

МЕТАЛУРГІЯ

DOI: 10.31319/2519-2884.47.2025.1

УДК 669.14-31:536.461

Голуб Т.С., к.т.н., ст.досл., с.н.с., ORCID: 0000-0001-9269-2953,

e-mail: isinasu.golubts@gmail.com

Молчанов Л.С., к.т.н., ст.досл., заввідділом, ORCID: 0000-0001-6139-5956,

e-mail: metall729321@gmail.com

Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України, м. Дніпро

Golub Tetiana, PhD, senior researcher

Molchanov Lavr, PhD, senior researcher, the head of the department of Physical and technical problems of steel metallurgy

Iron and steel institute of Z.I. Nekrasov of NAS of Ukraine, Dnipro

ВСТАНОВЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ І ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПЕРЕДУМОВ ПРЯМОГО ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗА ТЕРМОЛІЗОМ ОКСИДІВ

Основним шляхом виробництва залізовуглецевих розплавів є ланцюг «доменна піч — кисневий конвертер», що спричиняє значні викиди оксидів вуглецю. Це змушує розробляти такі альтернативні шляхи, як залізо прямого відновлення. Однак воно потребує відновника, яким найчастіше є вуглець чи його оксиди, а також водень. Використання вуглецевмісних матеріалів не вирішує проблеми з викидами оксидів вуглецю. Водень потребує значних енергетичних вкладень для отримання в необхідних кількостях. Альтернативою може стати термоліз — розкладання оксидів під дією температури. Проте для оксидів заліза потрібні зависокі температури. В роботі проведено термодинамічне дослідження процесу розкладання оксидів заліза системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO}$ за умов розрядження. Встановлено, що для досягнення видимого ефекту щодо зниження температури розкладання необхідно створення розрідження до $1 \cdot 10^{-5}$ атм, що повинно відобразитися на зниженні температури у 1,35—1,68 рази.

Ключові слова: пряме отримання металів; оксиди заліза; термоліз; енергія Гіббса; температура початку розкладання; розрідження тиску.

The main way to produce iron-carbon melts is the “blast furnace — oxygen converter” chain, which causes significant emissions of carbon oxides. This forces the development of alternative routes, such as direct reduction of iron. However, it requires a reducing agent, which is most often carbon or its oxides, as well as hydrogen. The use of carbon-containing materials does not solve the problem of carbon oxide emissions. Hydrogen requires significant energy investments to obtain in the required quantities. An alternative could be thermolysis — decomposition of oxides under the influence of temperature. However, iron oxides require too high temperatures. The work carried out a thermodynamic study of the decomposition process of iron oxides of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Fe}_3\text{O}_4\text{—FeO}$ system under vacuum conditions. It was established that to achieve a visible effect on reducing the decomposition temperature, it is necessary to create a vacuum up to $1 \cdot 10^{-5}$ atm, which should be reflected in a decrease in temperature by 1.35—1.68 times.

Keywords: direct metal production; iron oxides; thermolysis; Gibbs energy; decomposition onset temperature; vacuum.

Постановка проблеми

«Зелена металургія» — це єдиний в Україні законодавчо закріплений фінансовий стимул для металургійних підприємств знижувати викиди CO_2 до європейських цільових значень — тобто до рівня не більше 250 кг CO_2 на тону сталі, в рамках Green Deal [1]. Відповідно до аналізу Групи

Метінвест, Україна має можливість інтегруватися до сучасного європейського ринку, завдяки постачанню високоякісної «зеленої» металургійної сировини [2], для чого має достатні ресурси.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Наразі більша частина сталі у світі виробляється одним із основних маршрутів [3]:

- інтегрована доменна піч — кисневий конвертер (BF—BOF);
- переплавлення брухту у електродуговій печі (EAF—scrap);
- маршрут прямого відновлення заліза — електродугова піч (DRI—EAF).

У першому випадку доменна піч використовує залізну руду, кокс і пиловугільне паливо як сировину для виробництва чавуну для подальшого виробництва сталі в кисневому конвертері. Це наразі найпоширеніший маршрут отримання сталі (складає 71 % від світового виробництва), тоді як вторинне виробництво сталі з використанням переважно сталевого брухту в електродугових печах становить лише 24 % світового виробництва й обмежене потужностями переробленої сталі [4]. До того ж пов'язані з ланцюгом виробництва, що містить доменну піч, екологічні проблеми — перш за все значні викиди парникових газів (приблизно 2 тонни CO₂, що утворюється на тонну сталі), сприяють розвитку альтернативних технологій виробництва залізної сировини, серед яких важливим постає процес прямого відновлення залізної руди за допомогою різних відновників (вуглецю, оксидів вуглецю, водню як чистого, так і у суміші) [5—11].

