рівняннями для розрахунку вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенциалу) ΔG^0_T залежно від температури Т, порівняння отриманих результатів в обох випадках для уточнення значень граничних температур $T_{гр}$ для кожної хімічної реакції.

Основний матеріал дослідження. Як відомо [24], у будь–якому хімічному процесі одночасно діють два протилежні фактори: ентропійний ($T\cdot\Delta S^o$) та ентальпійний (ΔH^o). Сумарний ефект цих факторів у процесах, що проходять при постійному тиску та певній температурі, визначає змінення (зменшення або збільшення) чисельного значення вільної енергії Гіббса ΔG^0_T.

З теорії металургійних процесів [3, 10, 23, 25–28] відомі вирази для знаходження значень констант рівноваги [3, 23, 25, 26] для хімічних реакцій (1)–(4), які дозволяють, використовуючи рівняння ізотерми Вант–Гоффа [10, 24]

$$\Delta G^0_T = -2.3RT\times\lg K_P = -RT\times InK_P, \quad (6)$$

отримати вирази для знаходження значень вільної енергії Гіббса ΔG^0_T, та безпосередньо формули для розрахунку ΔG^0_T хімічних реакцій (4) і (5) залежно від температури Т (у К) [10, 27, 28]:

для реакції (1) – ΔG^0_T =–23862,508+33,840·Т, Дж/моль СО [3, 25], (1.1)

для реакції (2) – ΔG^0_T =–214754,255+37,498·Т, Дж/моль СО [3, 25], (2.1)

для реакції (3) – ΔG^0_T =–10043,871–12,222·Т, Дж/моль СО [3, 25], (3.1)

для реакції (4) – ΔG^0_T =102309,463+14,384·Т, Дж/моль СО [3, 25], (4.1)

ΔG^0_T =102491,000+13,855·Т, Дж/моль СО [10], (4.2)

ΔG^0_T =102118,230+14,342·Т, Дж/моль СО [23], (4.3)

$$\Delta G^{0}_{T} = 124745{,}000 - 1{,}840 \cdot T, \text{ Дж/моль CO [26]}, \quad (4.4)$$

для реакції (5) – $$\Delta G^{0}_{T} = 172130{,}000 - 177{,}46 \cdot T, \text{ Дж/моль } CO_2 \text{ [10, 27]}, \quad (5.1)$$

$$\Delta G^{0}_{T} = 170821{,}000 - 174{,}58 \cdot T, \text{ Дж/моль } CO_2 \text{ [28]}, \quad (5.2)$$

Залежності значень вільної енергії Гіббса ΔG^{0}_{T} від температури T (у °C) для реакцій (1)–(5) ілюструє рис. 1, який побудований за значеннями ΔG^{0}_{T}, що отримані за допомогою виразів (1.1)–(5.2) за даними літературних джерел.

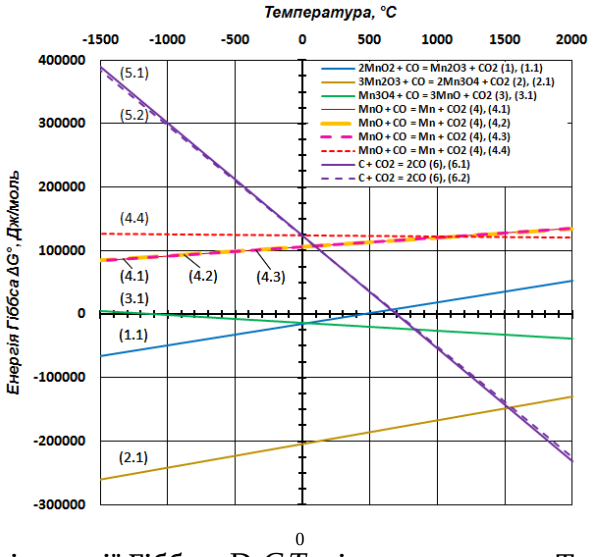

Рисунок 1 – Залежності енергії Гіббса ΔG^{0}_{T} від температури T для реакцій (1)–(5), що розраховані з використанням даних з літератури [3, 10, 23–28]

Через те, що дані на рис. 1 мають деяку розбіжність, для хімічних реакцій (1)–(5) був також проведений власний термодинамічний аналіз за отриманими формулами для розрахунку вільної енергії Гіббса ΔG^{0}_{T} в залежності від температури T (у K).

