УДК 669.162.2:541.127

Ю.С. Пройдак, О.М. Гришин, А.А. Надточій, О.Г. Безшкуренко, О.С. Грек, О.В. Аносов

АНАЛІЗ КІНЕТИКИ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ЗА УЧАСТЮ ВОДНЮ І МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА ЇХ СУМІШЕЙ

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна

Метою роботи є аналіз фізико-хімічних закономірностей твердофазного відновлення оксидів заліза газовими сумішами H_2+CO. Розрахунки та експериментальні дослідження проводили з використанням термогравіметричної установки в температурному діапазоні 573−1273 K з варіюванням у складі газу відновника (H_2+CO). Експериментальні дослідження проводили на хімічно чистих оксидах заліза. Результати теоретичних та експериментальних досліджень свідчать про вплив різних температурних умов процесу на співвідношення швидкостей відновлення оксидів заліза чистими H_2 та CO. Така закономірність в умовах твердофазного відновлення, що контролюється значною мірою хімічною ланкою, має бути насамперед пов'язана з адсорбцією газів-відновників та газоподібних продуктів процесу. Показано суттєвий вплив супутніх реакцій (розпад CO та реакція водяного газу) на кінетичні закономірності відновлення оксидів заліза сумішами типу продуктів парової конверсії метану. Виконано фізико-хімічний аналіз твердофазного відновлення заліза шляхом вибору оптимального складу газового відновника (H_2+CO) та інших параметрів процесу, що забезпечує оптимальний швидкісний режим процесу та зменшує вуглецевий слід у продуктах відновлення. Розробка оптимального складу газової фази твердофазного відновлення оксидів заліза забезпечує прийнятний швидкісний режим, а також зниження вуглецю в продуктах.

Ключові слова: твердофазне відновлення, декарбонізація, швидкість відновлення, газові суміші, оксиди заліза.

DOI: 10.32434/0321-4095-2026-168-5-60-69

Вступ

В даний час велика увага приділяється питанням використання водню (зелена металургія) та проблемі декарбонізації. Кінцевою метою є значне зниження викидів парникових газів, скорочення видобутку копалин, підвищення ефективності процесів первинного вилучення металів з рудних матеріалів тощо. Пріоритетним напрямком у реалізації такої глобальної стратегії є розвиток технологій прямого отримання металів. Динаміка світового металургійного виробництва в останні десятиліття свідчить про неухильне зростання ролі таких технологій, що пов'язано також із посиленням екологічних вимог, зокрема щодо утилізації та залучення до сировинної бази металургії техногенних матеріалів. Значним залишається

© Ю.С. Пройдак, О.М. Гришин, А.А. Надточій, О.Г. Безшкуренко, О.С. Грек, О.В. Аносов, 2026

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

питання комплексного використання мінеральної сировини.

Близько 7% від загального обсягу виробленого у світі вуглекислого газу посідає на металургійну промисловість [1]. У середньому на тонну виготовленої сталі викидається 1,9 тонни вуглекислого газу. Впровадження нових технологічних рішень дозволить скоротити викиди вуглекислого газу та зробити процес виробництва заліза більш екологічним [2]. Найбільш актуальним напрямком слід відзначити впровадження водню в металургію, що дозволить знизити використання викопного палива і як наслідок значно скоротити викиди CO_2 та суттєво просунутися у напрямку декарбонізації [3].

Методика дослідження

Кінетичні дослідження газового та вуглецево-термічного відновлення рудних матеріалів, а також газифікації вуглецевих відновників було проведено на термогравіметричній установці проточного типу (рис. 1).

Установка забезпечувала можливість одночасного безперервного контролю змін маси досліджуваного зразка та поглинача CO_2, заповненого аскаритом. Цей контроль здійснювався автоматично за допомогою двох механоелектричних перетворювачів Е-2Д1 (1). Використані датчики перетворюють механічне переміщення на електричний сигнал постійного струму. Він, проходячи через схему масштабного дільника (2) і проти-ЕДС (3), записувався на діаграмній стрічці потенціометра КСП-4 (4).

Зразок досліджуваного матеріалу поміщали в сітчастий кошик із нержавіючої сталі (5) і підвішували до коромисла перетворювача. При цьому більшу частину маси кошика зі зразком та підвіски компенсувала спіральна пружина. Залишковий розбаланс системи встановлювали таким чином, щоб зміна маси проби перебувала в робочому діапазоні датчика. Аналогічно діяла система контролю маси поглинача діоксиду вуглецю (I). Оскільки перетворювач Е-2Д1 є про-