Термін «пряме відновлення» не означає, що процеси, які до нього відносяться, мають маршрут простіший, ніж використання доменної печі. Пряме відновлення (DR) визначається як будь-який процес, у якому металеве залізо виробляється відновленням залізної руди при температурах, нижчих за температуру плавлення заліза [12]. Продукт процесу DR називається залізом прямого відновлення (DRI).

Уведення в промислове використання процесів прямого відновлення залізних руд почалося в 1950-х роках. Багато прихильників вважали їх справжньою альтернативою процесу відновлення залізної руди доменному процесу, однак різкого збільшення світового виробництва за цим напрямком не відбулося [13—15]. Основні причини цього полягають в тому, що процеси прямого відновлення із використанням вуглецевмісних відновників не відходять повністю від викидів CO₂, тому на першому місці повинні бути процеси відновлення за допомогою водню. Проте для отримання водню потрібний великий вклад енергії. «Зелений» водень виробляється шляхом електролізу води з використанням постійного електричного струму. Для отримання 1 кілограму водню потрібно приблизно 9 кг (9 л) чистої води. При цьому для виробництва цього кілограму водню за теоретичними розрахунками система електролізу при 100 % передбачуваній ефективності потребує 39,4 кВт·год електроенергії. Реально існуючі наразі комерційні пристрої менш ефективні: мають ефективність на рівні 50—60 %. Тому затрати електроенергії складають приблизно 50 кВт·год на 1 кг водню. Як приклад, одному з високоефективних електролізерів АЕМ від компанії Enapter потрібно 53,3 кВт·год для виробництва 1 кг водню. [16—17]. Тобто розвиток цього напрямку можливий тільки там, де доступна дешева енергія. Крім того, розвиток ринку сталевого брухту як сировини, якою торгують у світовому масштабі, протягом багатьох років працював проти прогнозованого попиту на високоякісні DRI/HBI.

Формулювання мети дослідження

Таким чином, актуальними є як дослідження з розробки дешевого способу отримання водню, так і розробка альтернативних способів прямого отримання заліза з руд. Альтернативним варіантом прямого отримання заліза може бути термічна дисоціація з його оксидів (термоліз). Однак відомо, що для цього потрібні зависокі температури. В роботі наведені результати термодинамічної оцінки впливу тиску (саме його розрідження, а не заміни на нейтральний газ) на процес прямого розкладання оксидів заліза під дією температури.

Методика дослідження

Можливість перебігу реакцій та ступінь чи повноту їх здійснення може бути передбачена та оцінена через термодинамічні характеристики — енергію Гіббса та константу рівноваги реакції.

Загалом реакція дисоціації оксидних сполук має вигляд:



Енергія Гіббса, яка оцінює можливість перебігу реакцій, відповідає виразу [18,19]:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P^0}, \quad (2)$$

де ΔG^0 — енергія Гіббса за стандартних умов (визначається за наявними в літературі рівняннями залежності від температури), Дж/моль·К; P^0 — тиск навколо системи (для відкритої системи відповідає $1,01 \cdot 10^5$ Па); P_{O_2} — парціальний тиск кисню в системі, Па; R — універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К).

Константа рівноваги, що оцінює повноту протікання реакції дисоціації відповідає рівнянню:

$$K = \frac{P_{O_2}^{y/2} \cdot a_{Me}^x}{a_{MeOy}}. \quad (3)$$

Якщо представлені у рівнянні фази не утворюють розчинів між собою і перебувають у чистому вигляді, то їх активності a_{Me} та a_{MeOy} дорівнюють 1 та

$$K = P_{O_2}^{y/2}, \quad (4)$$

і відповідно:

$$\ln \frac{P_{O_2}}{P^0} = \frac{-\Delta G^0}{RT}. \quad (5)$$

Величини P_{O_2} та ΔG є функціями температури та визначають наскільки «міцним» є оксид. Чим менше величина P_{O_2} та більше ΔG , тим міцніше даний оксид.

Можливість здійснення реакції дисоціації залежить від співвідношення рівноважного парціального тиску кисню (P_{O_2}) і фактичного парціального тиску кисню в газовій фазі. Відповідно до рівняння Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = RT(\ln P_{O_2}^{\text{факт}} - \ln P_{O_2}), \quad (6)$$

якщо $P_{O_2}^{\text{факт}} > P_{O_2}$, то $\Delta G^0 > 0$ і відбувається утворення оксиду, якщо $\Delta G^0 < 0$ відбувається дисоціація.

