

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ УМОВ ПЕРЕБІГУ ПРОЦЕСІВ НАВУГЛЕЦЮВАННЯ ЗАЛІЗА ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ ПРИ ВІДНОВЛЕННІ З ВЮСТИТУ

Пантейков С.П.	канд. техн. наук, доцент, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0385-7603 , e-mail: ser_pant_in@ukr.net ;
Романенко А.А.	аспірант, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID: https://orcid.org/0009-0001-0188-1693 , e-mail: romandnepr@i.ua ;
Бондаренко Я.І.	аспірант, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID: https://orcid.org/0009-0007-3165-7020 , e-mail: torironi@gmail.com ;
Лопушин О.М.	магістрант, Дніпровський державний технічний університет, м. Кам'янське, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-1805-3921 , e-mail: olegnl@atlanticeyser.com.ua

Стаття присвячена дослідженню процесів навуглицювання заліза при відновленні з вюститу. У роботі проаналізовано сучасні наукові підходи до пояснення механізму навуглицювання заліза при його відновленні з вюститу твердим вуглецем. Показано, що в науковій літературі та на інтернет-ресурсах існують різні трактування цього процесу: як послідовності двох реакцій (відновлення Fe з FeO і подальшого утворення Fe₃C з відновленого Fe) або як єдиного процесу безпосереднього утворення карбиду заліза з вюститу. Окремі групи дослідників пов'язують навуглицювання заліза з дією газу CO, твердого вуглецю або їх спільною участю. На підставі результатів попередніх власних термодинамічних досліджень доведено неможливість перебігу реакцій (як окремих, так і спільної) відновлення заліза з вюститу та його навуглицювання газом CO за температур реальних металургійних процесів. Метою роботи є термодинамічний аналіз умов перебігу процесів навуглицювання заліза при відновленні його з вюститу твердим вуглецем як за окремими, так і за спільною хімічними реакціями, що їх описують, та з урахуванням всіх можливих комбінацій агрегатних станів речовин у реакціях. Методика дослідження базується на розрахунку температурної залежності зміни вільної енергії Гіббса для можливих варіантів зазначених реакцій із використанням виведених рівнянь на основі стандартних значень ентальпій і ентропій речовин, а також їх ентальпій і ентропій плавлення. У результаті проведеного термодинамічного аналізу встановлено, що жоден із варіантів окремих реакцій відновлення заліза з вюститу та подальшого навуглицювання утвореного заліза не може реалізуватися в реальних умовах роботи відновних печей. Доведено, що процеси відновлення та навуглицювання заліза не є послідовними стадіями, а відбуваються одночасно як єдиний процес утворення карбиду заліза з вюститу. Показано, що термодинамічно та фізико-хімічно можливим є лише варіант реакції безпосереднього утворення Fe₃C з вюститу за участю твердого вуглецю при температурах, що перевищують температуру плавлення FeO. Отримані результати уточнюють механізм відновлення заліза з гематиту при використанні твердого вуглецю та термодинамічно обґрунтовують, що кінцевим продуктом такого процесу є лише високотемпературне залізо – чавун. Правильне уявлення про зазначений процес дозволить створити його науково обґрунтовану фізико-хімічну модель, яка може бути використана для подальших досліджень і розробки інноваційних технологій прямого отримання сталі із залізорудної сировини з перспективами значного підвищення ефективності та енергозбереження сучасного сталеплавильного виробництва.

Ключові слова: відновлення; навуглицювання; хімічна реакція; термодинамічний аналіз; твердий вуглець; вюстит; карбід заліза; вільна енергія Гіббса; гранична температура; ентальпія; ентропія; чавун.

Постановка проблеми

Відновлення заліза з його оксидів, які входять до складу різних залізорудних матеріалів, здійснюється поетапно. Кожна стадія цього відновного процесу передбачає поступове відбирання кисню: спочатку – у початкового (найвищого) оксиду заліза, а потім – у всіх наступних (нижчих) оксидів, кожен з яких утворюється в результаті відщеплення кисню від попереднього (більш вищого) оксиду заліза.

Таким чином, процес відновлення заліза відбувається послідовно через утворення його проміжних оксидів за наступними двома схемами [1]:

- нижче 570 °C: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe; (А)
- вище 570 °C: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe (Б)

У металургії залізо з оксидів рудних матеріалів отримується за високотемпературною схемою (Б).

Водночас з цим відомо, що при використанні твердого вуглецю як відновника разом із газоподібним СО (який утворюється в хімічних реакціях з твердим вуглецем) отримане залізо завжди містить високий вміст вуглецю, тобто воно відновлюється виключно до стану чавуну (карбиду заліза Fe₃C) [2].

Процес навуглицювання заліза у реальних агрегатах, які застосовують вугілля як відновник, неминучий, що унеможлиблює отримання чистого (безвуглецевого) або маловуглецевого заліза як кінцевого продукту. Саме тому сучасні агрегати прямого відновлення заліза не мають змоги виробляти сталь безпосередньо із залізорудних матеріалів.

Наукові уявлення щодо процесу науглецювання заліза при відновленні його із залізородної сировини твердим вуглецем (коксом, вугіллям) висвітлені в численних літературних джерелах і навчальних матеріалах. У більшості випадків цей процес розглядається як складний гетерогенний фізико-хімічний процес, що відбувається внаслідок взаємодії речовин у різних агрегатних станах у ході низки хімічних реакцій. Водночас існуючі наукові підходи по-різному пояснюють механізм науглецювання заліза при його відновленні з вюстититу, що формує неоднозначні, а інколи й помилкові уявлення про сутність цього процесу, зокрема серед здобувачів освіти під час їх навчання.

Частина дослідників розглядає отримання науглецьованого заліза як послідовність окремих стадій – відновлення з вюстититу заліза та подальшого утворення карбіду заліза (Fe_3C), аналізуючи їх як самостійні процеси: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ і $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

Інші наукові підходи трактують відновлення і науглецювання заліза як єдиний процес утворення карбіду заліза безпосередньо з вюстититу: $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$.

Усі зазначені процеси розглядаються за участю газу CO [3], твердого вуглецю C [4, 5] або за їх спільної дії [6]. Крім того, у деяких роботах механізм процесу науглецювання заліза пояснюється взаємодією вюстититу з сажистим вуглецем, який утворюється внаслідок диспропорціонування монооксиду вуглецю (CO) за реакцією Будуара; при цьому зазначений процес зводиться до взаємодії вюстититу з газом CO .

Таким чином, наявність різних і частково суперечливих наукових підходів до пояснення механізму науглецювання заліза при відновленні його з вюстититу свідчить про недостатню обґрунтованість існуючих уявлень про умови перебігу відповідних хімічних реакцій.

Водночас результати власного термодинамічного аналізу окремих хімічних реакцій відновлення заліза з вюстититу [7, 8] та науглецювання відновленого заліза [9, 10] газом CO свідчать про те, що за температур реальних процесів у відновних печах окремо ці реакції не є термодинамічно можливими. Подібні висновки щодо термодинамічної неможливості перебігу спільного процесу відновлення з вюстититу науглецьованого заліза газом CO , який у ряді джерел [2, 11–18] вважається основним механізмом формування карбіду заліза, були також зроблені при власному термодинамічному аналізі цього процесу [9, 10].

З огляду на це особливо актуальним є проведення комплексного термодинамічного аналізу процесу науглецювання заліза при відновленні його з вюстититу твердим вуглецем, спрямованого на уточнення механізму цього процесу та встановлення умов його перебігу в реальних відновних агрегатах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Термодинамічні дослідження процесу науглецювання заліза у ході відновлення його з вюстититу

твердим вуглецем становлять значну наукову цінність, оскільки дозволяють отримати чітке уявлення про механізм цього процесу. Таке дослідження може стати підґрунтям для створення інноваційних промислових технологій виробництва рідкої сталі безпосередньо із залізородної сировини, минаючи проміжну стадію виплавки чавуну, як це робилося у давнину в різних типах сиродутних горнів. До теперішнього часу одностадійну технологію виробництва рідкої сталі реалізувати у відновних печах не вдалося.

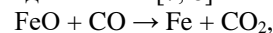
Як зазначалося вище, існуючі наукові підходи демонструють певні відмінності в уявленнях щодо науглецювання заліза під час його відновлення.

Окремі наукові концепції відзначають, що процес науглецювання вже відновленого заліза відбувається одночасно як за рахунок газу CO , так і під впливом твердого вуглецю C [2, 6, 19–25], при цьому вважаючи основною як газову [22], так і вуглецеву [24] карбюризацію відновлюваного заліза.

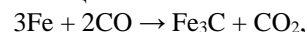
А.Д. Готліб (Доменний процес, 1966, с. 172–174), наводячи схему отримання карбіду заліза, стояв на позиції науглецювання відновленого заліза за рахунок газу CO (з якого утворювався сажистий вуглець, див. нижче). Однак поряд із цим він зазначав, що утворення Fe_3C можливе також науглецюванням відновленого заліза за рахунок твердого вуглецю; вважаючи його основним карбюризатором.

Деякі наукові підходи трактують процес отримання заліза з вюстититу з науглецюванням металу дією газу CO , не надаючи при цьому жодних пояснень [3, 26]. Так у роботі [26] зазначається, що цементит утворюється із залізної руди в результаті реакції оксидів заліза з перенасиченими вуглецем газами на основі CH_4 або CO . І.І. Борнацький (Теорія металургійних процесів, 1978, с. 128, 129), Д.І. Рижонков із співробітниками (Теорія металургійних процесів, 1989, с. 126, 127), С.Й. Попель із співробітниками (Теорія металургійних процесів, 1986, с. 77, 78) вважали, що науглецювання заліза при відновленні його з вюстититу відбувалося виключно за рахунок CO .

Однак результати проведеного власного термодинамічного аналізу окремих реакцій відновлення заліза з вюстититу газоподібним CO [7, 8]:

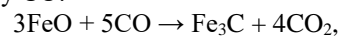


та науглецювання цього заліза газом CO [9, 10]:



показали, що при температурах, які відповідають реальному процесу у відновних печах, ці реакції не є термодинамічно можливими.

Крім того, власні термодинамічні дослідження [9, 10] показали, що при температурах, які відповідають реальному процесу у відновних печах, об'єднаний процес відновлення з вюстититу науглецьованого заліза під впливом газу CO :



також не є термодинамічно можливим.

Отже, за рахунок газу CO процеси відновлення з вюстити заліза та його науглецювання не можуть відбуватися за жодною з цих трьох хімічних реакцій.

Інша частина наукових концепцій інтерпретує процес науглецювання відновленого заліза за рахунок дифузії сажистого вуглецю $C_{саж}$, утвореного внаслідок дисмутації монооксиду вуглецю (А.Д. Готліб, див. вище), молекули якого адсорбуються на поверхні заліза, за реакцією:

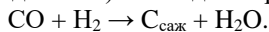


фактично зводячи процес до науглецювання заліза газоподібним CO [27–38].