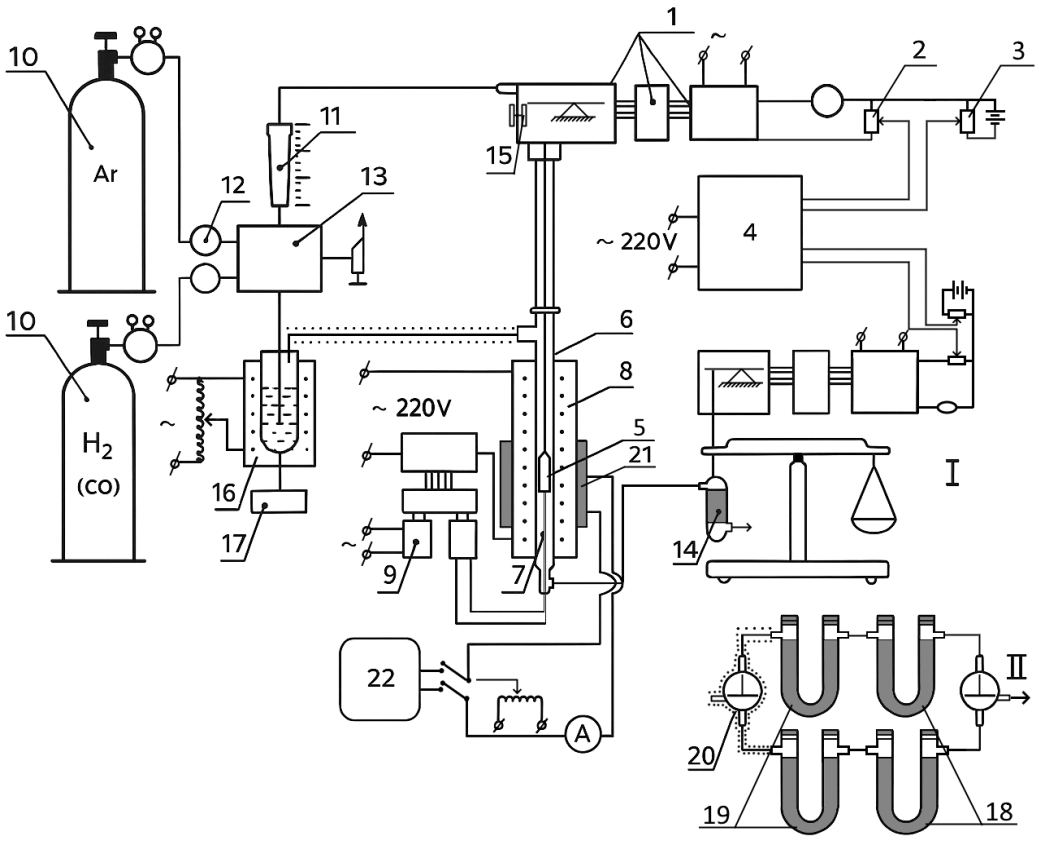


Рис. 1. Схема термогравіметричної установки: 1 – механоелектричний перетворювач; 2 – масштабний подільник; 3 – проти-ЕРС; 4 – автоматичний потенціометр КСП – 4; 5 – кошик із навіскою досліджуваного матеріалу; 6 – реактор; 7 – термопара ПР 30/6; 8 – резистивна піч; 9 – регулятор температури ВРТ-3; 10 – газові балони; 11 – ротаметр; 12 – регулятор витрати; 13 – клапанна коробка; 14 – поглинач CO_2; 15 – підйомник; 16 – сатуратор; 17 – ХА-термопара з ПП-63; 18 – поглиначі CO_2; 19 – поглиначі H2O; 20 – триходовий кран

порційним приладом, тобто одиниці навантаження відповідає одиниця величини вихідного електричного сигналу, запис зміни сигналу, що отримується на стрічці потенціометра, може бути прийнятий як часова залежність зміни маси зразка або поглинача CO_2. Масштаб запису попередньо встановлювали за переміщенням каретки потенціометра (мм) при створенні певного навантаження (мг) на кожен із датчиків. Блок-гальванометр датчика, що фіксує зміну маси зразка, розміщувався в коробці, яка герметично з'єднувалася з кварцовою реакційною трубкою (6). Усередину реакційної трубки, безпосередньо під дно кошика, вводили термопару ПР 30/6 (7). На зовнішній поверхні реактора намотували піч опору (8), температура якої регулювалася високоточним регулятором ВРТ-3 (9) з точністю $\pm 0{,}5^0$C.

Газова схема установки забезпечувала подачу в реактор інертного, відновного або окислювального газу з балонів (10) із заздалегідь заданою об'ємною швидкістю. Витрату газу контролювали за допомогою ротаметра РМ-А-0,063 ГУЗ (11) і регулювали регулятором витрати (12). Перемикання інертного газу на реакційноздатний і назад здійснювали через клапанну коробку (13). Газ, що виходив із реактора, у разі необхідності (під час відновлення оксидів заліза в потоці CO та вуглецевої термії) пропускали через поглинач CO_2 (14). Аргон, водень, моно- та діоксид вуглецю високого ступеня чистоти подавалися з балонів, а водяну пару отримували в сатураторі (16) шляхом випаровування дистильованої води. Температуру води вимірювали ХА-термопарою разом із вторинним приладом.

До початку експерименту кошик із зразком перебував у верхній «холодній» зоні печі. Після герметизації системи в реактор подавали інертний газ (аргон), встановлювали необхідну температуру печі та масштаби запису зміни маси зразка й поглинача діоксиду вуглецю. За допомогою підйомника (15) переносили кошик із зразком у робочу зону печі. Після «стабілізації» системи встановлювали за рахунок проти-ЕРС каретку потенціометра в потрібне початкове положення. Увімкнули запис сигналу датчиків і замість інертного газу подавали реакційноздатний.

Завершивши дослід, проводили зворотну заміну газів і піднімали вгору кошик із зразком. Після охолодження його зважували на аналітичних вагах ВЛА-200 М. За зміною маси зразка в ході досліду та величиною переміщення каретки КСП-4 контролювали масштаб запису сигналу датчика. Аналогічно чинили з поглиначем діоксиду вуглецю, який зважували до та після експерименту.

Контроль кінетики комплексного відновлення рудних матеріалів вуглецем у потоці CO не відрізнявся від розглянутого вище. Однак наявність водню в газовому потоці вимагала фіксації трьох величин: зміни маси зразка та кількостей H_2O і CO_2 у газах, що виходять із реактора.

Реалізація автоматичного зважування послідовно з'єднаних поглиначів водяної пари та діоксиду вуглецю пов'язана зі значними похибками, які зумовлені тягою гумових трубок, що з'єднують ці поглиначі. Тому до вимірювальної схеми були внесені корективи. Вони полягають у тому, що гази, які виходять із реактора, пропускалися по черзі через одну з двох паралельних гілок поглиначів H_2O (18) і CO_2 (19), заповнених ангідроном та аскаритом відповідно (рис. 1, варіант II). Перемикання здійснювалося за допомогою триходового крана (20) з періодичністю 3–5 хвилин. Поки гази проходили через пару поглиначів по одній гілці, іншу пару поглиначів зважували на аналітичних вагах. Потім їх повертали в систему, здійснювали перемикання гілок і зважували іншу пару.