На діаграмі на рис. 1 наведено залежність енергії Гіббса від температури [18]. Відповідно до термодинамічних постулатів розкладання оксидів можливе за умов, за яких енергія Гіббса реакцій утворення оксидів набуває позитивних значень ($\Delta G_0 > 0$). Відповідно до діаграми, наприклад, для оксиду заліза II (FeO) розкладання можливо за досить високих температурах (більше 3500 °C).

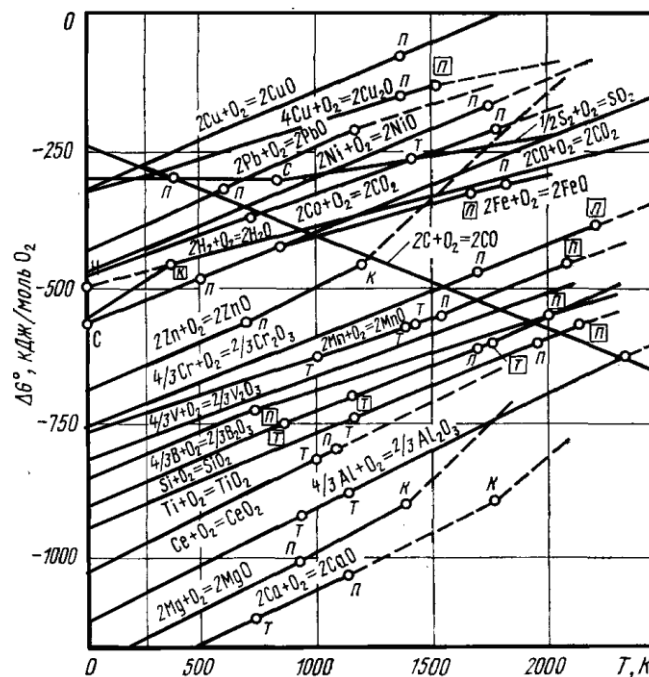
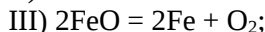
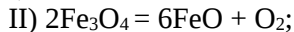
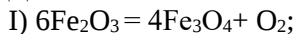


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса реакцій утворення оксидів від температури [18]

У системі Fe—O наявні декілька оксидів: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Послідовність дисоціації за умов наявності декількох оксидів відповідає принципу послідовності перетворень А.А. Байкова (хімічні перетворення відбуваються послідовно через хімічні сполуки, існуючі в даній системі, тобто від вищого оксиду до нижчого через проміжні сполуки). Відповідно для заліза ряд послідовної дисоціації виглядає так: Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO.

Дисоціація оксидів заліза при $t > 570^\circ\text{C}$ протікає за наступними реакціями:



при $t < 570^\circ\text{C}$ FeO проявляє себе як нестійка сполука, тому реакції (II) і (III) не відбуваються, а відбувається реакція

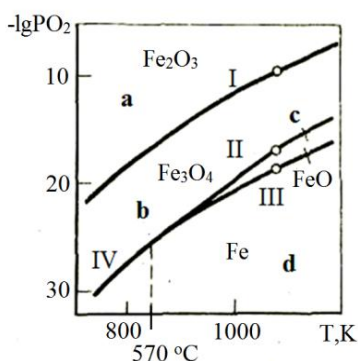
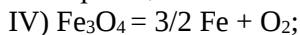


Рис. 2. Залежність пружності дисоціації оксидів заліза від температури [18]

При високих температурах (вище 1450°C за наявності кисеньвмісного середовища) оксид Fe₂O₃ не стійкий і може розпадатися.

На рис. 2 відповідно до наявних у літературі даних [18] наведено залежності логарифма пружності дисоціації (логарифма парціального тиску кисню) оксидів заліза від температури. Цифри біля кривих відповідають реакціям (I)—(IV).

При $t > 570^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}_2(\text{FeO})} < P_{\text{O}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$ й оксид FeO міцніший, ніж Fe₃O₄. Тобто при розкладанні оксиду Fe₃O₄ утвориться стійкий оксид FeO. При 570°C $P_{\text{O}_2(\text{FeO})} = P_{\text{O}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)}$ оксиди мають однакову міцність. При цій температурі в рівновазі знаходяться 4 фази: Fe₃O₄ — FeO — Fe — O₂. Система нонваріантна. За цією діаграмою можливо встановити області існування конденсованих фаз.