Крім того, в науковій літературі наведені положення, які стверджують, що науглецювання вже відновленого заліза відбувається тільки твердим вуглецем [4, 5, 39–43]. При цьому, щоб гарантовано отримувати чавун із 2,0–4,0% C, надлишковий вміст вуглецю після повного відновлення заліза має регулюватися в діапазоні 2,5–4,5% [44].

Однак треба пам'ятати, що дисмутація монооксиду вуглецю за реакцією Будуара і утворення сажистого вуглецю $C_{саж}$ з газу CO термодинамічно може відбуватися лише за низьких температур: відповідно до власних термодинамічних розрахунків [7, 8] – виключно до граничної температури $T_{гр} = 709^\circ\text{C}$. За аналізом [7, 8] даних інших дослідників $T_{гр}$ знаходиться в інтервалі $557\text{--}750^\circ\text{C}$, за даними з інтернету [45] – $T_{гр} \approx 577^\circ\text{C}$. S. Geng із співробітниками [27] дає найвище значення граничної температури $T_{гр} = 761^\circ\text{C}$, до якого може утворюватися $C_{саж}$.

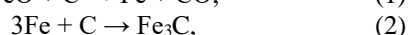
Ймовірно, що $C_{саж}$ утворюється із CO за високих температур лише у процесах прямого відновлення заліза метаном [26] або синтез-газом [30, 36–38] (у цій роботі не розглядаються) внаслідок перебігу реакції:



Тобто утворення сажистого вуглецю $C_{саж}$ за високих температур при відновних процесах на вугіллі (доменному, сиродутному тощо) є неможливим. Тому в них $C_{саж}$ не може брати участі при науглецюванні відновленого заліза. У зв'язку з цим спростовуються численні твердження про можливість науглецювання заліза сажистим вуглецем $C_{саж}$, що нібито утворюється внаслідок хімічної реакції авторедукції газу CO (див. вище) у вугільних відновних печах.

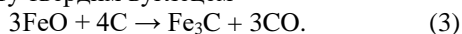
Отже, з високою ймовірністю можна вважати, що процес науглецювання заліза при його відновленні з вюстити відбувається виключно за рахунок твердого вуглецю. При цьому перебіг процесу можна описати такими варіантами:

– або двома реакціями відновлення заліза з вюстити і його науглецювання твердим вуглецем:



що відбуваються послідовно,

– або їх спільною реакцією відновлення карбиду заліза з вюстити твердим вуглецем



Таким чином, процес науглецювання заліза при його прямому відновленні твердим вуглецем C теоретично може відбуватися за наступними схемами:

– двостадійною: $FeO \rightarrow Fe \rightarrow Fe_3C$, тобто за послідовними реакціями (1) і (2), що є доповненням ступінчастої схеми (Б) відновлення заліза при застосуванні твердого вуглецю;

– одностадійною: $FeO \rightarrow Fe_3C$, тобто за реакцією (3), що є зміною ступінчастої схеми (Б) відновлення заліза при використанні твердого вуглецю.

При цьому реагенти і продукти реакцій можуть знаходитися у будь-яких агрегатних станах.

Тому, для з'ясування можливості перебігу різних варіантів хімічних реакцій (1)–(3) за реальних температур робочого простору відновних печей, необхідно провести їх комплексний термодинамічний аналіз. Це дозволить визначити діапазони температур перебігу $T_{пр}$ для кожної з можливих реакцій.

Мета статті

Мета роботи – термодинамічний аналіз варіантів хімічних реакцій (1)–(3) відновлення з вюстити та науглецювання заліза твердим вуглецем з метою з'ясування умов їх перебігу. Дослідження охоплюють всі можливі комбінації агрегатних станів FeO (вюстити), відновленого Fe (чистого заліза) та утвореного з нього Fe_3C (чавуну), дозволяючи визначити ймовірність перебігу всіх варіантів кожної з реакцій (1)–(3). У випадку термодинамічної можливості перебігу певної реакції з'ясується діапазон температур, при яких цей процес може відбуватися на практиці (термодинамічний аналіз твердофазної реакції (1) був виконаний у роботах [46, 47] при вивченні процесу відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем).

Матеріали та методи

Об'єкт дослідження – металургійний процес ступінчастого відновлення заліза з гематиту у відновних печах твердим вуглецем.

Предмет дослідження – процес науглецювання заліза при його відновленні з вюстити твердим вуглецем.

Дослідження передбачали розрахунок граничних температур $T_{гр}$ для визначення діапазону значень теоретичних температур, у якому перебіг реакцій науглецювання відновленого заліза твердим вуглецем є термодинамічно можливим. З метою визначення $T_{гр}$ були виведені та використані вирази для розрахунку залежних від температури T (у K) значень вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу) ΔG_T^0 для варіантів реакцій (1)–(3) відновлення з вюстити та науглецювання заліза твердим вуглецем C з урахуванням усіх можливих комбінацій агрегатних станів речовин, що беруть участь у цих реакціях. Для проведення обчислень та обробки результатів

розрахунків використовувалася комп'ютерна програма MS Excel 2013.

Виведення розрахункових формул для визначення енергії Гіббса ΔG_T^0 здійснювалося за наведеною в джерелах [48, 49] методикою при використанні стандартних значень ентальпій утворення необхідних речовин $\Delta H_{f,298}^0$ та їх ентропій ΔS_{298}^0 , а також ентальпій $\Delta H_{пл}^0$ та ентропій $\Delta S_{пл}^0$ плавлення [50]. Значення тих із них, що беруть участь у процесах відновлення та навуглецювання заліза твердим вуглецем С, наведені в табл. 1 і табл. 2.

Таблиця 1

Стандартні значення ентальпії $\Delta H_{f,298}^0$ та ентропії ΔS_{298}^0 для твердих речовин і газів

Речовина	Стан	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Fe	кристалічний	0	27,15
FeO	кристалічний	- 264,8	60,8
Fe ₃ C	кристалічний	25	105,1
C	кристалічний (графіт)	0	5,74
O ₂	газ	0	205,04
CO	газ	- 110,52	197,54

Таблиця 2

Значення ентальпії плавлення $\Delta H_{пл}^0$ та ентропії плавлення $\Delta S_{пл}^0$ для рідких речовин

Речовина	Стан	$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}^0$, Дж/(моль·К)
Fe	рідкий	13,8	7,6
FeO	рідкий	30,8	18,7
Fe ₃ C	рідкий	17	11,5

Методика виведення розрахункових формул для обчислення ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG_T^0 полягала у наступному [48, 49].

Відомо [51], що будь-який хімічний процес характеризується ентальпійним (ΔH^0) та ентропійним ($T \cdot \Delta S^0$) факторами, які протилежні один одному, однак діють одночасно. У процесах, що відбуваються за певних температур та при постійному тиску, підсумковий ефект цих факторів визначає зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG_T^0 для кожної реакції.

Виходячи з наслідків закону Гесса, значення вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 для будь-якої хімічної реакції змінюється залежно від температури Т (у К) і визначається за такою формулою [48, 49]:

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

де ΔH^0 та ΔS^0 – ентальпія (Дж/моль) та ентропія (Дж/(моль·К)) аналізованої хімічної реакції відповідно; знаходяться за наступними виразами [48, 49]:

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

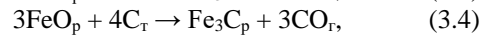
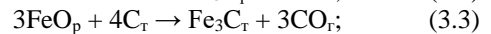
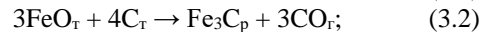
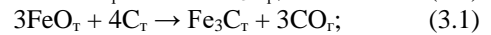
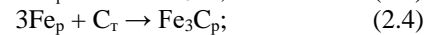
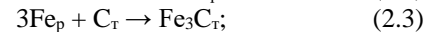
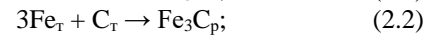
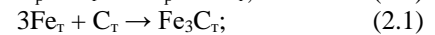
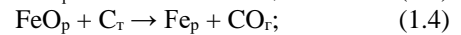
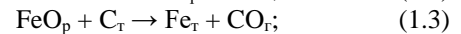
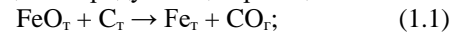
$$\Delta S^0 = \sum S_{\text{прод.}}^0 - \sum S_{\text{поч.}}^0 = d \cdot \Delta S_4^0 + c \cdot \Delta S_3^0 - b \cdot \Delta S_2^0 - a \cdot \Delta S_1^0, \quad (6)$$

де $\Delta H_1^0, \Delta H_2^0$ і $\Delta H_3^0, \Delta H_4^0$ та $\Delta S_1^0, \Delta S_2^0$ і $\Delta S_3^0, \Delta S_4^0$ – стандартні ентальпії утворення реагентів (початкових речовин) і продуктів реакції відповідно, Дж/моль, та їх ентропії, Дж/(моль·К), див. табл. 1; $\sum H_{\text{поч.}}^0$ і $\sum H_{\text{прод.}}^0$ та $\sum S_{\text{поч.}}^0$ і $\sum S_{\text{прод.}}^0$ – суми стандартних ентальпій утворення для реагентів і продуктів реакції відповідно, Дж/моль, та їх ентропій, Дж/(моль·К); a, b, c, d – стехіометричні числа для певної хімічної реакції (параметри ΔH_4^0 і ΔS_4^0 з коефіцієнтом d будуть відсутні у виразах (5) і (6) для реакції (3)).

При розрахунку ентальпій утворення реагентів і продуктів реакції у рідкому стані та їх ентропій враховувалися значення ентальпій $\Delta H_{пл}^0$ та ентропій $\Delta S_{пл}^0$ плавлення цих речовин (див. табл. 2).

Виклад основного матеріалу

Проаналізовано можливість перебігу різних варіантів хімічних реакцій (1)–(3), що передбачають всі можливі поєднання агрегатних станів (індекси їх позначення: т – твердий, р – рідкий, г – газоподібний) реагентів та кінцевих продуктів цих реакцій:



Для цього були виведені формули, що дозволяють розрахувати значення вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 для хімічних реакцій (1.1)–(1.4), (2.1)–(2.4) і (3.1)–(3.4) як функцію температури Т (у К).