Результати досліджень та їх обговорення

Аналіз процесів твердофазного відновлення заліза, хрому та марганцю показує, що обмежитися лише воднем, як відновником, без участі вуглецю (вільного чи зв'язаного) неможливо. Насамперед це стосується відновлення хрому, марганцю і багатокомпонентних губчастих лігатур. Заміна вуглецевмісних відновників воднем в такому випадку переводить процес на ділянку більш високих температур, що пов'язано з появою рідких фаз (рис. 2). Термодинамічно відновлення Ti, Cr і Mn (реакції 1, 2, 3) воднем можливе при температурах >2000 K ($\approx 1730^0$C).

$$Cr_2O_3 + 3H_2 = 2Cr + 3H_2O, \quad (1)$$

$$Mn_2O_3 + 3H_2 = 2Mn + 3H_2O, \quad (2)$$

$$TiO_2 + 2H_2 = Ti + 2H_2O. \quad (3)$$

Отримання за технологією твердофазного відновлення губчастих лігатур і порошкових матеріалів, що містять Cr, Mn та інші карбідоутворюючі елементи, що володіють до того ж високою спорідненістю до кисню, без участі вуглецю практично неможливо. З метою мінімізації вуглецю в процесі доцільно проводити комплексне відновлення вихідної шихти за участю $C+H_2$ (CH_4, CO); або газове відновлення сумішами H_2+CO. Однак, процес твердофазного від-

новлення (наприклад хрому, марганцю) газовими сумішами (H_2+CO) різного складу (CO/H_2=0,5÷3) термодинамічно заборонено (рис. 3). Для марганцю такий висновок стосується нижчого оксиду MnO.

Використання вуглецю вільного чи зв'язаного, приводить до утворення карбідів. У цьому випадку слід провести окислювальне зневуглецьовування отриманої лігатури.

Застосування метану у процесах твердофазного відновлення (зокрема хрому) досить широко представлено у публікаціях [4]. Розглядається кілька фізико-хімічних моделей такого процесу відновлення оксидів: відновлення «сирим» метаном; продуктами його термічного розкладання (C+H_2); продуктами його окисної конверсії (H_2+CO). Перший та останній варіанти можна розглядати на початковому етапі, як процеси газового відновлення, проте при появі металевої фази створює умови для утворення сажистого вуглецю за рахунок розпаду CO, CH_4.

Відновлення хрому, марганцю «сирим» метаном (реакції 4, 5) термодинамічно вже при T>873 K більш переважно, ніж відновлення воднем, а при T>973 K переважніше відновлення сумішами H_2+CO:

$$1/3Cr_2O_3+1/4CH_4=2/3Cr+1/2H_2O+1/4CO_2, \quad (4)$$

$$1/3Mn_2O_3+1/4CH_4=2/3Mn+1/2H_2O+1/4CO_2. \quad (5)$$

При цьому деяка частина метану диспропорціонує з випадінням сажистого вуглецю, який активно включається в процеси відновлення, навуглецьовування і карбідоутворення. У цій роботі не аналізується процес окислювальної димеризації метану на поверхні спеціальних каталізаторів з оксидами марганцю [5]. Для підтвердження отриманих результатів проведено термодинамічне моделювання складних систем $4Cr_2O_3+3CH_4$, $4Mn_2O_3+3CH_4$ та $4Fe_2O_3+3CH_4$ за допомогою програмного комплексу HSC Chemistry 6 (рис. 4).

За результатами аналізу можна констатувати:

– твердофазне відновлення оксидів хрому і марганцю воднем або сумішами його з вуглецевими газами до металевої фази термодинамічно заборонено;

– при використанні вуглецевмісних газів відбувається випадіння сажистого вуглецю та його взаємодія з металевою фазою;

– відновлення хрому на ділянці температур, що виключають появу рідких фаз, термодинамічно дозволено за участю вільного або зв'язаного вуглецю, однак це призводить до утворення карбідної фази;

– твердофазне відновлення марганцю воднем термодинамічно можливе лише до фази MnO.

Таким чином, виключити участь вуглецю в процесах твердофазного відновлення хрому і марганцю до металу неможливо. Твердофазне відновлення оксидів заліза воднем термодинамічно дозволено.

Слід зазначити, що поки найпоширенішим способом твердофазного відновлення рудних матеріалів на установках прямого отримання заліза є відновлення сумішами H_2+CO (риформінг природного газу); для деяких технологій – у присутності вуглецю.