Область «а» відповідає області існування Fe₂O₃, для якої розподіл парціальних тисків кисню оксидів та кисню відповідно відносяться як: $P_{\text{O}_2(\text{факт})} > P_{\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)} > P_{\text{O}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)} > P_{\text{O}_2(\text{FeO})}$. Це значить, що при такому парціальному тиску кисню залізо, вюстит і магнетит повинні окислюватися до гематиту (Fe₂O₃).

Область «б» — область стійкого існування магнетиту (Fe₃O₄). Для неї розподіл парціальних тисків кисню складає: $P_{\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)} > P_{\text{O}_2(\text{факт})} > P_{\text{O}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)} > P_{\text{O}_2(\text{FeO})}$. Відповідно гематит (Fe₂O₃) за температурних умов цієї області повинен дисоціювати з утворенням магнетиту (Fe₃O₄), а вюстит (FeO) або залізо навпаки зазнавати окислення до магнетиту (Fe₃O₄).

Область «с» відповідає стійкому стану вюститу (FeO). Для цієї області відношення парціальних тисків оксидів та кисню у системі: $P_{\text{O}_2(\text{Fe}_2\text{O}_3)} > P_{\text{O}_2(\text{Fe}_3\text{O}_4)} > P_{\text{O}_2(\text{факт})} > P_{\text{O}_2(\text{FeO})}$. Це свідчить про те, що за умов, які відповідають цій області, оксиди гематит та магнетит (Fe₂O₃ і Fe₃O₄) будуть відновлюватися з утворенням вюститу (FeO), а металеве залізо буде окислюватися до вюститу (FeO).

Область «д» на рис. 2, яка відповідає стійкому стану Fe, бажана для досягнення при розкладанні оксидів. Для цієї області, відповідно, повинні дотримуватися вимоги поєднання досить низького парціального тиску кисню в системі в та високих температур.

Виклад основного матеріалу

Відповідно до наявних відомостей, залежності енергії Гіббса від температури для реакцій (I)—(III) дещо відрізняються:

Для реакції I $\Delta G^0 = 586770 - 340,2T$ відповідно до [20],

$\Delta G^0 = 500600 - 280,7T$ відповідно до [18],

$\Delta G^0 = 457264,8 - 267,1T$ відповідно до [21].

Для реакції II $\Delta G^0 = 858200 - 392,6T$ відповідно до [20],

$\Delta G^0 = 858200 - 392,6T$ відповідно до [18],

$\Delta G^0 = 647127,6 - 262,5T$ відповідно до [21].

Для реакції III $\Delta G^0 = 256061 - 53,7T$ відповідно до [20],

$\Delta G^0 = 256061 - 53,681T$ відповідно до [18]

$\Delta G^0 = 529093,3 - 139,4T$ відповідно до [21].

Результати розрахунків відповідно до наведених рівнянь представлені на рис. 3. Відповідно до фізико-хімічних умов перебігу реакцій розкладання оксидів заліза, наведених вище, вільне протікання відповідних реакцій розкладання відбуватиметься при від'ємних показниках енергії Гіббса. Для реакції розкладання гематиту всі три рівняння мають різний вигляд, однак результати розрахунку за ними досить близькі й точка перетину осі ОХ, тобто умовна температура початку розкладання, співпадає для рівнянь з [20] та [21] — 1700 К, та дещо вища для рівняння з [18] — 1800 К.