Для хімічної реакції (1.1) отримана формула має вигляд [52, 53]:

$$\Delta G_T^0(1.1) = 154280 - 158,15 \cdot T, \text{ Дж/моль CO (I.I)}$$

Для хімічних реакцій (1.2)–(1.4) отримані формули мають вигляд [54]:

$$\Delta G_T^0(1.2) = 168080 - 165,75 \cdot T, \text{ Дж/моль CO; (I.II)}$$

$$\Delta G_T^0(1.3) = 123480 - 139,45 \cdot T, \text{ Дж/моль CO; (I.III)}$$

$$\Delta G_T^0(1.4) = 137280 - 147,05 \cdot T, \text{ Дж/моль CO (I.IV)}$$

Для хімічних реакцій (2.1)–(2.4) отримані формули мають вигляд [55]:

$$\Delta G_T^0(2.1) = 25000 - 17,91 \cdot T, \text{ Дж/моль; (II.I)}$$

$$\Delta G_T^0(2.2) = 42000 - 29,41 \cdot T, \text{ Дж/моль; (II.II)}$$

$$\Delta G_T^0(2.3) = -16400 + 4,89 \cdot T, \text{ Дж/моль; (II.III)}$$

$$\Delta G_T^0(2.4) = 600 - 6,61 \cdot T, \text{ Дж/моль (II.IV)}$$

Для хімічних реакцій (3.1)–(3.4) отримані формули мають вигляд [56]:

$$\Delta G_T^0(3.1) = 487840 - 492,36 \cdot T, \text{ Дж/моль; (III.I)}$$

$$\Delta G_T^0(3.2) = 504840 - 503,86 \cdot T, \text{ Дж/моль; (III.II)}$$

$$\Delta G_T^0(3.3) = 395440 - 436,26 \cdot T, \text{ Дж/моль; (III.III)}$$

$$\Delta G_T^0(3.4) = 412440 - 447,76 \cdot T, \text{ Дж/моль (III.IV)}$$

При цьому для кожної з хімічних реакцій (1.1)–(1.4), (2.1)–(2.4) і (3.1)–(3.4) гранична температура $T_{гр}$ обчислювалася за такою формулою:

$$t = \Delta H^0 / \Delta S^0 - 273, \text{ } ^\circ\text{C},$$

використовуючи значення ΔH^0 і ΔS^0 з отриманих формул (I.I)–(I.IV), (II.I)–(II.IV) і (III.I)–(III.IV), тобто за досягнення умови хімічної рівноваги $\Delta G_T^0 = 0$ відповідно для кожної із зазначених реакцій.

Аналіз можливості перебігу варіантів хімічних реакцій (1)–(3), що описані реакціями (1.1)–(1.4), (2.1)–(2.4) і (3.1)–(3.4), здійснено за виведеними формулами (I.I)–(I.IV), (II.I)–(II.IV) і (III.I)–(III.IV) та з урахуванням температур плавлення $t_{пл}$ речовин, що беруть участь у відповідних реакціях:

– Fe (безвуглецеве залізо): згідно з діаграмою стану системи «залізо–вуглець», для безвуглецевого (чистого) заліза температура плавлення $t_{пл}^{Fe} = 1539^\circ\text{C}$ [57], хоча в деяких інших джерелах наводяться значення в діапазоні 1535–1539 $^\circ\text{C}$;

– FeO (вюстит): для чистого FeO (без домішок CaO та SiO₂) $t_{пл}^{FeO} = 1377^\circ\text{C}$ [58], хоча в деяких джерелах наводиться діапазон 1360–1425 $^\circ\text{C}$. Водночас FeO, завдяки можливості утворення легкоплавкої евтектики «вюстит+фаяліт», може перебувати у рідкому стані. Згідно з діаграмою системи «вюстит–кремнезем» [59, 60], мінімальна температура плавлення цієї евтектики $t_{пл}^{евт} = 1177^\circ\text{C}$ (за джерелами [61–64] знаходиться у межах 1173–1188 $^\circ\text{C}$). Таким чином, у певних випадках $t_{пл}^{FeO} = t_{пл}^{евт}$;

– Fe₃C (карбід заліза): для чавуну з вмістом 4% C температура плавлення $t_{пл}^{Fe_3C} = 1150^\circ\text{C}$ [65].

Високі температури робочого простору сучасної доменної печі сягають 1900–2200 $^\circ\text{C}$. Це забезпечує відновлення заліза з ефективністю 99,0–99,8% (доменний шлак містить <1% FeO) із будь-яких залізрудних матеріалів, навіть якщо їх температури плавлення високі. Така універсальність доменної печі вводить в оману та призводить до помилкових висновків при аналізі результатів термодинамічної оцінки процесу відновлення в ній заліза. Тому для більш коректної інтерпретації отриманих даних за реальні умови відновного процесу значення температури у робочому просторі сиродутного горна (нім. *Reinofen*) приймаємо 1200 $^\circ\text{C}$ [66] замість температур робочого простору доменної печі.

За допомогою виведених виразів (I.I)–(I.IV) були проаналізовані умови перебігу всіх можливих варіантів (1.1)–(1.4) хімічної реакції (1) відновлення заліза з вюститу за рахунок твердого вуглецю:

– реакція (1.1), згідно з виразом (I.I), є термодинамічно можливою понад граничну температуру $T_{гр} = 703^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, до 1177 $^\circ\text{C}$ (до якої FeO може перебувати у твердому стані), однак вона є ендотермічною і у

твердій фазі реагентів *на практиці відбуватися не може*, адже твердофазні реакції зазвичай повинні бути екзотермічними [67] для порушення стабільності кристалічних ґраток, що досягається при нагріванні;

– реакція (1.2), згідно з виразом (I.II), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 741^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, до 1177 $^\circ\text{C}$, однак вона *не має фізико-хімічного змісту*, бо в цьому інтервалі температур Fe ($t_{пл}^{Fe} = 1539^\circ\text{C}$) у рідкому стані перебувати не може; до того ж, подібно до реакції (1.1), вона є ендотермічною, тому не може перебігати, якщо її реагенти знаходяться у твердій фазі;

– реакція (1.3), згідно з виразом (I.III), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 613^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, теоретично вона могла б перебігати в інтервалі 1177–1539 $^\circ\text{C}$, однак *на практиці відбуватися не може*, бо в реальних умовах залізо, що відновлене у будь-якій печі за надлишку вуглецю, є високовуглецевим, тобто знаходиться у стані чавуну (Fe₃C) [2], а не чистого заліза (Fe); при цьому за стехіометричного співвідношення FeO:C або при нестачі твердого вуглецю процес відновлення Fe на практиці взагалі не відбувається;

– реакція (1.4), згідно з виразом (I.IV), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 661^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, теоретично вона могла б перебігати вище 1539 $^\circ\text{C}$, проте подібно до реакції (1.3), *на практиці відбуватися не може* через незмогу отримати чисте залізо (Fe) в будь-якій відновній печі, де завжди утворюється чавун (карбід заліза Fe₃C), а у сиродутному горні це додатково зумовлено низькою температурою робочого простору.

Таким чином, жоден із варіантів (1.1)–(1.4) реакції (1) відновлення заліза з вюститу твердим вуглецем не відбувається в реальних умовах відновної печі, хоча термодинамічно вони можливі при температурах, що перевищують їх $T_{гр}$.

Також були проаналізовані умови перебігу всіх можливих варіантів (2.1)–(2.4) хімічної реакції (2) науглецювання відновленого заліза твердим вуглецем за виведеними формулами (II.I)–(II.IV):

– реакція (2.1), згідно з виразом (II.I), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 1123^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, до 1150 $^\circ\text{C}$ (до цього значення Fe₃C знаходиться у твердому стані), однак у твердому стані реагуючих речовин вона *не може відбуватися на практиці*, оскільки твердофазні реакції повинні бути екзотермічними [67], а реакція (2.1) є ендотермічною;

– реакція (2.2), згідно з виразом (II.II), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 1155^\circ\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$ (при цьому Fe₃C перебуває у рідкому стані), до 1539 $^\circ\text{C}$ (до цього значення Fe перебуває у твердому стані), однак, подібно до реакції (2.1), вона є ендотермічною, тому у твердому стані реагуючих речовин *не може відбуватися на практиці*;

– реакція (2.3), згідно з виразом (II.Ш), є термодинамічно можливою до $T_{гр} = 3081^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, однак вона не має фізико-хімічного змісту, оскільки вище 1539°C (коли залізо перебуває у рідкому стані) Fe_3C (чавун) не може залишатися у твердому стані (його температура плавлення становить 1150°C), а у сиродутному горні залізо взагалі не може перебувати у рідкому стані через низьку (меншу за 1539°C) температуру робочого простору печі;

– реакція (2.4), згідно з виразом (II.IV), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = -182^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, теоретично вона могла б перебігати вище 1539°C , однак, як і реакція (2.3), вона не може відбуватися на практиці через неможливість перебування заліза у рідкому стані за низьких температур ($1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$) робочого простору сиродутного горна.

Крім того, чисте залізо не може відновлюватися за варіантами (1.1)–(1.4) реакції (1) в умовах реального процесу у відновній печі за надлишку твердого вуглецю (див. вище).

Отже, всі варіанти (2.1)–(2.4) реакції (2) втрачають фізико-хімічний зміст, оскільки відновлене безвуглецеве залізо, що піддається навуглецюванню, у реальному агрегаті буде відсутнє. Тобто реакції (2.1)–(2.4), як і реакції (1.1)–(1.4), не можуть відбуватися ні у сиродутному горні, ні у доменній печі. Проте залізо у цих агрегатах все ж таки здатне відновлюватися та навуглецюватися.

Це свідчить, що процеси прямого відновлення з вюститу заліза і його навуглецювання твердим вуглецем не є окремими етапами (тобто спочатку одна з відновних реакцій (1), а потім – одна з реакцій (2) навуглецювання) технології отримання заліза з його оксидів. Без сумніву, вони становлять один нерозривний етап відновлення з вюститу твердим вуглецем навуглецюваного (високовуглецевого) заліза – чавуну (Fe_3C), що відбувається за одним із варіантів (3.1)–(3.4) реакції (3).

Враховуючи це, за виведеними виразами (III.I)–(III.IV) були проаналізовані всі можливі варіанти (3.1)–(3.4) хімічної реакції (3) відновлення навуглецюваного заліза з вюститу твердим вуглецем, тобто отримання з вюститу безпосередньо карбїду заліза (чавуну), з метою визначення можливості та умов їх перебігу:

– реакція (3.1), згідно з виразом (III.I), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 718^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, до 1150°C (де Fe_3C перебуває у твердому стані), проте за участю реагентів у твердому стані ця реакція на практиці не може відбуватися, оскільки твердофазні процеси мають бути екзотермічними [67], тоді як реакція (3.1) є ендотермічною;

– реакція (3.2), згідно з виразом (III.II), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 729^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, теоретично вона

могла б перебігати в інтервалі $1150\text{--}1177^{\circ}\text{C}$ (де Fe_3C перебуває у рідкому, а FeO – у твердому стані), однак, подібно до реакції (3.1), вона на практиці не може відбуватися, адже одночасно є ендотермічною та твердофазною, що робить її неможливою;

– реакція (3.3), згідно з виразом (III.III), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 633^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, однак вона не має фізико-хімічного змісту, тому що до 1150°C (де Fe_3C знаходиться у твердій фазі) вюстит не може перебувати у рідкому стані (його мінімальна температура плавлення становить 1177°C);

– реакція (3.4), згідно з виразом (III.IV), є термодинамічно можливою понад $T_{гр} = 648^{\circ}\text{C}$, за якої для неї виконується умова $\Delta G_T^0 = 0$, і реакція може відбуватися на практиці, однак лише понад 1177°C , тобто за умов, коли FeO та Fe_3C можуть перебувати у рідкому стані.

Отже, з усіх аналізованих реакцій може перебігати лише хімічна реакція (3.4).