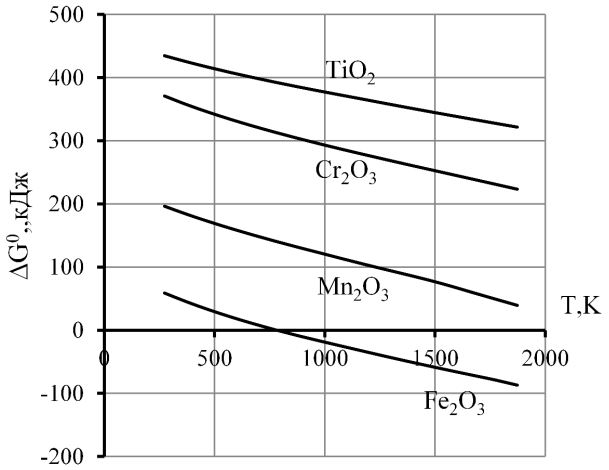


Рис. 2. Зміна енергії Гіббса реакцій відновлення оксидів чистим воднем

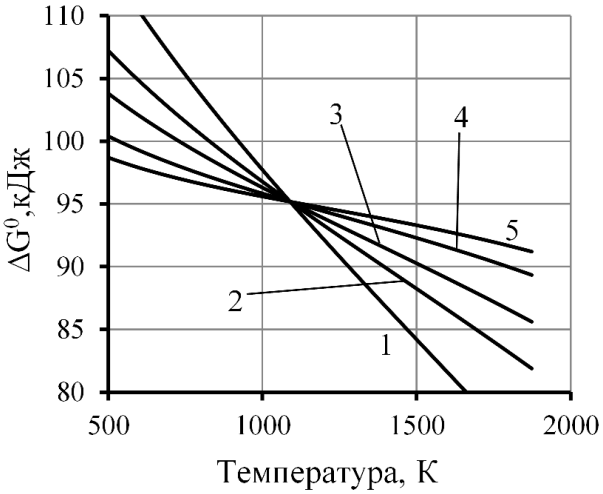


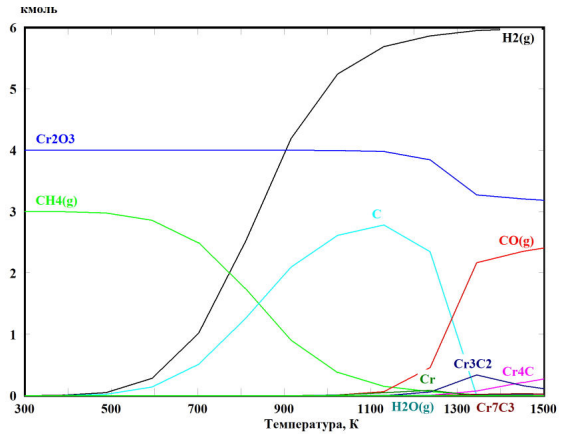
Рис. 3. Зміна вільної енергії Гіббса для реакцій газового відновлення Cr_2O_3: 1 – H_2; 2 – CO/H_2=0,5; 3 – CO/H_2=1; 4 – CO/H_2=2; 5 – CO/H_2=3

Проведено розрахунок рівноважних співвідношень продуктів відновлення оксидів Fe_2O_3 та Cr_2O_3 різними газами та їх сумішам, результати якого наведено на рис. 5.

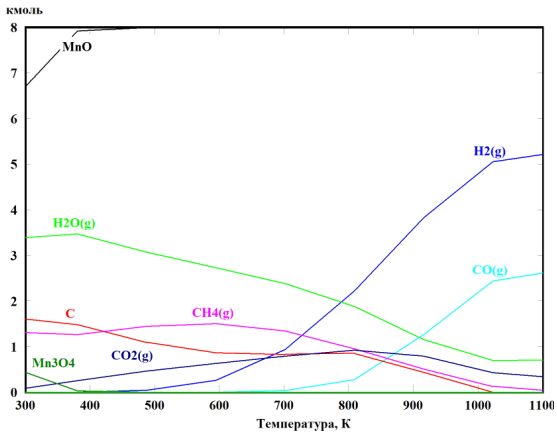
Аналіз даних розрахунків показав, що для Fe_2O_3 рівноважні співвідношення (H_2O/H_2) та (CO_2/CO) зростають із підвищенням температури та частки CO в суміші, що свідчить про поступове зміщення атмосфери в бік окислювальної. Це підтверджує, що для глибокого твердофазного відновлення Fe_2O_3 до металу найбільш ефективним є використання сумішей H_2+CO, де баланс газів дозволяє підтримувати відновний потенціал у системі. Для Cr_2O_3 співвідношення залишаються на порядок нижчими, навіть при високих температурах і CO-багатих сумішах. Це означає, що атмосфера зберігає відновний характер, але термодинамічно процес веде до утворення карбідів, а не чистого металу. Таким чином, Fe_2O_3 легко переходить у металеву фазу при використанні H_2 або сумішей H_2+CO, тоді як Cr_2O_3 навіть у відновних умовах не дає чистого металу без участі вуглецю, що узгоджується з загальними термодинамічними висновками.

Викладене вище дозволяє припускати дуже складну залежність швидкості відновлення залізорудних матеріалів сумішами H_2–CO від їх складу та розвитку супутньої реакції розпаду монооксиду вуглецю. Дійсно, про це говорять чисельні літературні дані та результати наших досліджень [6].

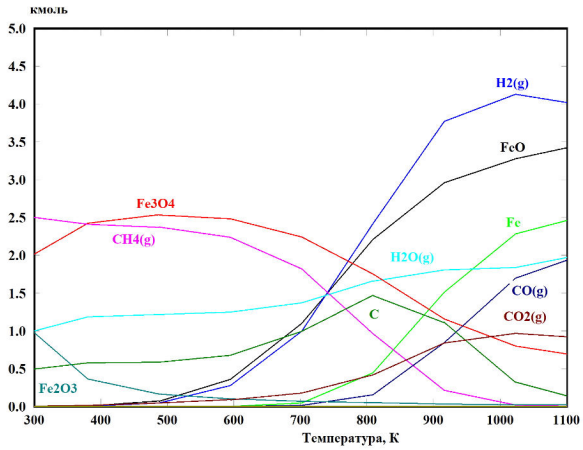
Співвідношення швидкостей відновлення оксидів заліза чистими H_2 та CO у різних температурних умовах неоднакові. Хоча результати окремих досліджень не завжди збігаються, є підстави вважати, що на ділянці низьких температур



а



б



в

Рис. 4. Результати термодинамічного моделювання складних систем: $4Cr_2O_3+3CH_4$ (а); $4Mn_2O_3+3CH_4$ (б); $4Fe_2O_3+3CH_4$ (в)

(до 873 K за даними [6]) перший ступінь відновлення гематиту монооксидом вуглецю відбувається швидше, ніж воднем. Це узгоджується з вищою температурою початку відновлення хімічно чисто Fe_2O_3 воднем у порівнянні з CO. До температури 573 K співвідношення $\upsilon_{CO} \geq \upsilon_{H2}$ зберігалося і на етапі переходу $Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ [7]. Зазначене співвідношення зберігалося аж до 723 K. Відновлення вюститу поблизу нижньої температурної межі його стабільного існування воднем і монооксидом вуглецю протікає з близькими швидкостями [6]. Перевищення температури понад умовно визначені межі приводить до зміщення співвідношення υ_{CO} та υ_{H2} у напрямку переваги водню [8,9].