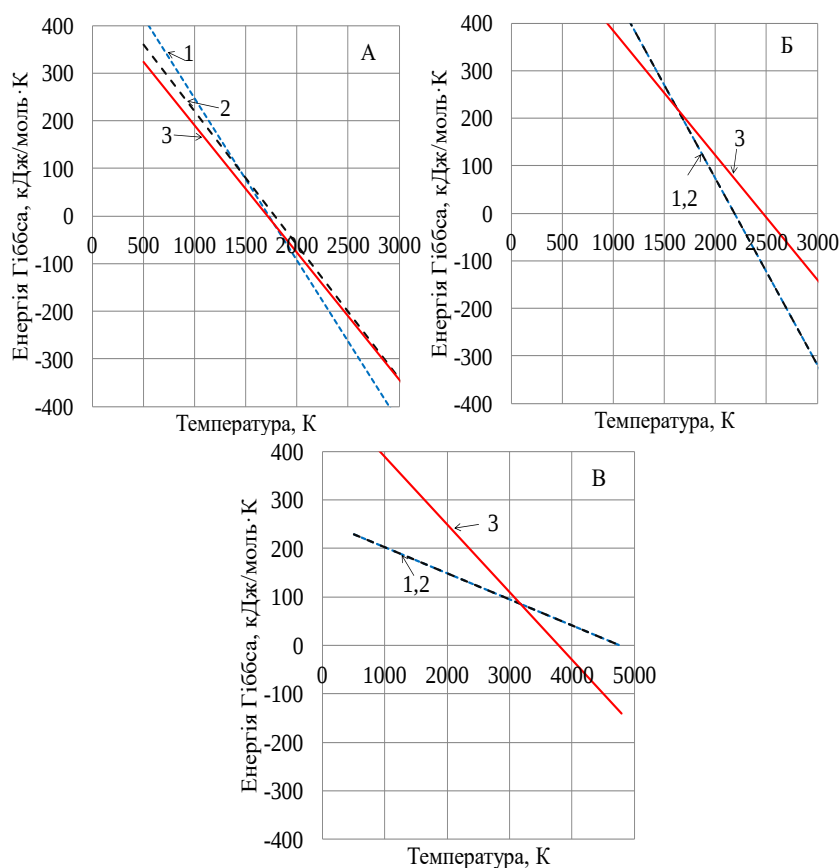


Рис. 3. Залежність енергії Гіббса від температури для реакції розкладання гематиту за реакцією (I) — А, магнетиту за реакцією (II) — Б, вюститу за реакцією (III) — В: 1 — 3 відповідно до рівнянь з джерел [18], [20], [21]

Для умов розкладання магнетиту та вюститу рівняння з [20] та [18] співпадають, тому результати розрахунку за ними отримано однакові. Рівняння з [21] має відмінність. Відповідно для магнетиту умовна температура початку розкладання, точка, коли енергія Гіббса стає від'ємною, за отриманими результатами розрахунку знаходиться в проміжку 2200—2245 К. Для вюститу подібна величина складає 3800—4800 К. Відповідно до наявних в літературі відомостей про результати фактичних досліджень температура початку розкладу гематиту за умов звичайної атмосфери (без додаткового створення інертного середовища) складає 1633—1665 К [22—24]. У інертному середовищі відповідно [19, 22—24] 1537 К.

Тобто дані, отримані за рівняннями відповідно до джерела [21], досить близькі до отриманих фактично різними дослідниками температур розкладання гематиту.

Для хімічних перетворень за реакціями I—III продуктом реакції розкладання оксидів є газоподібний кисень. Відповідно температура початку розкладання буде залежати від парціального тиску кисню в середовищі та загального тиску в системі. За законом Ле-Шательє при зниженні як загального тиску в системі так і, відповідно, парціального тиску кисню реакція розкладання повинна протікати в прямому напрямку. Залежність температури початку реакції від тиску газової складової реакції за умов прийняття рівності одиниці активностей твердих компонентів, має вигляд [21]:

$$T_{n.p.} = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \ln K} = \frac{\Delta H}{\Delta S - R \ln P_{O_2}} \quad (7)$$

Результати проведених розрахунків залежності температури початку реакції розкладання від тиску кисню в системі для реакцій I—III відображено у графічних залежностях на рис. 4. Можна зробити висновок, що зниження тиску кисню й, відповідно, тиску в системі в половину (до 0,5 атм) призводить до зниження температури початку розкладання гематиту на 37,5°, магнетиту на 54°, а вюститу на 154° (до температур 1674 К, 2137 К та 3641 К відповідно). Подальше зниження тиску ще в половину (до 0,25 атм) призводить до подальшого зниження температури початку дисоціації речовин на 35,5°, 52,5° та 144° (відповідно до температур 1639 К, 2358 К та 3497 К).

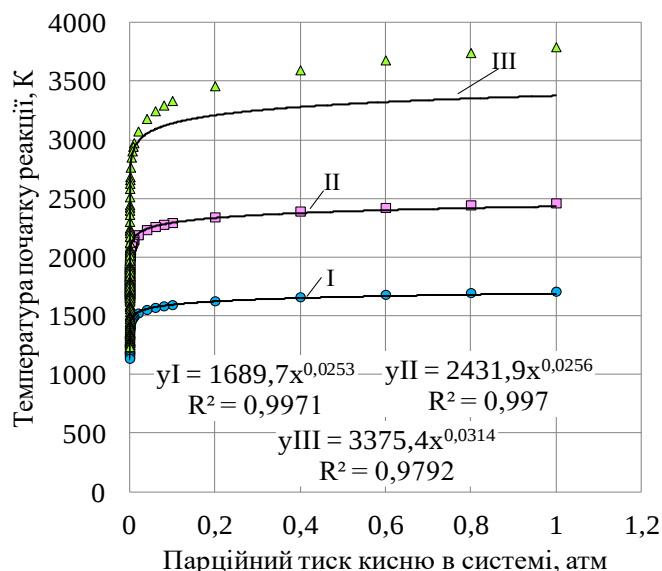


Рис. 4. Залежність температури початку реакцій I—III від парціального тиску кисню в системі