Результати та їх обговорення

Рис. 1 ілюструє зміну вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 залежно від температури T ($^{\circ}\text{C}$) для реакції (3.4) отримання рідкого карбїду заліза (Fe_3C) за рахунок взаємодії рідкого вюститу (FeO) з твердим вуглецем (C), а також для реакцій (1.4) і (2.4), які є, за своєю суттю, послідовними етапами реакції (3.4): відновлення з рідкого вюститу рідкого заліза і отримання з останнього рідкого карбїду заліза відповідно. Наведені залежності побудовані з використанням виведених виразів (I.IV), (II.IV) і (III.IV) [52–56] для розрахунку вільної енергії Гіббса ΔG_T^0 зазначених реакцій та з подальшим аналізом отриманих результатів [68].

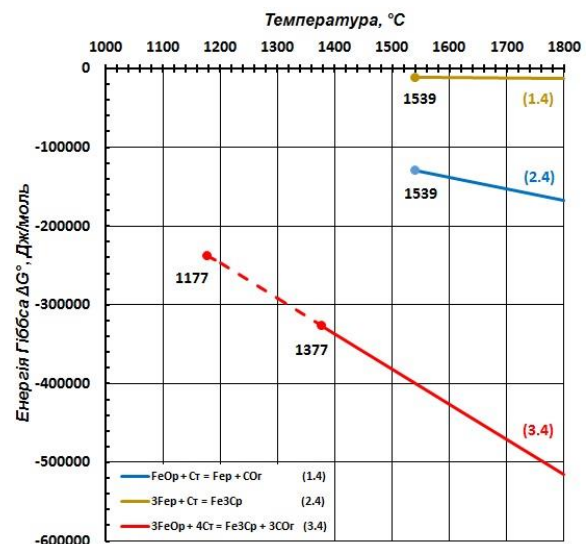


Рис. 1 – Залежності ΔG_T^0 від T ($^{\circ}\text{C}$) для реакцій (1.4), (2.4) і (3.4), що отримані за виведеними виразами (I.IV), (II.IV) і (III.IV) відповідно

Мимовільний перебіг реакцій (1.4), (2.4) і (3.4) у прямому напрямку є термодинамічно можливим, оскільки вище їх граничних температур $T_{пр}$ для кожної з них виконується умова $\Delta G_T^0 < 0$. Водночас існують певні обмеження, що пов'язані із практичними аспектами реалізації цих реакцій.

Реакція (2.4) єдина з усіх варіантів (2.1)–(2.4) хімічної реакції (2) могла б відбуватися в доменній печі при температурах перебігу $T_{пр} > 1539^\circ\text{C}$ за умови отримання рідкого чистого (безвуглецевого) заліза за реакцією (1.4). Ця реакція, у свою чергу, єдина серед варіантів (1.1)–(1.4) реакції (1), яка могла б мати місце при отриманні в домі рідкого безвуглецевого заліза, але на практиці вона неможлива через використання твердого вуглецю як відновника (див. вище).

Отримання рідкого безвуглецевого заліза, ймовірно, можливе лише за відновлення його воднем при $T_{пр} > 1539^\circ\text{C}$ за реакцією: $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, що виключає утворення карбїду заліза.

Термодинамічним аналізом процесів, які описані варіантами (3.1)–(3.4) хімічної реакції (3) відновлення з вюститу навуглецьованого заліза твердим вуглецем, встановлено, що можливою у будь-якій відновній печі буде тільки реакція (3.4). Вона відповідає як законом термодинаміки, так і практичним реаліям відновної плавки: при використанні як відновника твердого вуглецю кінцевим продуктом завжди виступає навуглецьоване залізо у стані чавуну (Fe_3C) [2], оскільки отримати чисте залізо (без розчиненого в ньому вуглецю) за надлишку твердого вуглецю неможливо.

Існує стійка думка, що при температурах робочого простору сиродутного горна залізо не може навуглецьовуватися до стану чавуну. Однак, за даними А.М. Зборщика, розчинність вуглецю в залізі при $1153\text{--}2100^\circ\text{C}$ становить $4,26\text{--}7,0\%$. За даними R. Ripan і I. Chetianu [69] навуглецьовання заліза при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ дозволяє отримати евтектичний чавун з $4,3\%$ вуглецю.

Єдиним обмеженням для перебігу реакції (3.4) є температура. Тому реакція буде можлива лише при досягненні температур, що є вищими за температуру плавлення вюститу. Сиродутний горн дозволяв отримувати залізо при температурах $1177\text{--}1200^\circ\text{C}$, що добре кореспондується з даними роботи [70]. Бажано, щоб температура плавлення вюститу була максимально близькою до нижньої межі наведеного діапазону, проте не завжди можливо забезпечити для вюститу таке низьке значення температури плавлення.

На рис. 1 пунктирна ділянка лінії енергії Гіббса ΔG_T^0 хімічної реакції (3.4) відповідає вюститу, що знаходиться при температурах, нижчих за $t_{пл}^{\text{FeO}}$ чистого FeO , перебуваючи при цьому у рідкому стані.

Доменна піч не має такого обмеження, адже її робочий простір досягає надзвичайно високих температур – від 1900 до 2200°C . Це дозволяє повністю розплавити вюстит, не зважаючи на його температуру плавлення $t_{пл}^{\text{FeO}}$, що, згідно з діаграмою системи «вюстит–

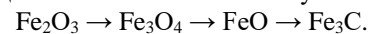
кремнезем» [59, 60], може варіюватися в межах $1177\text{--}1377^\circ\text{C}$.

Тобто від температури плавлення вюститу $t_{пл}^{\text{FeO}}$ залежать температури перебігу $T_{пр}$ реакції (3.4), значення яких завжди будуть більшими за $t_{пл}^{\text{FeO}}$, тобто $T_{пр} > t_{пл}^{\text{FeO}}$.

Таким чином, проведений у роботі термодинамічний аналіз процесу навуглецьовання твердим вуглецем відновленого з вюститу заліза дозволив встановити, що процеси прямого відновлення з вюститу металевого заліза та навуглецьовання останнього твердим вуглецем становлять нерозривний і завершальний етап загального процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту (або з магнетиту). При цьому, внаслідок взаємодії вюститу, утвореного з магнетиту за допомогою газу CO , з твердим вуглецем одразу утворюється навуглецьоване залізо з вмістом вуглецю близько 4% (чавун, карбід заліза Fe_3C), а не чисте (безвуглецеве) залізо (Fe).

Це підтверджується також роботами [30, 71], які стверджують, що відновлення залізу з гематиту та утворення цементиту (Fe_3C) відбуваються одночасно.

З урахуванням цього, високотемпературна схема (Б) процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту при застосуванні у відновній печі твердого вуглецю як відновника змінюється і набуває вигляду:



При цьому, враховуючи раніше отримані результати [7–10, 46, 47, 52–56], дві перші стадії даного процесу ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ і $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$) відбуваються виключно за рахунок газу CO , а остання стадія ($\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$) – виключно за рахунок твердого вуглецю C .

Таким чином, вперше теоретично обґрунтовано, що кінцевим продуктом ступінчастого відновлення заліза з гематиту (або магнетиту) твердим вуглецем завжди є чавун (карбід заліза Fe_3C), а не чисте (безвуглецеве) залізо (Fe).

Висновки

Проведено термодинамічний аналіз з метою з'ясування можливості перебігу варіантів хімічних реакцій навуглецьовання заліза, відновленого з вюститу твердим вуглецем, з урахуванням різних агрегатних станів реагуючих речовин і продуктів реакцій.

Встановлено, що жоден із варіантів (1.1–1.4) реакції (1) відновлення чистого заліза з вюститу твердим вуглецем не може реалізуватися у реальних умовах роботи відновних печей, незважаючи на їх термодинамічну можливість перебігу за реальних температур процесів у відновних печах.

Показано, що варіанти (2.1–2.4) реакції (2) навуглецьовання твердим вуглецем відновленого заліза до стану чавуну, незважаючи на термодинамічну можливість їх перебігу за реальних температур процесів, також не можуть відбуватися у відновних печах, оскільки за наявності надлишку вуглецю чисте залізо, що повинно навуглецьовуватися, не відновлюється.

На основі аналізу встановлено, що процеси відновлення з вюстити заліза і його науглецювання не є послідовними стадіями, а відбуваються одночасно як єдиний процес утворення з вюстити карбіду заліза під впливом твердого вуглецю за хімічною реакцією (3). Визначено, що серед усіх розглянутих її варіантів (3.1)–(3.4) термодинамічно і фізико-хімічно можливою в реальних умовах роботи відновних печей є тільки реакція (3.4). Вона відповідає процесу утворення рідкого чавуну безпосередньо з розплавленого вюстити, тобто лише при температурах, що перевищують температуру плавлення останнього.

Уточнено механізм процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту при застосуванні як відновника твердого вуглецю у будь-якій конструкції відновної печі, який відповідає законам термодинаміки і практичним аспектам виробництва рідкого чавуну.

З'ясування точного механізму відновлення з вюстити заліза з його науглецюванням до стану чавуну твердим вуглецем дозволяє сформулювати чітке уявлення про процес утворення рідкого чавуну (карбіду заліза) при прямому відновленні заліза із залізородної сировини. Це, у свою чергу, дає змогу побудувати науково обґрунтовану фізико-хімічну модель, яка дасть чітке уявлення щодо процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту, що відбувається у промислових відновних печах із використанням як відновника твердого вуглецю.

Отримані результати також відіграють ключову роль у подальшому науковому обґрунтуванні та промисловій реалізації інноваційних технологій виробництва рідкої сталі в одну стадію безпосередньо із залізородної сировини. Це створює перспективи суттєвого зростання продуктивності та ресурсозбереження сучасного сталеплавильного виробництва.

