

**О. С. Нестеров<sup>1</sup>**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0002-0183-0327

**Л. І. Гармаш<sup>1</sup>**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0002-6873-6685

**І. Г. Муравйова<sup>1</sup>**, д.т.н., пров.н.с., ORCID 0000-0001-5926-7787

**О. Л. Чайка<sup>1</sup>**, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0003-1678-2580

**К. П. Лопатенко<sup>1</sup>**, н.с.

**М. Г. Болденко<sup>1</sup>**, м.н.с.

<sup>1</sup> Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України

## ВПЛИВ ВОДНЮ НА ПРОЦЕСИ ВІДНОВЛЕННЯ В ДОМЕННІЙ ПЕЧІ

**Анотація.** Розробка та реалізація на виробництві нових низьковуглецевих технологій є невідкладним стратегічним завданням чорної металургії. Застосування в доменних процесах в якості відновника водню замість вуглецю є багатообіцяючим шляхом для значного скорочення шкідливих викидів, але його ефективне використання вимагає поглибленого вивчення впливу різноманітних факторів (температури, хімічного складу, пористості, часу відновлення та ін.) на перебіг процесів відновлення при використанні водневмісних газів. Незважаючи на велику кількість досліджень, однозначної і загальноприйнятої теорії, яка б узагальнювала всі закономірності процесів відновлення воднем в доменній печі, не існує і досі, а результати проведених в різних умовах досліджень доволі суперечливі. Для визначення перспектив та проблем використання водневмісних газів в умовах українських меткобінатів потрібно дослідити відновну поведінку різних типів сировини, характерних саме для українських реалій. В лабораторних умовах ІЧМ було проведено низку досліджень впливу водню на відновні процеси в доменній печі для різних типів залізорудної сировини українського виробництва. Процеси відновлення моделювались на лабораторному устаткуванні ІЧМ при використанні різних сумішей відновних газів, близьких по складу до промислових умов. Вивчали вплив вмісту водню, швидкості нагрівання та швидкості подачі газу на втрату маси навішувань і надалі розраховували показник відновлювальності R. Було визначено, що підвищення вмісту водню в суміші відновлювальних газів у температурному діапазоні 900-1000 °С супроводжується покращенням відновлювальності для різних шихтових матеріалів, але відновна поведінка агломерату і окатишів суттєво відрізняється для різних діапазонів вмісту водню в газовій суміші та різних швидкостей їх подачі. Аналіз експериментальних даних дозволив визначити найбільш

© Видавець Інститут металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, 2024



Це стаття відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND 4.0  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.uk>

ефективні для цих умов діапазони вмісту водню в відновному газі. Отримані результати підтверджують ефективність застосування водню як відновника для умов українського доменного виробництва, а виявлені закономірності та висновки можуть бути використані для вдосконалення технологій, які сприяють виробництву екологічно чистої сталі.

**Ключові слова:** декарбонізація, процеси відновлення, водень, залізородна сировина, відновлювальність.

**Посилання для цитування:** Вплив водню на процеси відновлення в доменній печі / О. С. Нестеров, Л. І. Гармаш, І. Г. Муравйова, О. Л. Чайка, К. П. Лопатенко, М. Г. Болденко // *Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*. 2024. Вип. 38. С. 103-119. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-103-119>.

Існуюче виробництво сталі є, по суті, «вуглецевою металургією», оскільки вуглець використовується і як відновник, і як джерело тепла, виробляючи при цьому велику кількість шкідливих викидів CO<sub>2</sub>. Тому, згідно рішень Паризької кліматичної угоди, світова металургія до 2050 року повинна скоротити викиди CO<sub>2</sub> з нинішніх 3000 Мтон/рік до рівня нижче 500 Мтон/рік [1], що можливо досягти тільки при застосуванні альтернативних джерел енергії та відновників, одними з самих ефективних з яких можуть бути водневмісні гази.

Загалом процеси відновлення заліза в доменній печі складаються із хімічних, фізичних і механічних взаємодій і явищ та відбуваються в декілька стадій. Починаючи від верху колошника до ділянок з температурою 900-1000 °С протікають процеси непрямого відновлення газом CO і, частково, воднем. У цій зоні всі вищі оксиди заліза встигають відновитися до FeO, а частина FeO до заліза, частки якого з'являються вже в колошнику. Одночасно частина FeO відновлюється до заліза прямим шляхом у зоні високих температур. Також в зонах з температурами вище 1100-1250 °С, де формується шлак, залізо відновлюється прямим шляхом з рідкого шлаку при стіканні його крапель вниз між шматками коксу.