Така закономірність в умовах відновлення, що контролюється значною мірою хімічною ланкою, має бути насамперед пов'язана з адсорбцією газів-відновників та газоподібних продуктів процесу [10]. Експериментальні відомості щодо цього питання обмежені. У діапазоні високих температур спостерігається адсорбційна перевага водню порівняно з монооксидом вуглецю [8]. Здатність до адсорбції газоподібних продуктів, як правило, ослаблена. При низьких температурах, навпаки, діоксид вуглецю і особливо водяні пари надають сильне адсорбційне гальмування в процесі відновлення [7]. Суттєво впливати на кінетику відновлення заліза H_2 і CO можуть також відмінності у ступені віддалення газової фази від рівноваги, у швидкостях хімічного реагування їх з киснем оксидів та у теплових ефектах взаємодій, що відбуваються. Підвищення ролі дифузійного газообміну внаслідок зростання температури та інших чинників зумовлює суттєві переваги водню перед CO незалежно від механізму дифузії газів у порах рудного тіла.

Однак навіть відоме співвідношення υ_{H2} та υ_{CO} не завжди дає змогу передбачити орієнтовну швидкість відновлення сумішами H_2–CO (υ_{H2-CO}) за тих самих умов. Монотонний характер зміни швидкості відновлення, що відповідає закону адитивності, нерідко порушується, причому υ_{H2-CO} може виявитися значно вищою або нижчою за суму $\upsilon_{H2}+\upsilon_{CO}$ (з урахуванням концентрації газів у суміші). За низьких температур в умовах перебігу попутної реакції (6) остання може сильно коригувати кінетичну картину процесу [6]:

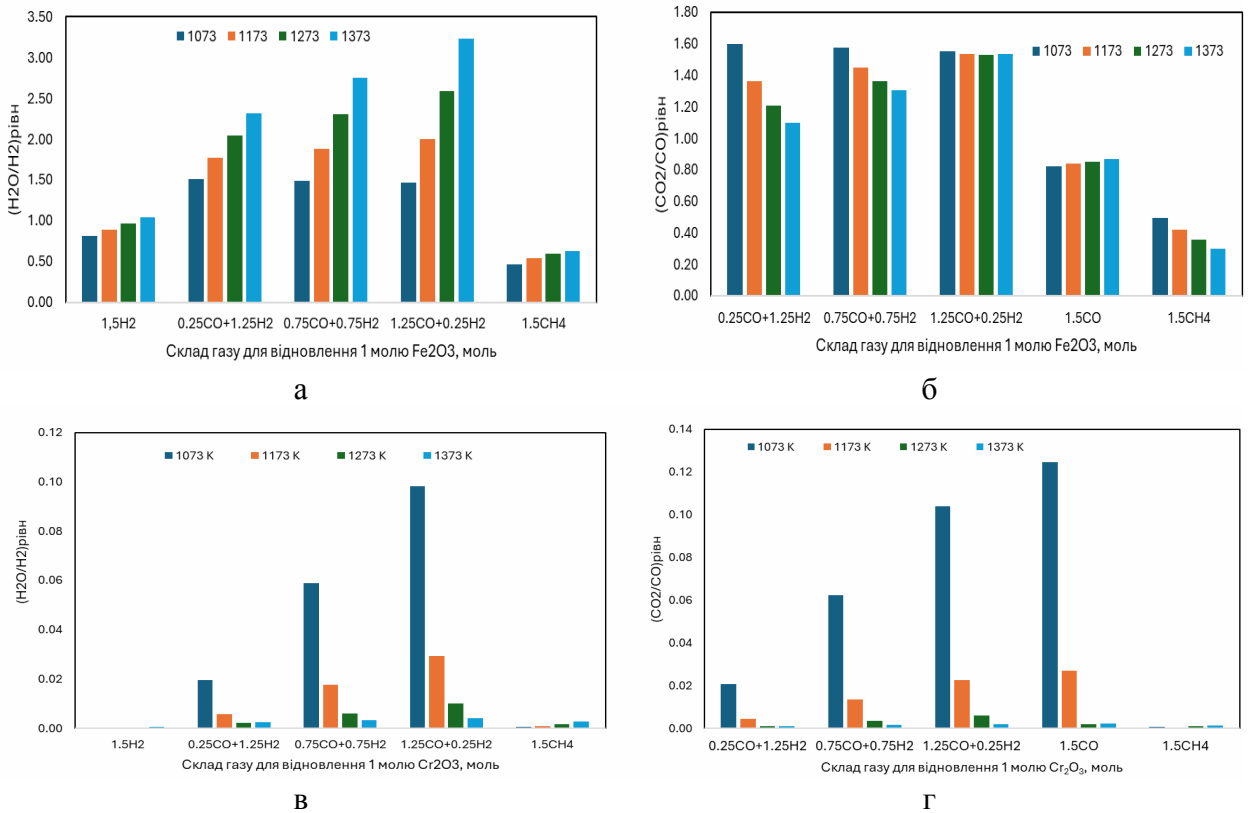


Рис. 5. Співвідношення продуктів відновлення $(H_2O/H_2)_{рівн}$ (а, в) та $(CO_2/CO)_{рівн}$ (б, г) оксидів Fe_2O_3 (а, б) та Cr_2O_3 (в, г) різними газами та їх сумішами при різних температурах

$$2CO=CO_2+C. \quad (6)$$

Ситуації, що виникають, істотно залежать від конкретної температури, співвідношення H_2 і CO, концентрацій H_2O та CO_2 у газовій фазі, а також від властивостей залізорудних матеріалів. Тому обмежимося окресленням лише загальних тенденцій.

Як зазначалося раніше, у низькотемпературному діапазоні відновлення гематиту та магнетиту відбувається за умов $\upsilon_{CO}>\upsilon_{H2}$. Тому заміна частини CO воднем у принципі повинна призводити до уповільнення процесу. Водночас спостерігається істотне гальмування реакції (6) (до 673–723 K), що сприяє відновленню. При концентраціях H_2 нижче 20–30% [6] переважає вплив у цьому напрямку, і часткова заміна CO воднем інтенсифікує видалення кисню, пов'язаного з залізом. У сумішах, багатих на водень, більшою мірою проявляється низька відновна здатність водню (у кінетичному плані), і швидкість відновлення знижується.