Перелік використаних джерел

- [1] Ефименко Г. Г., Гиммельфарб А. А., Левченко В. Е. *Металургия чугуна*. Київ: Вища школа, 1974. 288 с.
- [2] Смирнов В. О., Білецький В. С. *Фізичні та хімічні основи виробництва*. Донецьк: Східний видавничий дім, 2005. 148 с.
- [3] Morita K., Sano N. 3-Phase diagrams, phase transformations, and the prediction of metal properties. *Fundamentals of Metallurgy: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*. 2005. Pp. 82–108. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.200618232>.
- [4] Літовченко П. І., Іванова Л. П. *Технологія конструкційних матеріалів*. Харків: НА НГУ, 2016. 306 с.
- [5] Поляков О. І., Гасик М. І. *Електрометалургія феросплавів, спеціальних сталей і сплавів*. Дніпропетровськ: Журфонд, 2009. 116 с.
- [6] Яцков М. В., Войцешевський Б. Д. *Хімія*. Рівне: НУВГП, 2015. 247 с.
- [7] Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом СО і газифікації твердого вуглецю за існуючими формулами і за стандартними значеннями ентальпії та ентропії речовин. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. Кам'янське: ДДТУ, 2021. Вип. 2(39). С. 16–26. DOI: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.39.2021.2>.
- [8] Пантейков С. П. Розрахунок температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту газом СО і газифікації твердого вуглецю за мірами хімічної спорідненості речовин до кисню. *International Science Journal of Engineering & Agriculture*. 2022. Vol. 1(2). Pp. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.46299/j.isjea.20220102.1>.
- [9] Пантейков С. П. Термодинамічний аналіз умов перебігу хімічних реакцій науглецювання заліза газом СО при відновленні з вюстити. *Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки*. 2024. Вип. 49, т. 1. С. 175–183. DOI: <https://doi.org/10.31498/2225-6733.49.1.2024.321243>.
- [10] Пантейков С. П., Романенко А. А., Бондаренко Я. І. Дослідження можливості перебігу процесу науглецювання заліза газом СО при відновленні з вюстити. *Наука і металургія: збірник тез Всеукраїнської науково-технічної конференції*, м. Дніпро, 19–20 листопада 2025. С. 56.
- [11] Демченко М. Т., Поважний С. Ф., Цибровський Г. Г. *Системи технологій*. Донецьк: ДонДАУ, 2001. 314 с.
- [12] Wang Z. *Study of Iron Carburization in Co-Based Gas Mixtures* : Ph.D. dissertation. Pennsylvania, USA : The Pennsylvania State University, 2007.
- [13] Мовчан В. П., Бережний М. М. *Основи металургії*. Дніпропетровськ: Пороги, 2001. 336 с.
- [14] Доменний процес / В.М. Ковшов та ін. Дніпропетровськ: Інститут Технології, 1998. 212 с.
- [15] Peacey J. G., Davenport W. G. *The Iron Blast Furnace: Theory and Practice*. Pergamon of Canada, Ontario : 1979. 266 p. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-023218-8.50005-4>.
- [16] Селегей А. М., Іващенко В. П., Безшкурченко О. Г. Аналіз сучасних теоретичних та технологічних методів і обладнання та перспектив розвитку завантаження доменних печей. *Теорія і практика металургії*. 2022. № 4(135). С. 30–45. DOI: <https://doi.org/10.34185/tpm.4.2022.05>.
- [17] Geerdes M., Toxopeus H., van der Vliet C. *Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction*. Amsterdam: IOS Press, 2009. 164 p.
- [18] Ковшов В. Н., Петренко В. А., Верещак В. И. *Моделирование доменного процесса*. Днепропетровск: Институт технологии, 1997. 109 с.
- [19] Денисюк Р. О. *Хімічна технологія*. Житомир: Видво ЖДУ ім. І. Франка, 2017. 350 с.

- [20] Determination of Direct Reduction Conditions of Mill Scale / Yucel O., Demirci F., Turan A., Alkan M. *High Temperature Materials and Processes*. 2013. Vol. 32(4). Pp. 405–412. DOI: <https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0167>.
- [21] Reoxidation Behavior of the Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron during Handling and Their Integration into Electric Arc Furnace Steelmaking: A Review / L. Kieush et al. *Metals*. Vol. 14(8). Article 873. DOI: <https://doi.org/10.3390/met14080873>.
- [22] Research Progress of Iron Carburization in Blast Furnace / Zhang Z., Zhang J., Jiao K., Liu Z. *6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. Springer, Cham, 2015. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48217-0_80.
- [23] Carbon Oxide Monoxide Reduction and Compacts Accompanying Swelling of Iron / Nasr M. I., Omar A. A., Hessien M. M. El-Geassy A.-A. *ISIJ International*. 1996. Vol. 36(2). Pp. 164–171. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.164>.
- [24] Iguchi Y., Endo S. Carburized carbon content of reduced iron and direct carburization in carbon composite iron ore pellets heated at elevated temperature. *ISIJ International*. 2004. Vol. 44(12). Pp. 1991–1998. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1991>.
- [25] Гришин О. М., Надточій А. А. Вплив добавок заліза на кінетику відновлення оксиду хрому вуглецем і карбідами. *Вчені записки ТНУ ім. В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2019. Т. 30(69), ч. 2, С. 24–29. DOI: <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2019.6-2/05>.
- [26] Stability of Cementite Formed from Hematite and Titanomagnetite Ore / Longbottom R. J., Ostrovski O., Zhang J., Young D. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2007. Vol. 38. Pp. 175–184. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-006-9005-2>.
- [27] Carbon deposition on iron surfaces in CO–CO₂ atmosphere / S. Geng et al. *Ironmaking & Steelmaking*. 2015. Vol. 42(9). Pp. 714–720. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000049>.
- [28] Carbonising mechanism and carbon distribution behaviour during direct reduction in shaft furnace / Q. Lu et al. *Ironmaking & Steelmaking*. 1999. Vol. 26(2). Pp. 122–126. DOI: <https://doi.org/10.1179/030192399677004>.
- [29] Kim D.-Y., Heo Y.-U., Sasaki Y. Cementite Formation from Magnetite under High Pressure Conditions. *ISIJ International*. 2013. Vol. 53(6). Pp. 950–957. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.950>.
- [30] Kazemi M., Sichen D. Effect of Experimental Conditions on Cementite Formation During Reduction of Iron Ore Pellets. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2016. Vol. 47. Pp. 3519–3526. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-016-0780-0>.
- [31] Reduction and Carburization Behaviors of Iron Oxide Composite with Iron Carbide and Free Carbon / Higashi R., Maruoka D., Iwami Yu., Murakami T. *ISIJ International*. 2024. Vol. 64(15). Pp. 2107–2114. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-271>.
- [32] Кириченко А. Г., Насекан Ю. П., Колесник Н. Ф. Влияние гранулометрического состава красного шлама на кинетику науглероживания. *Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»*. Темат. вып.: Новые решения в современных технологиях. 2011. № 33. С. 7–11.
- [33] Можаренко Н. М., Параносенков А. А., Загоровская Н. М. Влияние параметров доменной плавки на процессы растворимости углерода в чугуне. *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. 2005. Вып. 11. С. 21–26.
- [34] The carburization of iron oxide with carbon monoxide: Modifications of hägg iron carbide / E. M. Cohn et al. *Journal of Applied Chemistry*. 2007. Vol. 5(8). Pp. 418–425. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.5010050810>.
- [35] Murakami T., Fukuyama H., Nagata K. Mechanisms of Carburization and Melting of Iron by CO Gas. *ISIJ International*. 2001. Vol. 41(5). Pp. 416–421. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.416>.
- [36] Hayashi S., Iguchi Y. Synthesis of Iron Carbide by Reaction of Iron Ores with H₂–CO Gas Mixtures Bearing Traces of Sulfur. *ISIJ International*. 1997. Vol. 37(1). Pp. 16–20. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.37.16>.
- [37] Hayashi S., Iguchi Y. Production of Iron Carbide from Iron Ores in a Fluidized Bed. *ISIJ International*. 1997. Vol. 38(10). Pp. 1053–1061. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.1053>.
- [38] Carburization of iron using CO–H₂ gas mixture / H.-S. Hwang et al. *Metals and Materials International*. 2004. Vol. 10. Pp. 77–82. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03027366>.
- [39] Shin M., Oh J. S., Lee J. Carburization, Melting and Dripping of Iron through Coke Bed. *ISIJ International*. 2015. Vol. 55(10). Pp. 2056–2063. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-115>.
- [40] Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting / S. M. E. Suarez et al. *Hyperfine Interactions*. 2021. Vol. 242. Article 29. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-021-01769-9>.
- [41] До питання про безперервні та суміщені металургійні процеси / Губін Г. В., Скіндін І. Е., Саїтгареев Л. Н., Губін Г. Г. *Гірничий вісник*. 2022. Вип. 110. С. 168–171. DOI: <https://doi.org/10.31721/2306-5435-2022-1-110-168-172>.
- [42] Mirzajonova S., Esonova M. Carbothermic reduction processes components of from wastes of copper concentration plant. *Eurasian Journal of Academic*

- Research*. 2025. Vol. 4(12 Special Issue). Pp. 712–715. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.14899776>.
- [43] Acceleration of Carburization and Melting of Reduced Iron in Iron Ore–Carbon Composite Using Different Types of Carbonaceous Materials / T. Murakami et al. *ISIJ International*. 2017. Vol. 57(11). Pp. 1928–1936. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-249>.
- [44] Юнес Р., Опрышко И. А., Лобода П. И. Анализ технологий прямого восстановления оксидов металлов с применением печей с вращающимся подом. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія: *Машинобудування*. 2011. № 61. С. 184–192.
- [45] Out of C and CO, which is a better reducing agent at 673K? URL: <https://www.quora.com/Out-of-C-and-CO-which-is-a-better-reducing-agent-at-673K> (дата звернення: 15.12.2025 р.).
- [46] Пантейков С. П., Осташко О. М., Романенко А. А. Аналіз термодинамічних умов перебігу хімічних реакцій відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем за літературними даними. *Молоді вчені 2024 – від теорії до практики: тези доповіді XIV Всеукраїнської конференції молодих вчених, м. Дніпро, 21 березня 2024 р.* С. 61–65.
- [47] Розрахунок термодинамічних температур перебігу хімічних реакцій процесу ступінчастого відновлення заліза з гематиту твердим вуглецем / Пантейков С. П., Романенко А. А., Бондаренко Я. І., Осташко О. М. *Збірник наукових праць ДДТУ: (тематичний випуск) «До 95-річчя кафедри металургії ім. проф. В.І. Логінова ДДТУ»*. Кам'янське: ДДТУ, 2024. С. 53–62. DOI: <https://doi.org/10.31319/2519-2884.tm.2024.5>.
- [48] Лобурець А. Т. Хімічна термодинаміка. Полтава: ПНТУ ім. Ю. Кондратюка, 2016. 85 с.
- [49] Цветкова Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі. Львів: Магнолія, 2008. 415 с.
- [50] Солдаткіна Л.М. Хімічна термодинаміка в схемах, таблицях, формулах, рисунках. Одеса: «Одеський національний університет», 2012. 101 с.
- [51] Лебідь В.І. Фізична хімія. Харків: Фоліо, 2005. 478 с.
- [52] Пантейков С. П. О температурах протекания реакцій відновлення заліза з гематита твердим вуглецем с позиций термодинамики. *Innovations technologies in science and practice: Proceedings of the VI-th International Scientific and Practical Conference, Haifa, Israel, February 15–18, 2022*. Pp. 531–541.
- [53] Пантейков С. П. О влиянии степени химического средства веществ к кислороду на возможность протекания реакцій відновлення заліза з гематита твердим вуглецем. *Theoretical and science bases of actual tasks: Proceedings of the XIV-th International Scientific and Practical Conference, Lisbon, Portugal, 12–15 April 2022*. Pp. 618–627.
- [54] Пантейков С. П. Термодинамічний аналіз процесів відновлення заліза з вюститу твердим вуглецем. *Science, Technology and Global Challenges: Proceedings of 7-th International Scientific and Practical Conference, Tokyo, Japan, 05–07 March 2026*. Tokyo: CPN Publishing Group, 2026. Pp. 203–212.
- [55] Пантейков С. П. Термодинамічний аналіз процесів науглецювання відновленого заліза твердим вуглецем. *Development of science in the XXI century: XXIV-th International Scientific and Practical Conference, Dortmund, Germany, 05–06 March, 2026*. 2026. Pp. 130–134.
- [56] Пантейков С. П. Термодинамічний аналіз процесів науглецювання заліза при його відновленні з вюститу твердим вуглецем. *Current trends in the development of science and society: Abstracts of the X-th International Scientific and Practical Conference, Oslo, Norway, 10–13 March, 2026*. Pp. 184–192.
- [57] Хільчевський В. В. Матеріалознавство і технологія конструкційних матеріалів. Київ: Либідь, 2002. 328 с.
- [58] Трапезніков О. П. Визначення параметрів лазерного опромінення тонких швидкорухомих заготовок та проектування оптичної системи. URL: https://mcic.kpi.ua/2019_3.htm (дата звернення: 15.03.2026 р.).
- [59] Гасик М. И., Лякишев Н. П. Физикохимия и технология электроферросплавов. Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2005. 448 с.
- [60] Effects of Reducing Time on Metallization Degree of Carbothermic Reduction of Tall Pellets Bed / Xin J., Lin W., Ming-xu L., Feng-man S. *Journal of North-eastern University Natural Science*. 2016. Vol. 37(12). Pp. 1720–1725. DOI: <https://doi.org/10.12068/j.issn.1005-3026.2016.12.011>.
- [61] Chen Y. R., Zhang F. New Development in Decarburization Research and Its Application to Spring Steels. *High Temperature Corrosion of Materials*. 2023. Vol. 100(3-4). Pp. 109–143. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11085-023-10181-3>.
- [62] Cornacchia G., Faccoli M., Roberti R. Metallurgical Investigation of a Steel Miner's Chisel From Ponte Val Gabbia III Site. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 2015. Vol. 67. Pp. 260–271. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1219-1>.
- [63] Coproduction of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln / Ya. Luo et al. *ISIJ International*. 2016. Vol. 56(1). Pp. 78–87. DOI: <http://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390>.
- [64] Bao S., Ringdalen E. Slag formation in silicon and ferrosilicon production using quartz, limestone and iron source. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2025. Vol. 32(4). Pp. 859–868. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12613-024-3052-z>.