Отримання формул здійснювалося за методикою, що описана в джерелах [29, 30], із застосуванням табличних значень стандартних ентальпій утворення $\Delta H^{o}_{f,298}$ та ентропій ΔS^{o}_{298} неорганічних речовин, що наводяться в літературі [31]; чисельні значення необхідних з них наведено в табл. 1.

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

Таблиця 1

Стандартні ентальпії утворення $\Delta H^o_{f,298}$ і ентропії ΔS^o_{298} речовин

Речовина	Стан речовини	$\Delta H^o_{f,298}$, кДж/моль	ΔS^o_{298}, Дж/(моль·К)
MnO_2	кристалічний	– 521,5	53,1
Mn_2O_3	кристалічний	– 957,72	110,46
Mn_3O_4	кристалічний	– 1387,6	154,81
MnO	кристалічний	– 385,1	61,5
Mn	кристалічний	0	32,0
C	кристалічний (графіт)	0	5,74
CO	газ	– 110,52	197,54
CO_2	газ	– 393,51	213,67

Методика виведення формул [29, 30] для обчислення значень вільної енергії Гіббса ΔG^0_T в залежності від температури Т полягає в наступному.

Формула для розрахунку значень енергії Гіббса ΔG^0_T будь–якої хімічної реакції в залежності від температури Т знаходиться, виходячи із наслідку закону Гесса [29, 30]:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T \times \Delta S^0, \qquad (7)$$

де ΔH^o, ΔS^o — відповідно ентальпія (Дж/моль) та ентропія (Дж/(моль·К)) аналізованої хімічної системи; їх значення знаходяться за наступними виразами [29, 30]:

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_{прод.} - \sum \Delta H^0_{поч.} = (d \times \Delta H^0_4 + c \times \Delta H^0_3) - (b \times \Delta H^0_2 + a \times \Delta H^0_1), \qquad (8)$$

$$\Delta S^0 = \sum \Delta S^0_{прод.} - \sum \Delta S^0_{поч.} = (d \times \Delta S^0_4 + c \times \Delta S^0_3) - (b \times \Delta S^0_2 + a \times \Delta S^0_1), \qquad (9)$$

де $\sum \Delta H^0_{поч.}$ і $\sum \Delta H^0_{прод.}$ – сума стандартних ентальпій утворення відповідно початкових речовин і продуктів реакції, Дж/моль; $\sum \Delta S^0_{поч.}$ і $\sum \Delta S^0_{прод.}$ – сума стандартних ентропій відповідно початкових речовин та продуктів реакції, Дж/(моль·К); ΔH^0_1, ΔH^0_2, ΔH^0_3, ΔH^0_4 – стандартні ентальпії утворення відповідно початкових речовин і продуктів реакції, Дж/моль (див. табл. 1); ΔS^0_1, ΔS^0_2 і ΔS^0_3, ΔS^0_4 – стандартні ентропії відповідно початкових речовин і продуктів реакції, Дж/(моль·К) (див. табл. 1); *a*, *b*, *c*, *d* – стехіометричні коефіцієнти хімічної реакції.

Формули для розрахунку значень вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 реакцій (1)–(5) залежно від температури Т (у К), що отримані за зазначеною методикою, відповідно мають вигляд:

для реакції (1) – $\Delta G_T^0 = -197710 - 20{,}39 \cdot T$, Дж/моль CO, (I)

для реакції (2) – $\Delta G_T^0 = -185030 + 5{,}63 \cdot T$, Дж/моль CO, (II)

для реакції (3) – $\Delta G_T^0 = -50690 - 45{,}82 \cdot T$, Дж/моль CO, (III)

для реакції (4) – $\Delta G_T^0 = 102110 + 13{,}37 \cdot T$, Дж/моль CO, (IV)

для реакції (5) – $\Delta G_T^0 = 172470 - 175{,}67 \cdot T$, Дж/моль CO_2, (V)

Залежність чисельних значень енергії Гіббса ΔG_T^0 від температури Т (у °С) для хімічних реакцій (1)–(5) за наведеними вище виразами (I)–(V) ілюструє рис. 2.