Передбачуване зниження температури складає 2 % для реакцій I та II та 4 % для реакції III до тиску в системі близько 0,1 атм. При подальшому більш глибокому зниженні тиску до $1 \cdot 10^{-3}$ атм температури початку реакції складатимуть 1260 К, 1800 К та 2250 К, що у 1,2—1,4 рази менше, ніж при атмосферному тиску (більші значення відповідають реакції III). Зниження до тиску $1 \cdot 10^{-5}$ атм призведе до зниження температури у 1,35—1,68 рази (більші значення частки відповідають реакції III) до температур 1260 К, 1806 К та 2250 К.

Висновки

Проведений термодинамічний аналіз процесу термічного розкладання оксидів заліза та впливу на них розрядження показав, що зниження тиску кисню й, відповідно, тиску в системі призводить до поступового зниження температури розкладання оксидів. Ефективним з точки зору зниження температури розкладання можна вважати зниження тиску до $1 \cdot 10^{-5}$ атм, що повинно відобразитися у зниженні температури у 1,35—1,68 рази для розглянутої системи оксидів. Відповідно досить перспективним є питання дослідження впливу розрідження (вакууму, а не простої заміни середовища на нейтральне) на температуру початку дисоціації досліджуваних оксидів задля досягнення розкладання насамперед оксидів заліза з отриманням чистого заліза за умов більш низьких, легше досяжних температур.

Список використаної літератури

1. Що таке зелена металургія? URL: <https://greensteel.com.ua/zelena-metallurgiya/shho-take-zelena-metallurgiya/>
2. Інтерв'ю CEO METINVESTУ Юрій Риженков 12.07.2023 «Ми маємо конкурентну перевагу...». URL: <https://metinvest.media/ua/page/mi-mamo-konkurentnu-perevagu-zelena-metallurgiya--shans-dlya-ukrani-pravilno-ntegruvati-vlasnu-ekonomku-v-ekonomku-s--ceo-metinvestu-yury-rizhenkov>
3. Bhattacharya P., Datta M. Overview of Iron and Steel Making Process in an Integrated Steel Plant June–July 2023. September 2023. <http://doi.org/10.6084/m9.figshare.24086994.v1>
4. Fan Z., Friedmann S.J. Low-carbon production of iron and steel: technology options, economic assessment, and policy. *Jouli*, 2021. Vol.5. P. 829–862.
5. Scarnati T.M., Alvarez I., Sammt F.L. Use of DRI in steelmaking. *Feinman J. and Mac Rae D.R. Direct Reduced Iron: Technology and economics of production and use. Ch. 9*, Warrendale, PA: Iron and Steel Society, 1999. P. 127–144.
6. Bisen A. Industrial project report on metallurgical review: Production of direct reduced iron (DRI & HBI). Technical report, 2024.
7. Ramakgala C., Danha G. A review of ironmaking by direct reduction processes: Quality requirements and sustainability. *Procedia Manufacturing*, 2019. Vol. 35. P. 242–245.
8. Zervas T., McMullan J.T., Williams B.C. Direct smelting and alternative processes for the production of iron and steel. *International journal of energy research*, 1996. Vol. 20. P. 1103–1128.
9. Dutta S.K., Sah R. Direct reduced iron: production. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. Taylor and Francis: New York, 2016. P. 1082–1108.
10. Bahgat M., Abdel Halim K.S., El-Kelesh H.A., Nasr M.I. Behaviour of wüstite prepared from Baharia iron ore sinter during reduction with CO–CO₂–N₂ gas mixture. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 2011. Vol. 120(2). P. 102–110.
11. Spreitzer D., Schenk J. Reduction of iron oxides with Hydrogen – a review. *Res. Internat.* 2019. Vol. 20(10). P. 1900108.
12. Osborne D. The coal handbook: towards cleaner production: coal production, 1st Edition. Woodhead Publishing, 2013. 1360 p.
13. Meissner S. Reduction and meltdown of pellets in the ITmk3 process. The 11th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking, 2002. P. 6.
14. Lungen H.B., Steffen R. Stand und Zukunftsperspektiven der alternativen Erzreduktionsverfahren, Berichtsband der 134. Vollsitzung des Hochofenausschusses, Düsseldorf, 24 May 2007.
15. 2023 World Direct Reduction Statistics. URL: https://www.midrex.com/wp-content/uploads/MidrexSTATSBook2023.Final_.pdf
16. Maggiolino S. Technological achievements and experience on H₂ use for DRI production in Energiron plants. Proceedings of METEC and 4th ESTAD, Düsseldorf, 24 to 28 June, 2019.
17. General Green Hydrogen Knowledge. URL: https://www.hydrogennewsletter.com/faq-general-green-hydrogen-knowledge/#google_vignette
18. Rao Y.J. *Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical process*. Cambridge univ.press. Cambridge, 1985. 883 p.
19. Qu Y., Yang Y., Zou Z., Zeilstra C., Meijer K., Boom R. Thermal decomposition behavior of fine iron ore particles. *ISIJ International*, 2014. Vol. 54. No. 10. P. 2196–2205.
20. Xing L., Qu Y., Wang C., Shao L., Zou Z., Song W. Kinetic study on thermal decomposition behavior of hematite ore fines at high temperature. *Metall. Mater. Trans. B*, 2020. Vol. 51. P. 395–406.
21. Shamsuddin M. *Physical chemistry of metallurgical processes*. John Wiley & Sons, Inc., 2016. 608 p.
22. Salmani M., Alamdari E.K., Firoozi S. Isoconversional analysis of thermal dissociation kinetics of hematite in air and inert atmospheres. *J. Therm. Anal. Calorim*, 2017. Vol. 128. P. 1385–1390.