- [65] Чернега Д. Ф. Основи металургійного виробництва металів і сплавів. Київ: Вища школа, 2006. 503 с.
- [66] Analysis on Ancient Bloomery Ironmaking Technology: The Earliest Ironmaking Evidence in the Central Plains of China Was Taken as the Research Object / Li S., Li Ya., Zhu R. Wang H. *Metals*. 2022. Vol. 12(8). Article 1307. DOI: <https://doi.org/10.3390/met12081307>.
- [67] Пінчук С. І., Чигиринець О. Е. Хімія твердого тіла (короткий курс). Київ: Видавничий дім АртЕк, 2018. 124 с.
- [68] Пантейков С. П., Романенко А. А., Бондаренко Я. І. Термодинамічні дослідження процесу навуглювання заліза твердим вуглецем при відновленні з вюститу. *Інноваційні технології в науці та освіті. Європейський досвід: матеріали VIII Міжнародної конференції*, м. Дніпро, 20–24 грудня 2025 р. Дніпро: Журфонд, 2025. С. 133–136.
- [69] Ripan R., Ceteanu I. *Chimie anorganică. Volumul 2. Chimia metalelor*. București: Editura Didactică și Pedagogică, 1967. 806 p.
- [70] Стовба Я. В., Перескока В. В., Камкина Л. В. Оценка возможности использования железо- и марганецсодержащих отходов для получения углеродистого ферромарганца. *Сотрудничество для решения проблемы отходов: Материалы VI Международной конференции*, Харьков, 8–9 апреля 2009 г. Харьков: НТУ «ХПИ», 2009. С. 72–73.
- [71] Ali M.L., Fradet Q., Riedel U. Kinetic mechanism development for the direct reduction of single hematite pellets in H₂/CO atmospheres. *Steel Research International*. 2022. Vol. 93(12). Article 2200043. DOI: <https://doi.org/10.1002/srin.202200043>.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CONDITIONS FOR CARBURIZATION PROCESSES OF IRON BY SOLID CARBON DURING REDUCTION FROM WÜSTITE

Panteikov S.P.	<i>PhD (Engineering), associate professor, Dniprovsky State Technical University, Kamianske, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0385-7603, e-mail: ser_pant_in@ukr.net;</i>
Romanenko A.A.	<i>postgraduate student, Dniprovsky State Technical University, Kamianske, ORCID: https://orcid.org/0009-0001-0188-1693, e-mail: romandnepr@i.ua;</i>
Bondarenko Ya.I.	<i>postgraduate student, Dniprovsky State Technical University, Kamianske, ORCID: https://orcid.org/0009-0007-3165-7020, e-mail: torironi@gmail.com;</i>
Lopushyn O.M.	<i>master's student, Dniprovsky State Technical University, Kamianske, ORCID: https://orcid.org/0009-0009-1805-3921, e-mail: olegnl@atlanticgeyser.com.ua</i>

The article is devoted to the study of the carburization processes of iron during its reduction from wüstite. The work analyzes contemporary scientific approaches to explaining the mechanism of iron carburization during its reduction from wüstite by solid carbon. It is shown that the scientific literature and online sources offer different interpretations of this process: either as a sequence of two reactions (the reduction of Fe from FeO followed by the formation of Fe₃C from the reduced Fe) or as a single process of direct formation of iron carbide from wüstite. Some research groups associate iron carburization with the action of CO gas, solid carbon, or their combined participation. Based on the results of previous thermodynamic studies conducted by the authors, the impossibility of the reactions' course (both individual reactions and the overall reaction) for the reduction of iron from wüstite and its carburization by CO gas at temperatures typical of real metallurgical processes has been demonstrated. The aim of this work is to perform a thermodynamic analysis of the conditions governing the carburization processes of iron during its reduction from wüstite by solid carbon, considering both individual and combined chemical reactions describing these processes, as well as all possible combinations of the aggregate states of substances involved in the reactions. The methodology is based on calculating the temperature dependence of the Gibbs free energy change for the possible variants of these reactions, using derived equations based on the standard values of enthalpy and entropy of the substances, as well as their enthalpy and entropy of fusion. As a result of the thermodynamic analysis, it was established that none of the variants of the individual reactions of iron reduction from wüstite and the subsequent carburization of the formed iron can occur under the actual operating conditions of reduction furnaces. It was demonstrated that the processes of iron reduction and carburization do not occur as sequential stages but rather simultaneously as a single process of iron carbide formation. It was shown that the only thermodynamically and physicochemically feasible pathway is the direct formation of Fe₃C from wüstite in the presence of solid carbon at temperatures exceeding the melting point of FeO. The obtained results refine the mechanism of iron reduction from hematite when using solid carbon and thermodynamically substantiate that the final product of such a process is only high-carbon iron – pig iron. A correct understanding of this process allows the development of a scientifically grounded physicochemical model, which can be used for further research and the development of innovative technologies for the

direct production of steel from iron ore raw materials, with prospects for significantly increased efficiency and energy savings of modern steelmaking.

Keywords: reduction; carburization; chemical reaction; thermodynamic analysis; solid carbon; wüstite; iron carbide; Gibbs free energy; critical temperature; enthalpy; entropy; pig iron.

References

- [1] G. G. Efimenko, A. A. Gimmelfarb, and V. E. Levchenko, *Metallurgiya chuguna* [Cast iron metallurgy]. Kyiv: Vyshcha shkola Publ., 1974. (Rus.)
- [2] V. O. Smyrnov, and V. S. Biletskyi, *Fizychni ta khimichni osnovy vyrobnytstva. Navchalnyi posibnyk* [Physical and chemical foundations of production. Textbook]. Donetsk, Ukraine: Skhidnyi vydavnychiy dim Publ., 2005. (Ukr.)
- [3] K. Morita and N. Sano, “3-Phase diagrams, phase transformations, and the prediction of metal properties,” in *Fundamentals of Metallurgy: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering*, pp. 82–108, 2005. doi: 10.1002/chin.200618232.
- [4] P. I. Litovchenko, and L. P. Ivanova, *Tekhnolohiia konstruktsiinykh materialiv* [Technology of structural materials]. Kharkiv, Ukraine: NA NHU, 2016. (Ukr.)
- [5] O. I. Poliakov, and M. I. Hasyk, *Elektrometalurhiia ferosplaviv, spetsialnykh stalei i splaviv* [Electrometallurgy of ferroalloys, special steels and alloys]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Zhurfond Publ., 2009. (Ukr.)
- [6] M. V. Yatskov, and B. D. Voitsheshevskiy, *Khimiia* [Chemistry]. Rivne, Ukraine: NUVHP Publ., 2015. (Ukr.)
- [7] S. P. Panteikov, “Rozrakhunok temperatur perebihu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsu za isnuichymy formulamy i za standartnyimi znachenniamy entalpii ta entropii rehovyn” [“Calculation of temperatures of chemical reactions in the process of stepwise reduction of iron from hematite with CO gas and gasification of solid carbon using existing formulas and standard values of enthalpy and entropy of substances”], *Zbirnyk naukovykh prats Dniprovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu (tekhnichni nauky) – Collection of scholarly papers of Dniprovsk State Technical University (Technical Sciences)*, vol. 2(39), pp. 16–26, 2021. doi: 10.31319/2519-2884.39.2021.2. (Ukr.)
- [8] S. P. Panteikov, “Rozrakhunok temperatur perebihu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu hazom CO i hazyfikatsii tverdoho vuhletsu za miramy khimichnoi sporidnenosti rehovyn do kysniu” [Calculation of temperatures of chemical reactions in the process of stepwise reduction of iron from hematite with CO gas and gasification of solid carbon based on measures of chemical affinity of substances to oxygen], *International Science Journal of Engineering & Agriculture*, vol. 1, no. 2, pp. 1–8, 2022. doi: 10.46299/j.isea.20220102.1. (Ukr.)
- [9] S. P. Panteikov, “Termodynamichniy analiz umov perebihu khimichnykh reaktsii navuhletsivannia zaliza hazom CO pry vidnovlenni z viustytu” [“Thermodynamic analysis of the conditions of the course of chemical reactions of iron carburization with CO gas during reduction from wüstite”], *Visnyk Pryazovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu: zb. nauk. prats. Seriya: Tekhnichni nauky – Reporter of the Pryazovskiy State Technical University. Section: Technical sciences*, vol. 49, no. 1, pp. 175–183, 2024. doi: 10.31498/2225-6733.49.1.2024.321243. (Ukr.)
- [10] S. P. Panteikov, A. A. Romanenko, and Ya. I. Bondarenko, “Doslidzhennia mozhyvosti perebihu protsesu navuhletsivannia zaliza hazom CO pry vidnovlenni z viustytu” [“Investigation of the possibility of iron carburization by CO gas during reduction from wüstite”], in *Proc. of the Conference Proceedings of All-Ukrainian scientific and technical conference “Science and Metallurgy”*, Dnipro, Ukraine, November 19–20, 2025, p. 105. (Ukr.)
- [11] M. T. Demchenko, S. F. Povazhny, and H. H. Tsybrovskiy, *Systemy tekhnolohii* [Technology systems]. Donetsk, Ukraine: DonDAU Publ., 2001. (Ukr.)
- [12] Z. Wang, “Study of iron carburization in CO-based gas mixtures,” Ph.D. dissertation, Dept. Energy and Geo-Environmental Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA, USA, 2007.
- [13] V. P. Movchan, and M. M. Berezhnyi, *Osnovy metalurhii* [Fundamentals of metallurgy]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Porohy Publ., 2001. (Ukr.)
- [14] V. M. Kovshov et al., *Domennyi protses* [Blast furnace process]. Dnipropetrovsk, Ukraine: Instytut Tekhnolohii Publ., 1998. (Ukr.)
- [15] J. G. Peacey, and W. G. Davenport, *The Iron Blast Furnace: Theory and Practice*, Pergamon of Canada, Ontario, 1979. doi: 10.1016/B978-0-08-023218-8.50005-4.
- [16] A. M. Selehei, V. P. Ivashchenko, and O. H. Bezshkurenko, “Analiz suchasnykh teoretychnykh ta tekhnolohichnykh metodiv i obladnannia ta perspektyv rozvytku zavantazhennia domennykh pechei” [“Analysis of current theoretical and technological methods and development and prospects for the development of the importance of blast furnaces”], *Teoriia i praktyka metalurhii – Theory and Practice of Metallurgy*, vol. 4, no. 135, pp. 30–45, 2022. doi: 10.34185/tpm.4.2022.05. (Ukr.)
- [17] M. Geerdes, H. Toxopeus, and C. van der Vliet, *Modern Blast Furnace Ironmaking: An Introduction*. Amsterdam: IOS Press, 2009.
- [18] V. N. Kovshov, V. A. Petrenko, and V. I. Vereshchak, *Modelirovanie domennogo protsessa* [Modeling of the