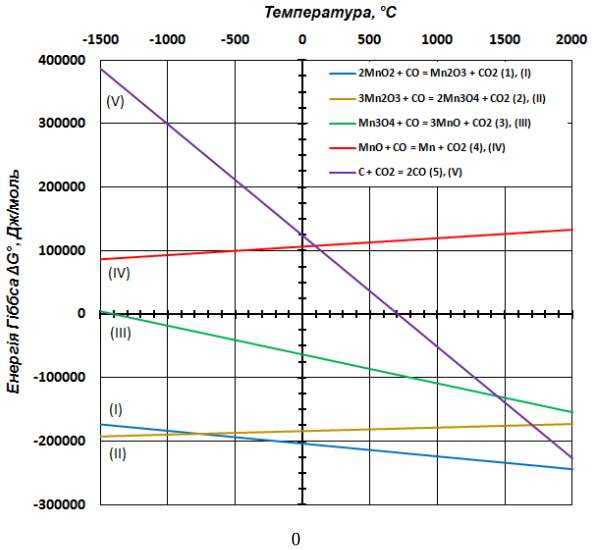

Рисунок 2 – Залежності енергії Гіббса ΔG_T^0 від температури Т для реакцій (1)–(5), що розраховані за формулами (I)–(V) автора

При цьому чисельні значення граничних температур $T_{гр}$ для реакцій (1)–(5) повинні задовольняти умові рівноваги $\Delta G_T^0 = 0$ кожної реакції (1)–(5) як за виразами (I)–(V), так і за рівняннями (1.1), (2.1), (3.1), (4.1)–(4.4), (5.1) і (5.2), а

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

перебіг зазначених хімічних реакцій у прямому напрямку буде можливим лише за умови $\Delta G^0_T < 0$.

Для наочності отриманих результатів всі знайдені за виразами з літератури і за отриманими формулами теоретичні значення граничних температур $T_{гр}$ для реакцій (1)–(5) і діапазону температур їх перебігу $T_{пр}$ занесемо до табл. 2.

Аналіз отриманих результатів. Проаналізуємо графічні залежності, що зображені на рис. 1 та рис. 2, а також дані в табл. 2.

Таблиця 2

Розрахункові (теоретичні) температури $T_{гр}$ і $T_{пр}$ для хімічних реакцій (1)–(5) [1]

Хімічні реакції	Формули розрахунку ΔG^0_T	Розрахункові значення $T_{гр}$ і діапазону $T_{пр}$, °С
$2MnO_2+CO=Mn_2O_3+CO_2+Q_1$(1)	(1.1) (I)	$T_{гр}=432{,}157; T_{пр} < T_{гр}$ $T_{гр}=-9969{,}42; T_{пр} > T_{гр}$
$3Mn_2O_3+CO=2Mn_3O_4+CO_2+Q_2$(2)	(2.1) (II)	$T_{гр}=5454{,}086; T_{пр} < T_{гр}$ $T_{гр}=32592{,}009; T_{пр} < T_{гр}$
$Mn_3O_4+CO=3MnO+CO_2+Q_3$(3)	(3.1) (III)	$T_{гр}=-1094{,}773; T_{пр} > T_{гр}$ $T_{гр}=-1379{,}285; T_{пр} > T_{гр}$
$MnO+CO=Mn+CO_2-Q_4$(4)	(4.1) (4.2) (4.3) (4.4) (IV)	$T_{гр}=-7406{,}556; T_{пр} < T_{гр}$ $T_{гр}=-7670{,}402; T_{пр} < T_{гр}$ $T_{гр}=-7393{,}222; T_{пр} < T_{гр}$ $T_{гр}=67523{,}196; T_{пр} > T_{гр}$ $T_{гр}=-7910{,}248; T_{пр} < T_{гр}$
$C+CO_2=2CO-Q_5$(5)	(5.1) (5.2) (V)	$T_{гр}=696{,}965; T_{пр} > T_{гр}$ $T_{гр}=705{,}468; T_{пр} > T_{гр}$ $T_{гр}=708{,}784; T_{пр} > T_{гр}$

[1] Про термодинамічні умови перебігу реакцій (1)–(5) свідчать знаки “>” і “<” між $T_{пр}$ і $T_{гр}$