При вищих температурах добавки водню форсують розпад CO, ускладнюючи відновлення. Лише сильне розведення монооксиду вуглецю дає протилежний ефект. У процесі відновлення водень має кінетичні переваги перед CO (принаймні при 873 K і вище). Тому в умовах досить інтенсивного розпаду CO (до ~923 K) невелика кількість водню в суміші H_2–CO уповільнюють відновлення оксидів заліза (максимально при вмісті H_2 ≈10% [6]). Багаті воднем суміші забезпечують підвищені υ_{H2-CO}: поряд із співвідношенням $\upsilon_{H2}>\upsilon_{CO}$ позначається безперервне зменшення швидкості реакції (υ_P).

Нарешті, на ділянці температур, несприятливих реакції (6), остання слабко відбивається на кінетиці відновлення (чи взагалі не йде). Процес відновлення пришвидшується внаслідок збагачення суміші H_2–CO воднем.

Зміна описаних ситуацій для суміші 10% H_2+90% CO при підвищенні температури підтверджується даними наших досліджень. Реакція (6) може значною мірою визначати кінетику відновлення залізорудних матеріалів у потоці суміші H_2–CO, як це спостерігається у випадку чистого монооксиду вуглецю.

Поряд з розпадом CO і за його відсутності при відновленні оксидів заліза сумішами H_2–CO попутно протікає оборотна реакція (7):

$$CO_2+H_2=CO+H_2O. \quad (7)$$

Ця реакція може істотно визначати кінетичні закономірності відновлення. Як вона, так і зворотний процес належать до гетерогенно-каталітичних [11,12], але механізми їх реалізації не збігаються [12].

Реакція (8) на поверхні оксидів заліза, а також інших каталізаторів, загалом може бути зведена до хемосорбції водяної пари, кисень яких видаляється молекулами CO в формі діоксиду вуглецю в газову фазу [11]:

$$H_2O+CO=H_2+CO_2. \quad (8)$$

Думки про температурні умови, що забезпечують суттєвий її розвиток при відновленні залізорудних матеріалів, дуже різняться [6,8,11].

Найбільш докладно кінетичні закономірності реакції (8) було досліджено Гольдштейном із співавт. [13]. Вони встановили, що ефективними каталізаторами цієї реакції є Fe_3O_4, FeO, і, ймовірно, свіжевідновлене металеве залізо. Каталітична дія залізорудних матеріалів посилюється зі зростанням їхньої ступеня відновлення; зазначена специфіка сильніше позначається за низьких температур процесу. На активних залізооксидних матеріалах реакція водяного газу отримує значний розвиток вже при 673 K. Починаючи з 773 K вона протікає швидко і на деяких агломератах, а вище 973–1073 K практично досягає рівноваги за час контакту газу з різними залізорудними матеріалами. Було встановлено, що швидкість реакції (8) вище, ніж швидкість розпаду CO у тих самих умовах. Кокс істотно інтенсифікує взаємодію H_2O з монооксидом вуглецю за температур понад 1073–1173 K.

Про суттєвий вплив реакції (8) на кінетику відновлення оксидів заліза сумішами H_2–CO свідчать результати низки досліджень [8,14], які виявили значне перевищення υ_{H2-CO} над сумою υ_{H2} та υ_{CO} (з урахуванням парціальних тисків кожного із газів). Така картина мала місце у разі малих добавок H_2 до монооксиду вуглецю (1–5%). У присутності 5% H_2 (1073 K) швидкість відновлення (υ_B) зростала в ≈1,4 рази, наближаючись до швидкості відновлення залізняку чистим воднем. У дослідженні [14] встановлено інтенсифікацію процесу добавками H_2 до монооксиду вуглецю в широкому діапазоні складів: від 0 до ≈50% H_2. При цьому в дослідах з танкопористим агломератом спостерігалася яскраво виражена неадитивність результатів відновлення сумішшю H_2–CO та чистими газами. Подібна картина була спостережена авторами [8], але лише в сумішах, багатих воднем: 30% і більше.

Розглянуті закономірності повинні бути по-

в'язані з розвитком реакції (8), яка відбувається швидко. Вона регенерує більш активний відновник – водень, який при підвищених температурах забезпечує інтенсифікацію видалення кисню. Переваги H_2 як відновника порівняно з CO можуть реалізуватися як через кристалохімічну, так і через транспортні ланки процесу. Останній напрямок було детально проаналізовано у [14]. Високу ефективність водню він пояснює прискореною дифузією H_2–H_2O всередині рудних зерен, що зумовлена збільшенням кількості та поверхні пор, доступних для впливу відновника, за умови заміщення частини CO воднем. Важлива роль в умовах лімітування процесу внутрішньодифузійним газообміном приділяється реакції (8) авторами [14].

Дослідження засвідчили, що відхилення від адитивності швидкостей відновлення H_2, CO та їх сумішами проявляється як у початкових стадіях, так і за значного розвитку процесу. Відновлення магнетитових окатишів (1273 K) розвивалося при співвідношенні $\upsilon_{H2}>\upsilon_{CO}$: суміш типу продуктів парової конверсії природного газу забезпечувала швидкості процесу, що наближалися до υ_{H2}. Відхідні гази в дослідах з чистими H_2 та CO містили в середньому 9,2% H_2O та 2,1% CO_2, відповідно. У потоці суміші 75% H_2+25% CO концентрація водяної пари знижувалася до 7,3%, а діоксиду вуглецю зростала до 4,25%.

З огляду на співвідношення $\upsilon_{H2}>\upsilon_{CO}$ та близькість складу газоподібних продуктів до рівноваги реакції (8), можна сформулювати такі узагальнення. У первинних продуктах відновлення відношення % H_2O/% CO_2 перевищує рівноважне значення реакції водяного газу. Остання зумовлює перерозподіл кисню, підвищуючи концентрацію CO_2 шляхом зменшення вмісту водяної пари. Водень, що регенерується, знову включається у відновлення. Таким чином, молекули H_2 можуть неодноразово брати участь у видаленні кисню оксидів заліза, інтенсифікуючи процес. Як видно з даних табл., υ_{H2-CO} перевищує суму υ_{H2} і υ_{CO}.