- Blast Furnace Process]. Dnepropetrovsk, Ukraine: Institut tekhnologii Publ., 1997. (Rus.)
- [19] R. O. Denysiuk, *Khymichna tekhnolohiia* [Chemical technology]. Zhytomyr, Ukraine: Vyd-vo ZDU im. I. Franka, 2017. (Ukr.)
- [20] O. Yucel, F. Demirci, A. Turan, and M. Alkan, "Determination of Direct Reduction Conditions of Mill Scale," *High Temperature Materials and Processes*, vol. 32, no. 4, pp. 405–412, 2013. doi: [10.1515/htmp-2012-0167](https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0167).
- [21] L. Kieush, S. Lesiak, J. Rieger, M. Leitner, L. Schmidt, and O. Dagahagheleh, "Reoxidation Behavior of the Direct Reduced Iron and Hot Briquetted Iron during Handling and Their Integration into Electric Arc Furnace Steelmaking: A Review," *Metals*, vol. 14, no. 8, article 873, 2024. doi: [10.3390/met14080873](https://doi.org/10.3390/met14080873).
- [22] Zhang Z., Z. Zhang, J. Zhang, K. Jiao, and Z. Liu, "Research progress of iron carburization in blast furnace," in *6-th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. Cham, Switzerland: Springer, 2015. doi: [10.1007/978-3-319-48217-0_80](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48217-0_80).
- [23] M. I. Nasr, A. A. Omar, M. M. El-Geassy, and A.-A. Hessien, "Carbon oxide monoxide reduction and compacts accompanying swelling of iron," *ISIJ Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 164–171, 1996. doi: [10.2355/isijinternational.36.164](https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.164).
- [24] Y. Iguchi and S. Endo, "Carburized carbon content of reduced iron and direct carburization in carbon composite iron ore pellets heated at elevated temperature," *ISIJ International*, vol. 44, no. 12, pp. 1991–1998, 2004. doi: [10.2355/isijinternational.44.1991](https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.1991).
- [25] O. M. Hryshyn, and A. A. Nadtchii, "Vplyv dobavok zaliza na kinetyku vidnovlennia oksydu khromu vuhletsem i karbidamy" ["The infusion of additives onto the kinetics of the renewal of chromium oxide with carbon and carbides"], *Vcheni zapysky TNU im. V.I. Vernadskoho. Seriya: Tekhnichni nauky – Scientific Notes of Taurida National V. I. Vernadsky University. Series: Technical Sciences*, vol. 30, no. 69, part 2, no. 6, pp. 24–29, 2019. (Ukr.)
- [26] R. J. Longbottom, O. Ostrovski, J. Zhang, and D. Young, "Stability of Cementite Formed from Hematite and Titanomagnetite Ore," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 38, pp. 175–184, 2007. doi: [10.1007/s11663-006-9005-2](https://doi.org/10.1007/s11663-006-9005-2).
- [27] S. Geng, W. Ding, S. Guo, X. Zou, Y. Zhang, and X. Lu, "Carbon deposition on iron surfaces in CO–CO₂ atmosphere," *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 42, no. 9, pp. 714–720, 2015. doi: [10.1179/1743281215Y.0000000049](https://doi.org/10.1179/1743281215Y.0000000049).
- [28] Q. Lu, W. F. Jiang, C. X. Lu, L. G. Zhao, H. S. Yin, and J. F. Lang, "Carbonising mechanism and carbon distribution behaviour during direct reduction in shaft furnace," *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 26, no. 2, pp. 122–126, 1999. doi: [10.1179/030192399677004](https://doi.org/10.1179/030192399677004).
- [29] D.-Y. Kim, Y.-U. Heo, and Y. Sasaki, "Cementite Formation from Magnetite under High Pressure Conditions," *ISIJ International*, vol. 53, no. 6, pp. 950–957, 2013. doi: [10.2355/isijinternational.53.950](https://doi.org/10.2355/isijinternational.53.950).
- [30] M. Kazemi and D. Sichen, "Effect of Experimental Conditions on Cementite Formation During Reduction of Iron Ore Pellets," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 47, pp. 3519–3526, 2016. doi: [10.1007/s11663-016-0780-0](https://doi.org/10.1007/s11663-016-0780-0).
- [31] R. Higashi, D. Maruoka, Yu. Iwami, and T. Murakami, "Reduction and carburization behaviors of iron oxide composite with iron carbide and free carbon," *ISIJ International*, vol. 64, no. 15, pp. 2107–2114, 2024. doi: [10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-271](https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2024-271).
- [32] A. G. Kyrychenko, Yu .P. Nasekan, and N. F. Kolechnik, "Vliyanie granulometricheskogo sostava krasnogo shlama na kinetiku nauglerozhivaniya" ["The influence of the granulometric composition of red mud on the kinetics of carburization"], *Vestnik Nats. tekhn. un-ta "KhPI": sb. nauch. tr. Temat. vyp.: Novye resheniya v sovremennykh tekhnologiyakh – Bulletin of the National Technical University "KhPI". Thematic issue: New solutions in modern technologies*, vol. 33, pp. 7–11, 2011. (Rus.)
- [33] N. M. Mozharenko, A. A. Paranosenkov, and N. M. Zagorovska, "Vliyanie parametrov domennoy plavki na protsessy rastvorimosti ugleroda v chugune" ["The influence of blast furnace smelting parameters on carbon solubility processes in cast iron"], in *Fundamental'nye i prikladnye problemy chernoy metallurgii – Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, vol. 11, pp. 21–26, 2005. (Rus.)
- [34] E. M. Cohn, E. H. Bean, M. Mentser, and L. J. E. Hofer, "The carburization of iron oxide with carbon monoxide: Modifications of Hägg iron carbide," *Journal of Applied Chemistry*, vol. 5, no. 8, pp. 418–425, 2007. doi: [10.1002/jctb.5010050810](https://doi.org/10.1002/jctb.5010050810).
- [35] T. Murakami, H. Fukuyama, and K. Nagata, "Mechanisms of carburization and melting of iron by CO gas," *ISIJ International*, vol. 41, no. 5, pp. 416–421, 2001. doi: [10.2355/isijinternational.41.416](https://doi.org/10.2355/isijinternational.41.416).
- [36] S. Hayashi, and Y. Iguchi, "Synthesis of Iron Carbide by Reaction of Iron Ores with H₂–CO Gas Mixtures Bearing Traces of Sulfur," *ISIJ International*, vol. 37, no. 1, pp. 16–20, 1997. doi: [10.2355/isijinternational.37.16](https://doi.org/10.2355/isijinternational.37.16).
- [37] S. Hayashi, and Y. Iguchi, "Production of Iron Carbide from Iron Ores in a Fluidized Bed," *ISIJ International*, vol. 38, no. 10, pp. 1053–1061, 1997. doi: [10.2355/isijinternational.38.1053](https://doi.org/10.2355/isijinternational.38.1053).
- [38] H.-S. Hwang, U.-C. Chung, W.-S. Chung, Y.-R. Cho, B.-H. Jung, and G. P. Martin, "Carburization of iron using CO–H₂ gas mixture," *Metals and Materials International*, vol. 10, pp. 77–82, 2004. doi: [10.1007/BF03027366](https://doi.org/10.1007/BF03027366).
- [39] M. Shin, J.S. Oh, and J. Lee, "Carburization, melting and dripping of iron through coke bed," *ISIJ*