Проведений термодинамічний аналіз (див. рис. 1 і табл. 2) хімічних реакцій (1)–(5) за існуючими в літературі рівняннями [3, 10, 23–28] для обчислення їх констант рівноваги та вільної енергії Гіббса показав, що:

– перебіг прямої реакції (1) можливий лише при низьких температурах, а саме: нижче за граничну (рівноважну) температуру 432,157°С, що йде в розріз із твердженнями [5, 9] про відновлення Mn_2O_3 з MnO_2 при 500–550°С°С (див. вище), а значить ставить під сумнів або ці твердження, або правильність формули (1.1);

– пряма реакція (2) можлива при всіх температурах, які є нижчими за граничну температуру 5454,086°С, тобто можлива при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах;

– перебіг прямої реакції (3) можливий при всіх температурах понад граничну температуру –1094,773°С, тобто можливий при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах;

– прямий напрямок реакції (4) можливий або нижче значень певних граничних температур: –7393,222°С чи –7406,556°С, чи –7670,402°С (за одними даними), або вище граничної температури 67523,196°С (за іншими даними), тобто в обох випадках є неможливим при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах, при цьому правильність формули (4.4) викликає деякі сумніви через дещо інший характер її лінії порівняно з лініями формул (4.1)–(4.3);

– пряма реакція (5) можлива тільки при температурах, які за значенням є вище визначених граничних температур: 696,965°С або 705,468°С, тобто можлива при помірних і високих температурах реального процесу у відновлювальних печах.

Термодинамічний аналіз (див. рис. 2 і табл. 2) за отриманими (виведеними) формулами (I)–(V) для розрахунку вільної енергії Гіббса $\mathrm{D}\,G^{0}_{T}$ показав дещо іншу картину:

– перебіг прямої реакції (1) можливий при всіх температурах, значення яких є вищими за граничну температуру –9969,42°С, тобто можливий при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах, що не суперечить твердженням [5, 9] про відновлення Mn_2O_3 з MnO_2 при 500–550°С°С (див. вище);

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

– пряма реакція (2) можлива нижче граничної температури 32592,009°С, тобто можлива при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах;

– перебіг прямої реакція (3) можливий при температурах, що є вищими за граничну температуру –1379,285°С, тобто можливий при всіх температурах реального процесу у відновлювальних печах;

– перебіг реакції (4) у прямому напрямку можливий лише нижче значення граничної температури –7910,248°С, тобто неможливий при всіх температурах реального процесу в відновлювальних печах, що підтверджує висновок про неможливість відновлення металевого марганцю з MnO рахунок газу CO;

– у прямому напрямку реакція (5) можлива лише за температур, що вищі за граничну температуру 708,784°С, тобто можлива при помірних і високих температурах реального процесу у відновлювальних печах.

Висновки

На підставі проведеного термодинамічного аналізу процесів ступінчастого відновлення Mn з його оксидів і газифікації твердого вуглецю були підтверджені і теоретично обґрунтовані положення про можливість перебігу при всіх температурах реального процесу в відновлювальних печах реакцій непрямого відновлення Mn_2O_3 з MnO_2, Mn_3O_4 з Mn_2O_3, MnO з Mn_3O_4 за рахунок газу CO, при помірних і високих температурах реального процесу реакції газифікації твердого вуглецю C, а також про неможливість перебігу реакції непрямого відновлення Mn з MnO за рахунок газу CO при всіх температурах реального процесу в відновлювальних печах; уточнено значення граничної (рівноважної) температури реакції газифікації твердого вуглецю C, яке склало 709°С; це означає, що реакції (1)–(3) непрямого відновлення оксидів марганцю у зонах печі, в яких температура нижча за 709°С (за різними літературними даними ця температура становить 697°С або 706°С) перебігають виключно за рахунок остаточної кількості газу CO у відхідних пічних газах, а у гарячіших зонах печі (тобто вище за 709°С) – також і за рахунок газу CO, що утворюється в результаті перебігу реакції Белла-Будуара.