Співвідношення швидкостей відновлення сумішшю75%H_2+25%CO та її окремими компонентами при температурі 1273 K

ω, %	$\upsilon_{H2+CO}/(\upsilon_{H2}+\upsilon_{CO})$
10	1,16
20	1,13
30	1,12
40	1,12
60	1,14
80	4,17

Неадитивність результатів відновлення окатишів сумішшю 75% H_2+25% CO та окремими газами на початку процесу повинна бути пов'язана в основному з перевагами H_2 перед CO у хімічній ланці. На заключному етапі позначаються головним чином дифузійні переваги водню, що регенерує реакція (8).

Цікаві дані були отримані при відновленні оксидів заліза сумішами H_2–CO в діапазоні низьких температур, коли має місце співвідношення $\upsilon_{CO}>\upsilon_{H2}$. Встановлено, що відновлення хімічно чистого Fe_2O_3 (527 K) істотно інтенсифікується при заміні частини H_2 на монооксид вуглецю; найбільш ефективними виявилися невеликі концентрації CO – 2,5–10%. Прискорення процесу монооксидом вуглецю виходить далеко за межі закону адитивності. Таким чином, можна пов'язати цей факт з каталітичною реакцією (7), механізм якої на оксидах заліза ще потребує вивчення. Допустивши її швидку течію на активному залізооксидному матеріалі, можна відзначити наступну ймовірну картину. У процесі відновлення сумішами H_2–CO кінетичні переваги CO призводять до надлишку CO_2 та дефіциту H_2O у первинних продуктах порівняно з рівноважним станом реакції (7). Ця реакція регенерує CO, молекули якого, повторно взаємодіючи з оксидами заліза, значно інтенсифікують процес.

Показано, що при відновленні криворізької руди (623 K) також спостерігалося співвідношення умов $\upsilon_{CO}>\upsilon_{H2}$. Заміна 1–5% CO воднем різко уповільнювала процес. Очевидно, менш активний залізорудний матеріал не забезпечував істотного розвитку реакції (7); кінетику процесу визначало адсорбційне гальмування його водяними парами – продуктом газового відновлення шихти.

Слід зазначити, що реакції (6), (7), (8) супутні для відновлення, не тільки впливають протягом останнього, а й пов'язані між собою. Наприклад, автори [6] відзначають можливу роль реакції водяного газу в прискореному розпаді CO на залізі вище 673 K.

Таким чином, розглянутий матеріал свідчить про те, що вибір оптимального складу газу в плані інтенсифікації процесів відновлення залізорудних матеріалів та зниження вуглецевого сліду, потребує одночасного врахування різних факторів.

Висновки

1. Вибір виду та оптимального складу відновника визначає кінетичний режим твердофазного відновлення заліза, що дозволяє керувати швидкістю процесу та ступенем видалення кисню з рудної шихти.

2. Твердофазне відновлення хрому та марганцю термодинамічно можливе за участю водню (сумішей H_2+CO) у поєднанні з вуглецем або метаном, що відкриває перспективи для комплексного вилучення цих елементів у багатокомпонентних системах.

3. Регулювання співвідношення C/H_2 та температури дозволяє знизити вміст вуглецю в продуктах твердофазного відновлення, що має важливе значення для отримання металів із заданими властивостями та мінімізацією небажаних домішок.

4. Неаддитивність швидкостей відновлення H_2, CO та їх сумішами спостерігається як на початкових стадіях, так і за глибокого розвитку процесу, що свідчить про складний характер взаємодії газових компонентів та необхідність урахування кінетичних ефектів при моделюванні.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Holappa L.* A general vision for reduction of energy consumption and CO_2 emissions from the steel industry // Metals. – 2020. – Vol.10. – No. 9. – Art. No. 1117.

2. *Routes* to reducing emissions from steel production / Davis C., Li Z., Styring P., Curry R., Holliman P.J. // Nat. Rev. Clean Technol. – 2025. – Vol.1. – P.890-902.

3. *Green* hydrogen-based direct reduction for low-carbon steelmaking / Rechberger K., Spanlang A., Sasiain Conde A., Wolfmeir H., Harris C. // Steel Res. Int. – 2020. – Vol.91. – Art. No. 2000110.

4. *Ernst M.S., Du Preez S.P.* An overview of H_2 and CH_4 as environmentally sustainable alternative reductants to C for chromite smelting / Miner. Eng. – 2023. – Vol.200. – P.107-118.

5. *Oxidative* dimerization of methane to C_2 hydrocarbons / Augaliev D.B., Erkibaeva M.K., Aidarova A.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. // Chem. J. Kaz. – 2021. – Vol.3. – No. 447. – P.18-24.

6. *El-Geassy A.-H.A.* Rate controlling step in the reduction of iron oxides; kinetics and mechanism of wustite iron step in H_2, CO and H_2/CO gas mixtures / IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2017. – Vol.229. – Art. No. 012002.

7. *Low-temperature*, carbon-free reduction of iron oxide / Prabhakaran K., Shafi K.V.P.M., Ulman A., Ajayan P.M., Homma Y., Ogino T. // Surf. Sci. – 2002. – Vol.506. – No. 1-2. – P.L250-L254.

8. *Reduction* kinetics of iron oxide pellets with H_2 and CO mixtures / Zuo H., Wang C., Dong J., Jiao K., Xu R. // Int. J. Miner. Metall. Mater. – 2015. – Vol.22. – P.688-696.

9. *Reduction* of wustite pellets with H_2-CO-CO_2 and H_2-CO_2 gas mixtures / Murayama T., Cho C.M., Higashi K., Ono Y. // Tetsu-to-Hagane. – 1988. – Vol.74. – No. 11. – P.2098-2105.

10. *L'vov B.V.* Thermochemical approach to the mechanism and kinetics of NiO reduction with hydrogen // Russ. J. Appl. Chem. – 2010. – Vol.83. – P.778-786.