23. Darken L.S., Gurry R.W. The system Iron—Oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *J. Am. Chem. Soc.*, 1946. Vol. 68. P. 798–816.
24. Ferreira S., Siguin D., Garcia F. Thermal analysis of sintering of magnetite pellets. *Ironmak. Steelmak.* 1994. Vol. 21. P. 119–123

ESTABLISHMENT OF THERMODYNAMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL PREREQUISITES FOR DIRECT OBTAINING IRON BY THERMOLYSIS OF OXIDES

In modern conditions, iron-carbon alloys, in particular steel, remain the main structural material. At the same time, the main way of their production is the “blast furnace – oxygen converter” chain. However, the blast furnace method of obtaining cast iron, as well as the oxygen converter process, has a significant negative impact on the environmental situation. This especially concerns the share of carbon oxide emissions. This forces scientists to develop alternative ways of obtaining iron raw materials – direct reduction iron, for the subsequent production of steel. All existing direct reduction methods require a reducing agent that has a greater affinity for oxygen. Most often, this is carbon or its oxides, as well as hydrogen. The use of carbon-containing materials does not solve the problem of carbon oxide emissions. Hydrogen requires significant energy investments to obtain it in the quantities required for the reduction process. An alternative may be thermolysis – the process of decomposition of oxides under the influence of temperature. However, for iron oxides, this process has significant limitations – too high temperatures. This is especially true for divalent iron oxide FeO, which has a decomposition temperature of more than 3500 °C. The paper presents the results of an analytical thermodynamic study of the decomposition process of iron oxides of the Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO system under conditions of elevated temperatures and the effect of vacuum on the decomposition processes of these iron oxides (according to the Gibbs energy index of the decomposition reactions and the effect of the partial pressure of oxygen on the decomposition onset temperature). It was established that to achieve a visible effect on reducing the decomposition temperature, it is necessary to create a vacuum of up to 1·10⁻⁵ atm, which should be reflected in a temperature decrease of 1.35–1.68 times for the Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO oxide system. Accordingly, the issue of studying the effect of vacuum (not simply replacing the medium with a neutral one) on the dissociation onset temperature of the studied oxides is promising in order to achieve decomposition, first of all, of iron oxides with the production of pure iron under conditions of lower, more easily achievable temperatures.