Зважаючи на суперечливість наявних у літературі і отриманих у роботі даних щодо значення граничної температури реакції відновлення Mn_2O_3 из MnO_2, а також деякої розбіжності значень граничної температури реакції Белла–Будуара, необхідно провести подібний (за допомогою рівнянь з літератури та отриманих) термодинамічний аналіз рівнянь (1)–(5) непрямим методом, більш відомим як метод Еллінгема [32], в основі якого лежить така властивість речовин, як їх хімічна спорідненість до кисню.

ЛІТЕРАТУРА

1. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_ (Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_ Agents
2. https://metalspace.ru/education-career/osnovy-metallurgii/domennaya-pech/394-domennyj-protsess-polucheniya-chuguna.html
3. Металургія чавуну: Підручник для вузів. 3-е изд., перераб. і доп. // Е.Ф.Вегман, Б.Н.Жеребін, А.Н.Похвиснев та ін. / За редакцією Ю.С. Юсфіна. - М.: ІКЦ «Академкнига», 2004. - 774 с.
4. https://metallurgist.pro/vosstanovlenie-v-domennoj-pechi-okislov-margantsa-kremniya-fosfora-i-drugih-elementov
5. https://metal-archive.ru/domennyy-process/2101-vosstanovlenie-kremniya-marganca-fosfora-i-prochih-elementov.html
6. https://studfile.net/preview/3321303/
7. 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. https://doi.org/10.1007/s12540-021-01020-8
8. Larssen T.A., Senk D. & Tangstad M. Reduction of Manganese Ores in CO-CO_2 Atmospheres // Metall Mater Trans B, 52. 2021. – Pp. 363–381. https://doi.org/10.1007/s11663-020-02018-0
9. 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_2 Emissions in Mn-Alloy Production // Proceedings of the 16th International Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI). Trondheim, Norway. 27-29 September. 2021. – Pp. 1–12. http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3930059
10. Шаповалов О. М. Теорія металургійних процесів: Навчально-методичний посібник. - Новотроїцьк : НФ НІТУ «МІСіС», 2015. - 91 с. http://nf.misis.ru/download/mt/Teoriy_metallurgicheskih_processov.pdf
11. https://studfile.net/preview/6214849/page:4/
12. http://okvsk.ru/metallurgiya-chuguna/1763-vosstanovlenie-marganca.html
13. Готліб А.Д. Доменний процес - М.: Металургія, 1966. - 503 с.
14. https://studfile.net/preview/9584850/page:14/
15. https://knowledge.allbest.ru/manufacture/3c0b65635a2bc78b4d53b88421306c27_0.html
16. Борнацький І.І. Теорія металургійних процесів. - Київ-Донецьк: Вища школа, 1978. - 288 с.
17. Щербаков В.П. Основи доменного виробництва - Володимир: Металургія, 1969. - 326 с.
18. Системи технологій промисловості. Частина 1: Конспект лекцій (російською мовою) / Л.В. Камкіна, А.А. Надточій, Р.В. Анкудінов, О.В. Бабенко. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. – 53 с.

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

19. 19. https://helpiks.org/3-94007.html
20. 20. https://studopedia.ru/19_407407_vosstanovlenie-margantsa-kremniya-fosfora-i-drugih-elementov.html
21. 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. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1604523
22. 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. https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconVIII/
23. Попель С.І., Сотников А.І., Бороненков В.М. Теорія металургійних процесів. - М: Металургія, 1986. - 463 с.
24. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Фізична хімія: підручник для хім. спец. вузів. - 6-е изд. - М.: Вища школа, 2006. - 527 с.
25. Жаглов В. С. Технологія виробництва чорних металів і сплавів. Курс лекцій для студентів спеціальності 050709 «Металургія». - Усть-Каменогорськ; ВКДТУ ім. Д. Серікбаєва, 2007. - 117 с.
26. Болотов В. А. Сорбційне очищення сірковмісних газів у процесі придоменної грануляції шлаків : дис. ... канд.техн. наук : 05.16.02. Санкт-Петербург, 2022. - 172 с.
27. Турчанін М. А. Теорія і технологія металургійного виробництва. Ч.1. Теорія металургійних процесів: навчальний посібник до практичних занять і вивчення дисципліни. - Краматорськ: ДДМА, 2008. - 80 с.
28. Теорія металургійних процесів: підручник для вузів / Д.І. Рижонков, П.П. Арсентьєв, В.В. Яковлєв та ін. - М.: Металургія, 1989. - 392 с.
29. Розрахунок термодинамічних величин (ентальпії, ентропії, енергії Гіббса) реакцій відновлення оксидів заліза. URL: http://buzani.ru/zadachi/fizicheskaya-khimiya/1582-reaktsii-vosstanovleniya-oksidov-zheleza-zadachi-14-15
30. http://zadachi–po–khimii.ru/obshaya–himiya/zadachi–k–razdelu–osnovy–termodinamiki.html
31. https://dpva.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/
32. https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf

REFERENCES

1. https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Redox_Chemistry/Oxidizing_and_Reducing_ Agents
2. https://metalspace.ru/education-career/osnovy-metallurgii/domennaya-pech/394-domennyj-protsess-polucheniya-chuguna.html
3. Metallurgy of cast iron: Textbook for universities. 3rd ed., revised. and additional // E.F. Wegman, B.N. Zherebin, A.N. Pokhvisnev, etc. / Edited by Yu.S. Yusfina. – M.: ICC “Akademkniga”, 2004. – 774 p.
4. https://metallurgist.pro/vosstanovlenie-v-domennoj-pechi-okislov-margantsa-kremniya-fosfora-i-drugih-elementov
5. https://metal-archive.ru/domennyy-process/2101-vosstanovlenie-kremniya-marganca-fosfora-i-prochih-elementov.html
6. https://studfile.net/preview/3321303/
7. 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. https://doi.org/10.1007/s12540-021-01020-8

8. Larssen T.A., Senk D. & Tangstad M. Reduction of Manganese Ores in CO-CO_2 Atmospheres // Metall Mater Trans B, 52. 2021. – Pp. 363–381. https://doi.org/10.1007/s11663-020-02018-0
9. 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_2 Emissions in Mn-Alloy Production // Proceedings of the 16th International Ferro-Alloys Congress (INFACON XVI). Trondheim, Norway. 27-29 September. 2021. – Pp. 1–12. http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3930059
10. Shapovalov A. N. Theory of metallurgical processes: Educational manual. – Novotroitsk: NF NUST “MISiS”, 2015. – 91 p.
11. https://studfile.net/preview/6214849/page:4/
12. http://okvsk.ru/metallurgiya-chuguna/1763-vosstanovlenie-marganca.html
13. Gottlieb A.D. Blast furnace process. – M.: Metallurgy, 1966. – 503 p.
14. https://studfile.net/preview/9584850/page:14/
15. https://knowledge.allbest.ru/manufacture/3c0b65635a2bc78b4d53b88421306c27_0.html
16. Bornatsky I.I. Theory of metallurgical processes. – Kyiv-Donetsk: Vishcha School, 1978. – 288 p.
17. Shcherbakov V.P. Fundamentals of blast furnace production.– Vladimir: Metallurgy,1969.– 326 p.
18. Industrial technology systems. Part 1: Lecture notes (Russian language) / L.V. Kamkina, A.A. Nadtochiy, R.V. Ankudinov, O.V. Babenko. – Dnipropetrovsk: NMetAU, 2014. – 53 p.
19. https://helpiks.org/3-94007.html
20. https://studopedia.ru/19_407407_vosstanovlenie-margantsa-kremniya-fosfora-i-drugih-elementov.html
21. 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. https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1604523
22. 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. https://www.pyrometallurgy.co.za/InfaconVIII/
23. Popel S.I., Sotnikov A.I., Boronenkov V.N. Theory of metallurgical processes. – M: Metallurgy, 1986. – 463 p.
24. Stromberg A. G., Semchenko D. P. Physical chemistry: a textbook for chemistry. specialist. universities – 6th ed. – M.: Higher School, 2006. – 527 p.
25. Zhaglov V. S. Technology of production of ferrous metals and alloys. Course of lectures for students of specialty 050709 “Metallurgy”. – Ust-Kamenogorsk; EKSTU named after. D. Serikbaeva, 2007. – 117 p.
26. Bolotov V. A. Sorption purification of hydrogen sulfide-containing gases in the process of blast furnace granulation of slags: dis. ... Ph.D. Sciences: 05.16.02. St. Petersburg, 2022. – 172 p.
27. Turchanin M. A. Theory and technology of metallurgical production. Part 1. Theory of metallurgical processes: textbook. allowance to practical exercises and study of the discipline. – Kramatorsk: DSMA, 2008. – 80 p.
28. Theory of metallurgical processes: a textbook for universities / D.I. Ryzhonkov, P.P. Arsentiev, V.V. Yakovlev, etc. - M.: Metallurgy, 1989. – 392 p.
29. 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

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457

30. http://zadachi–po–khimii.ru/obshaya–himiya/zadachi–k–razdelu–osnovy–termodinamiki.html
31. https://dpva.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/
32. https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf

Received 09.02.2024.
Accepted 03.03.2024.