- International*, vol. 55, no. 10, pp. 2056–2063, 2015. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-115.
- [40] S. M. E. Suarez et al., “Carbothermal reduction of mill scales formed on steel billets during continuous casting,” *Hyperfine Interactions*, vol. 242, article 29, 2021. doi: 10.1007/s10751-021-01769-9.
- [41] H. V. Hubin, I. E. Skidin, L. N. Saitgareev, and G. H. Hubin, “Do pytannya pro bezperervni ta sumishcheni metalurhiyni protsesy” [“Before we talk about the uninterrupted and complex metallurgical processes”], *Hirnytskyi visnyk – Mining Journal of Kryvyi Rih National University*, vol. 110, pp. 168–171, 2022. doi: 10.31721/2306-5435-2022-1-110-168-172. (Ukr.)
- [42] S. Mirzajonova, and M. Esonova, “Corbotermic reduction processes components of from wastes of copper concentration plant,” *Eurasian Journal of Academic Research*, vol. 4 no. 12 (Special Issue), pp. 712–715, 2025. doi: 10.5281/zenodo.14899776.
- [43] T. Murakami, M. Ohno, K. Suzuki, K. Owaki, and E. Kasai, “Acceleration of Carburization and Melting of Reduced Iron in Iron Ore–Carbon Composite Using Different Types of Carbonaceous Materials,” *ISIJ International*, vol. 57, no. 11, pp. 1928–1936, 2017. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-249.
- [44] R. Yunes, I. A. Opryshko, and P. I. Loboda, “Analiz tekhnologii pryamogo vosstanovleniya oksidov metallov s primeneniem pechei s vrashchayushchimsya podom” [“Analysis of Direct Reduction Technologies for Metal Oxides Using Rotary Hearth Furnaces”], *Visnyk Natsionalnoho tekhnichnoho universytetu Ukrainy «Kyivskiy politekhnichnyi instytut». Seriya: Mashynobuduvannia – Journal of Mechanical Engineering NTUU «Kyiv Polytechnic Institute»*, vol. 61, pp. 184–192, 2011. (Rus.)
- [45] Out of C and CO, which is a better reducing agent at 673K? [Online]. Available: <https://www.quora.com/Out-of-C-and-CO-which-is-a-better-reducing-agent-at-673K>. Accessed on: December 15, 2026.
- [46] S. P. Panteikov, O. M. Ostashko, and A. A. Romanenko, “Analiz termodinamichnykh umov perebihu khimichnykh reaktsii vidnovlennia zaliza z hematytu tverdym vuhletsem za literaturnymy danymy [Analysis of thermodynamic conditions for chemical reactions of iron reduction from hematite with solid carbon based on literary data],” in *Proc. of the XIV All-Ukrainian Conf. of the young scientists «Young Scientists 2024 – from theory to practice»*, Dnipro, Ukraine, March 21, 2024, pp. 61–65. (Ukr.)
- [47] S. P. Panteikov, A. A. Romanenko, Ya. I. Bondarenko, and O. M. Ostashko, “Rozrakhunok termodinamichnykh temperatur perebihu khimichnykh reaktsii protsesu stupinchastoho vidnovlennia zaliza z hematytu tverdym vuhletsem” [“Development of thermodynamic temperatures during chemical reactions in the process of step-by-step liquidation of hematite with solid carbon”], in *Zbirnyk naukovykh prats DDTU (tematychnyi vypusk): «Do 95-richchia kafedry metalurhii im. prof. V.I. Lohinova DDTU» – Collection of scientific papers of DSTU: (thematic issue) «To the 95th anniversary of the Department of Metallurgy named after Prof. V.I. Loginov, DSTU»*, pp. 53–62, 2024. doi: 10.31319/2519-2884.tm.2024.5. (Ukr.)
- [48] A.T. Loburets, *Khimichna termodinamika* [Chemical Thermodynamics]. Poltava, Ukraine: PNTU im. Yu. Kondratiuka Publ., 2016 (Ukr.).
- [49] L. B. Tsvetkova, *Fizychna khimiia: teoriia i zadachi* [Physical chemistry: theory and problems]. Lviv, Ukraine: Mahnoliia Publ., 2008 (Ukr.).
- [50] L. M. Soldatkina, *Khimichna termodinamika v skhemakh, tablytsiakh, formulakh, rysunkakh* [Chemical thermodynamics in diagrams, tables, formulas, figures]. Odesa, Ukraine: Odeskyi natsionalnyi universytet Publ., 2012 (Ukr.).
- [51] V.I. Lebid, *Fizychna khimiia* [Physical chemistry]. Kharkiv, Ukraine: Folio Publ., 2005 (Ukr.).
- [52] S.P. Panteikov, “O temperaturakh protekaniya reaktsii vosstanovleniya zheleza iz gematita tverdym uglerodom s pozitsii termodinamiki” [“On the temperatures of reactions of iron reduction from hematite by solid carbon from the standpoint of thermodynamics”], in *Proc. of the VI-th International Scientific and Practical Conference «Innovations technologies in science and practice»*, Haifa, Israel, February 15–18, 2022, pp. 531–541. doi: 10.46299/ISG.2022.I.VI. (Rus.).
- [53] S. P. Panteikov, “O vliyanii stepeni khimicheskogo srodstva veshchestv k kislorodu na vozmozhnost protekaniya reaktsii vosstanovleniya zheleza iz gematita tverdym uglerodom” [“On the influence of the degree of chemical affinity of substances to oxygen on the possibility of reactions of iron reduction from hematite with solid carbon”], in *Proc. of the XIV-th International Scientific and Practical Conference «Theoretical and science bases of actual tasks»*, Lisbon, Portugal, April 12–15, 2022, pp. 618–627. doi: 10.46299/ISG.2022.1.14 (Rus.).
- [54] S. P. Panteikov, “Termodinamichnyi analiz protsesiv vidnovlennia zaliza z viustytu tverdym vuhletsem” [“Thermodynamic analysis of the processes of iron reduction from wüstite with solid carbon”], in *Proc. of the 7-th International Scientific and Practical Conference «Science, Technology and Global Challenges»*, Tokyo, Japan, March 05–07, 2026, pp. 203–212. (Ukr.)
- [55] S. P. Panteikov, “Termodinamichnyi analiz protsesiv navuhletsuvannia vidnovlenoho zaliza tverdym vuhletsem” [“Thermodynamic analysis of the processes of carburizing reduced iron with solid carbon”], in *Proc. of the XXIV-th Int. Sci. and Pract. Conf. «Development of science in the XXI century»*, Dortmund, Germany, March 05–06, 2026, pp. 130–134. doi: 10.5281/zenodo.18960018. (Ukr.)
- [56] S. P. Panteikov, “Termodinamichnyi analiz protsesiv navuhletsuvannia zaliza pry yoho vidnovlenni z

- viustytyu tverdym vuhletsem” [“Thermodynamic analysis of iron carburization processes during its reduction from wüstite with solid carbon”], in *Abstracts of the X-th International Scientific and Practical Conference «Current trends in the development of science and society»*, Oslo, Norway, March 10–13, 2026, pp. 184–192. doi: [10.46299/ISG.2026.1.10](https://doi.org/10.46299/ISG.2026.1.10). (Ukr.)
- [57] V. V. Khilchevskiy, *Materialoznavstvo i tekhnolohiia konstruktivnykh materialiv* [Materials science and technology of structural materials]. Kyiv, Ukraine: Lybid Publ., 2002. (Ukr.)
- [58] O. P. Trapeznikov, “Vyznachennya parametriv lazerogo oprominennya tonkykh shvydkorukhomykh zahotovok ta proektuvannya optychnoyi systemy” [“Determination of laser irradiation parameters of thin high-speed workpieces and design of the optical system”]. [Online]. Available: https://mcic.kpi.ua/2019_3.htm. Accessed on: December 15, 2026 (Ukr.).
- [59] M. I. Gasik and N. P. Lyakishev, *Fizikokhimiya i tekhnologiya elektroferrosplavov* [Physicochemistry and technology of electroferroalloys]. Dnepropetrovsk, Ukraine: GNPP «Sistemnye tekhnologii» Publ., 2005. (Rus.)
- [60] J. Xin, W. Lin, L. Ming-xu, and S. Feng-man, “Effects of Reducing Time on Metallization Degree of Carbothermic Reduction of Tall Pellets Bed,” *Journal of Northeastern University Natural Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1720–1725, 2016. doi: [10.12068/j.issn.1005-3026.2016.12.011](https://doi.org/10.12068/j.issn.1005-3026.2016.12.011).
- [61] Y. R. Chen, and F. Zhang, “New Development in Decarburization Research and Its Application to Spring Steels,” *High Temperature Corrosion of Materials*, vol. 100, no. 3-4, pp. 109–143, 2023. doi: [10.1007/s11085-023-10181-3](https://doi.org/10.1007/s11085-023-10181-3).
- [62] G. Cornacchia, M. Faccoli, and R. Roberti, “Metallurgical Investigation of a Steel Miner’s Chisel From Ponte Val Gabbia III Site,” *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 67, pp. 260–271, 2015. doi: [10.1007/s11837-014-1219-1](https://doi.org/10.1007/s11837-014-1219-1).
- [63] Ya. Luo, D. Zhu, X. Zhou, B. Shi, and F. Zhang, “Coproduct of DRI Powder and Semi-coke from Siderite Ore and Low Rank Coal by Excessive Coal-based Direct Reduction in Rotary Kiln,” *ISIJ International*, vol. 56, no. 1, pp. 78–87, 2016. doi: [10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390](https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-390).
- [64] S. Bao, and E. Ringdalen, “Slag formation in silicon and ferrosilicon production using quartz, limestone and iron source,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 32(4), pp. 859–868, 2025. doi: [10.1007/s12613-024-3052-z](https://doi.org/10.1007/s12613-024-3052-z).
- [65] D. F. Cherneha, *Osnovy metalurhiynoho vyrobnytstva metaliv i splaviv* [Fundamentals of metallurgical production of metals and alloys]. Kyiv, Ukraine: Vyshcha shkola Publ., 2006. (Ukr.)
- [66] S. Li, Ya. Li, R. Zhu, and H. Wang, “Analysis on ancient bloomery ironmaking technology: The earliest ironmaking evidence in the Central Plains of China was taken as the research object,” *Metals*, vol. 12, no. 8, article 1307, 2022. doi: [10.3390/met12081307](https://doi.org/10.3390/met12081307).
- [67] S. I. Pinchuk and O. E. Chyhyrynets, *Khimiia tverdoho tila (korotkyi kurs)* [Solid State Chemistry (short course)]. Kyiv, Ukraine: Vydavnychiy dim ArtEk Publ., 2018. (Ukr.)
- [68] S. P. Panteikov, A. A. Romanenko, and Ya. I. Bondarenko, “Termodynamichni doslidzhennia protsesu navuhletsuvannia zaliza tverdym vuhletsem pry vidnovlenni z viustytyu” [“Thermodynamic studies of the process of carburizing iron with solid carbon during reduction from wüstite”], in *Proc. of the VIII Int. Conf. «Innovative technologies in science and education. European experience»*, Dnipro, Ukraine, December 20–24, 2025, pp. 133–136.
- [69] R. Ripan and I. Ceteanu, *Chimie anorganică. Volumul 2. Chimia metalelor* [Inorganic chemistry. Vol. 2. Chemistry of metals]. București, România: Editura Didactică și Pedagogică, 1967. (Rom.)
- [70] Ya. V. Stovba, V. V. Pereskoka, and L. V. Kamkina, “Otsenka vozmozhnosti ispolzovaniya zhelezo- i manganetsoderzhashchikh otkhodov dlya polucheniya uglerodistogo ferromargantsa” [“Evaluation of the possibility of using iron- and manganese-containing waste to produce carbonaceous ferromanganese”], in *Proc. of the VI Int. Conf. «Collaborating to solve waste problems»*, Kharkiv, Ukraine, April 8–9, 2009, pp. 72–73. (Rus.).
- [71] M. L. Ali, Q. Fradet, and U. Riedel, “Kinetic mechanism development for the direct reduction of single hematite pellets in H₂/CO atmospheres,” *Steel Research International*, vol. 93, no. 12, article 2200043, 2022. doi: [10.1002/srin.202200043](https://doi.org/10.1002/srin.202200043).

Стаття надійшла 16.01.2026

Стаття прийнята 17.02.2026

Стаття опублікована 26.03.2026

Цитуйте цю статтю як: Термодинамічний аналіз умов перебігу процесів науглецювання заліза твердим вуглицем при відновленні з віуститу / Пантейков С. П., Романенко А. А., Бондаренко Я. І., Лопушин О. М. *Вісник Приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки.* 2026. Вип. 53, том 1. С. 243–257. DOI: <https://doi.org/10.31498/2225-6733.53.1.2026.359813>.