References

- [1] Shcho take zelena metalurgii? [What is green metallurgy?]. <https://greensteel.com.ua/zelena-metalurgiya/shho-take-zelena-metalurgiya/> [in Ukrainian]
- [2] Interviu z CEO METINVESTU Yurii Ryzhenkov 12.07.2023 «My maiemo konkurentnu perevagu...». [Interview with CEO of METINVEST Yuriy Ryzhenkov 07/12/2023 “We have a competitive advantage...”.]. <https://metinvest.media/ua/page/mi-mamo-konkurentnu-perevagu-zelena-metalurgiya--shans-dlya-ukrani-pravilno-ntegruvati-vlasnu-ekonomku-v-ekonomku-s--ceo-metinvestu-yury-rizhenkov> [in Ukrainian]
- [3] Bhattacharya P., Datta M. (2023) Overview of Iron and Steel Making Process in an Integrated Steel Plant June-Juli 2023
- [4] Fan Z., Friedmann S.J. (2021) Low-carbon production of iron and steel: technology options, economic assessment, and policy. *Jouli*. vol.5. P. 829–862.
- [5] Scarnati T.M., Alvarez I., Sammt F.L. (1999) Use of DRI in steelmaking. *Feinman J. and Mac Rae D.R. Direct Reduced Iron: Technology and economics of production and use. Ch. 9*, Warrendale, PA: Iron and Steel Society. P. 127–144.
- [6] Bisen A. (2024) Industrial project report on metallurgical review: Production of direct reduced iron (DRI & HBI). Technical report.
- [7] Ramakgala C., Danha G. (2019) A review of ironmaking by direct reduction processes: Quality requirements and sustainability. *Procedia Manufacturing*. vol. 35. P. 242–245.

- [8] Zervas T., McMullan J.T., Williams B.C. (1996) Direct smelting and alternative processes for the production of iron and steel. *International journal of energy research*. vol. 20. P. 1103–1128.
- [9] Dutta S.K., Sah R. (2016) Direct reduced iron: production. *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. CRC Press. P. 1082–1108
- [10] Bahgat M., Abdel Halim K.S., El-Kelesh H.A., Nasr M.I. (2011) Behaviour of wüstite prepared from Baharia iron ore sinter during reduction with CO–CO₂–N₂ gas mixture. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*. vol. 120(2). P. 102–110.
- [11] Spreitzer D., Schenk J. (2019) Reduction of iron oxides with Hydrogen — a review. *Res. Internat.* vol. 20(10). 1900108.
- [12] Osborne D. (2013) *The coal handbook: towards cleaner production: coal production* (1st Edition). Woodhead Publishing.
- [13] Meissner S. (2002) Reduction and meltdown of pellets in the ITmk3 process. *The 11th Japan-Germany Seminar on Fundamentals of Iron and Steelmaking*, 6.
- [14] Lungen H.B., Steffe, R. (24 May 2007) Stand und Zukunftsperspektiven der alternativen Erzreduktionsverfahren, *Berichtsband der 134. Vollsitzung des Hochofenausschusses*, Düsseldorf.
- [15] 2023 World Direct Reduction Statistics. https://www.midrex.com/wp-content/uploads/MidrexSTATSBook2023.Final_.pdf
- [16] Maggiolino S. (24 to 28 June 2019) Technological achievements and experience on H₂ use for DRI production in Energiron plants. *Proceedings of METEC and 4th ESTAD*, Düsseldorf.
- [17] General Green Hydrogen Knowledge. https://www.hydrogennewsletter.com/faq-general-green-hydrogen-knowledge/#google_vignette
- [18] Rao Y.J. (1985) *Stoichiometry and thermodynamics of metallurgical process*. Cambridge univ.press. Cambridge.
- [19] Qu Y., Yang Y., Zou Z., Zeilstra C., Meijer K., Boom R. (2014) Thermal decomposition behavior of fine iron ore particles. *ISIJ International*. vol. 54(10). P. 2196–2205.
- [20] Xing L., Qu Y., Wang C., Shao L., Zou Z., Song W. (2020) Kinetic study on thermal decomposition behavior of hematite ore fines at high temperature. *Metall. Mater. Trans. B*. vol. 51. P. 395–406.
- [21] Shamsuddin M. (2016) *Physical chemistry of metallurgical processes*. John Wiley & Sons, Inc.
- [22] Salmani M., Alamdari E.K., Firoozi S. (2017) Isoconversional analysis of thermal dissociation kinetics of hematite in air and inert atmospheres. *J. Therm. Anal. Calori.* vol. 128. P. 1385–1390.
- [23] Darken L.S., Gurry R.W. (1946) The system Iron — Oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 68. P. 798–816.
- [24] Ferreira S., Siguin D., Garcia F. (1994) Thermal analysis of sintering of magnetite pellets. *Ironmak. Steelmak.* vol. 21. P. 119–123.

Надійшла до редакції 09.10.2025

Прийнята після рецензування 21.10.25

Опублікована 23.10.2025