UDC 669.173 + 544–971

S.P. Panteikov, Ya.I.Bondarenko, A.A. Romanenko, I.I. Uzunov

ANALYSIS OF THE PROCESSES OF MANGANESE STEP RESTORATIONFROM ITS DIOXIDE BY CO GAS AND GASIFICATION OF SOLID CARBONFROM THE POSITION OF THERMODYNAMICS

The article presents the results of a thermodynamic assessment of chemical reactions of the manganese stepwise reduction from its dioxide with the reducing gas CO, as well as chemical reaction of solid carbon gasification. The purpose of the work is to determine the conditions for the occurrence of each chemical reaction and the values of their boundary (equilibrium) temperatures using expressions from literary sources and the resulting formulas for calculating the Gibbs free energy depending on temperature. Based on the thermodynamic analysis carried out, confirmed and theoretically justified the provisions on the possibility of indirect reduction reactions of Mn_2O_3 from MnO_2, Mn_3O_4 from MnO_2 at all temperatures of the real process in reduction furnaces by CO gas, gasification reaction of solid carbon at moderate and at high temperatures of the real process in reduction furnaces, as well as the impossibility of the indirect reduction reaction of Mn from MnO by CO gas at all temperatures of the actual process in reduction furnaces; the value of the boundary (equilibrium) reaction temperature of the gasification reaction of solid carbon was specified, which, according to the author, was 709°C; this means that the reactions of indirect stepwise reduction of MnO from MnO_2 in furnace zones in which the temperature is below 709°C (according to various literature data, this temperature is 697°C or 706°C) proceed exclusively due to the residual amount of CO gas in the exhaust gases of the furnace, in hotter zones of the furnace (i.e. above 709°C) – also and due to CO gas formed by the Bell-Boudoir reaction. Considering the inconsistency of the data available in the literature and obtained in the work on

the value of the boundary temperature of the reduction reaction of Mn_2O_3 from MnO_2, as well as some discrepancy in the values of the boundary temperature of the Bell-Boudoir reaction, it is necessary to carry out a similar (using equations from the literature and obtained during the work) thermodynamic analysis of chemical reactions of the stepwise reduction of manganese from its dioxide with the reducing gas CO, as well as gasification of solid carbon by the indirect method, better known as the Ellingham method.

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

Пантейков Сергій Петрович, канд. техн. наук, доцент кафедри металургії ім. професора В.І. Логінова, Дніпровський державний технічний університет, м.Кам’янське.

Бондаренко Ярослав Ігоревич, аспірант кафедри металургії ім. професора В.І. Логінова, Дніпровський державний технічний університет, м.Кам’янське.

Романенко Андрій Анатолійович, аспірант кафедри металургії ім. професора В.І. Логінова, Дніпровський державний технічний університет, м.Кам’янське.

Узунов Іван Іванович, магістрант кафедри металургії ім. професора В.І. Логінова, Дніпровський державний технічний університет, м.Кам’янське.

Panteikov Serhii Petrovych, Ph.D., associate professor of the Department of Metallurgy named after professor V.I. Loginov, Dniprovsky State Technical University, Kamianske sity.

Bondarenko Yaroslav Igorevych, graduate student of the Department of Metallurgy named after professor V.I. Loginov, Dniprovsky State Technical University, Kamianske sity.

Romanenko Andriy Anatoliyovych, graduate student of the Department of Metallurgy named after professor V.I. Loginov, Dniprovsky State Technical University, Kamianske sity.

Uzunov Ivan Ivanovych, master's student of the Department of Metallurgy named after professor V.I. Loginov, Dniprovsky State Technical University, Kamianske sity.

ISSN-print 1991-7848
ISSN-online 2707-9457