11. *Chen W.-H., Chen C.-Y.* Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: a review // Appl. Energy. – 2020. – Vol.258. – Art. No. 114078.

12. *Munster P.I., Grabke H.J.* Kinetik der Wassergasreaktion an Eisen // Arch. Eisenhuttenwes. – 1980. – Vol.51. – No. 8. – P.319-324.

13. *The effect* of H_2 pressure on the reduction kinetics of hematite at low temperatures / Thuns N., Krooss B.M., Zhang Q., Stanjek H. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol.44. – No. 50. – P.27615-27625.

14. *Ishii K., Yagi J.* Reduction of iron ore sinter by H_2-CO gas mixtures / ISIJ Int. – 1986. – Vol.26. – No. 3. – P.220-228.

Надійшла до редакції 27.06.2026
Надійшла після виправлення 24.07.2026
Прийнята до публікації 17.09.2026
Опублікована 28.10.2026

ANALYSIS OF THE KINETICS OF THE REDUCTION OF IRON OXIDES IN THE PRESENCE OF HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE AND THEIR MIXTURES

Yu.S. Proydak, O.M. Grishin, A.A. Nadtochiy, O.G. Bezshkurenko, O.S. Grek *, O.V. Anosov

Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

* **e-mail: o.s.grek@ust.edu.ua**

The aim of this work is to analyze the physicochemical patterns of the solid-phase reduction of iron oxides by H_2+CO gas mixtures. Calculations and experimental studies were carried out using a thermogravimetric apparatus in the temperature range of 573−1273 K, varying the composition of the reducing gas (H_2+CO). The experimental studies were conducted on chemically pure iron oxides. The results of the theoretical and experimental studies indicate the influence of different temperature conditions of the process on the ratio of the rates of reduction of iron oxides by pure H_2 and CO. Under solid-phase reduction conditions, which are largely governed by the chemical stage, this pattern is thought to be primarily linked to the adsorption of reducing gases and gaseous reaction products. A significant influence of side reactions (CO decomposition and the water gas reaction) on the kinetic behavior of iron oxide reduction using mixtures similar to methane steam reforming products was observed. A physicochemical analysis of solid-phase iron reduction was carried out through selection of the optimal composition of the gaseous reducing agent (H_2+CO) and other process parameters, ensuring an optimal reaction rate and reducing the carbon footprint in the reduction products. The development of the optimal composition of the gas phase for the solid-phase reduction of iron oxides ensures an acceptable reaction rate, as well as a reduction in carbon content in the products.

Keywords: solid-phase reduction; decarburization; reduction rate; gas mixtures; iron oxides.

REFERENCES

1. Holappa L. A general vision for reduction of energy consumption and CO_2 emissions from the steel industry. *Metals.* 2020; 10(9): 1117. doi: 10.3390/met10091117.

2. Davis C, Li Z, Styring P, Curry R, Holliman PJ. Routes to reducing emissions from steel production. *Nat Rev Clean Technol.* 2025; 1: 890-902. doi: 10.1038/s44271-025-00045-3.

3. Rechberger K, Spanlang A, Sasiain Conde A, Wolfmeir H, Harris C. Green hydrogen-based direct reduction for low-carbon steelmaking. *Steel Res Int.* 2020; 91: 2000110. doi: 10.1002/srin.202000110.

4. Ernst MS, Du Preez SP. An overview of H_2 and CH_4 as environmentally sustainable alternative reductants to C for chromite smelting. *Miner Eng.* 2023; 200: 107-118. doi: 10.1016/j.mineng.2023.107118.

5. Augaliev DB, Erkibaeva MK, Aidarova AO, Tungatarova SA, Baizhumanova TS. Oxidative dimerization of methane to C_2 hydrocarbons. *Chem J Kaz.* 2021; 3(447): 18-24. doi: 10.32014/2021.2518-1491.44.

6. El-Geassy AHA. Rate controlling step in the reduction of iron oxides; kinetics and mechanism of wustite iron step in H_2, CO and H_2/CO gas mixtures. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2017; 229: 012002. doi: 10.1088/1757-899X/229/1/012002.

7. Prabhakaran K, Shafi KVPM, Ulman A, Ajayan PM, Homma Y, Ogino T. Low-temperature, carbon-free reduction of iron oxide. *Surf Sci.* 2002; 506(1-2): L250-L254. doi: 10.1016/S0039-6028(02)01374-2.

8. Zuo H, Wang C, Dong J, Jiao K, Xu R. Reduction kinetics of iron oxide pellets with H_2 and CO mixtures. *Int J Miner Metall Mater.* 2015; 22: 688-696. doi: 10.1007/s12613-015-1123-x.

9. Murayama T, Cho CM, Higashi K, Ono Y. Reduction of wustite pellets with H_2-CO-CO_2 and H_2-CO_2 gas mixtures. *Tetsu-to-Hagane*. 1988; 74(11): 2098-2105. doi: 10.2355/tetsutohagane1955.74.11_2098.

10. L'vov BV. Thermochemical approach to the mechanism and kinetics of NiO reduction with hydrogen. *Russ J Appl Chem.* 2010; 83: 778-786. doi: 10.1134/S1070427210050046.

11. Chen WH, Chen CY. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: a review. *Appl Energy.* 2020; 258: 114078. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114078.

12. Munster P, Grabke HJ. Kinetik der Wassergasreaktion an Eisen. *Arch Eisenhuttenwes.* 1980; 51(8): 319-324. (*in German*). doi: 10.1002/srin.198004847.

13. Thuns N., Krooss B.M., Zhang Q., Stanjek H. The effect of H_2 pressure on the reduction kinetics of hematite at low temperatures. *Int J Hydrogen Energy.* 2019; 44(50): 27615-27625. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.178.

14. Ishii K, Yagi J. Reduction of iron ore sinter by H_2-CO gas mixtures. *ISIJ Int.* 1986; 26(3): 220-228. doi: 10.2355/isijinternational1966.26.220.