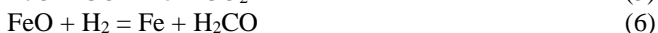
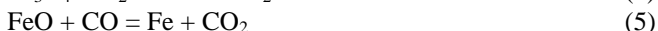
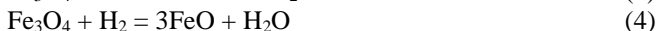
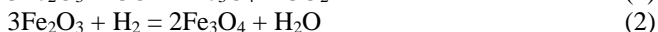
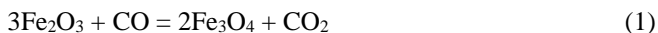
Оскільки Fe є перехідним елементом з різними валентностями, процес відновлення оксиду Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe є багатостадійним і складається з низки перетворень, які відбуваються одночасно. Наразі введено, що відновлення залізної руди в доменній печі відбувається в два або три етапи в залежності від температури [2]. При температурі вище 570 °С гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спочатку відновлюється до магнетиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, потім до вюститу в нестехіометричній формі Fe<sub>x</sub>O і, нарешті, до металевого заліза. При температурі нижче 570 °С вюстит є метастабільним, тому магнетит безпосередньо перетворюється на

металеве залізо. Більшість дослідників вважають, що відновлення відбувається в три стадії ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ) [3], але в деяких дослідженнях зафіксовано тільки дві ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ ) [4].

Відновниками оксидів заліза в доменній печі є вуглець, оксиди та водень. Той факт, що оксиди заліза можуть відновлюватися воднем, відомий ще з 1930-х років [5], але до середини ХХ сторіччя його зазвичай не брали до уваги. Вплив водню на протікання процесів відновлення став більш значущим тільки з початком регулярного зволоження дуття паром і, особливо, після початку широкого застосування мазуту і природного газу.

В останні 15-20 років дослідження відновної поведінки залізорудної шихти в доменній печі вийшли на новий рівень, що, з одного боку, викликано необхідністю переходу на більш екологічні способи виробництва сталі за допомогою не вуглецевих відновників, а з другого, обумовлено використанням нових сучасних методів досліджень (електронної мікроскопії, рентгенографії і т.ін.). Було остаточно доведено, що водень може стати одним з найкращих відновників завдяки його фізико-хімічним властивостям (більш дрібним молекулам, які легше проникають в залізну руду) та відсутності токсичних продуктів реакції у процесі відновлення (насамперед  $\text{CO}_2$ ).

Реакції відновлення воднем схожі на реакції відновлення монооксидом вуглецю, однак мають і відмінності. В загальному вигляді процеси відновлення представлені реакціями (1)-(6)



Перша реакція починається при низьких температурах (400-500 °С). По мірі опускання рудних матеріалів в доменній печі відбувається відновлення оксидів, підвищується температура і створюються умови для протікання подальших реакцій. При використанні відновних газових сумішей, які містять  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  перший етап відновлення (1-2) є екзотермічним, причому переважно з  $\text{CO}$ ; другий (3-4) – ендотермічним і, меншою мірою з  $\text{CO}$ ; а третій – екзотермічним з  $\text{CO}$  і ендотермічним з  $\text{H}_2$ , що означає, що відновлення воднем потребує додаткової енергії окрім тієї, яка необхідна для нагрівання матеріалів. За допомогою термодинамічних розрахунків

доведено, що для збереження екзотермічного характеру відновлення треба, щоб вміст  $H_2$  у відновному газі не перевищував 20% [6].

В інтервалі температур 800-1100 °С відновлення контролюється змішаним механізмом – поєднанням хімічної реакції та газової дифузії із більшим впливом дифузії [7]. Підвищення температури покращує кінетику відновлення для обох моделей, але цей ефект більш значущий для дифузії [8]. Кінетика реакції є швидшою з воднем, що впливає на морфологію кінцевого заліза, яка залежить від співвідношення між дифузією та хімічною реакцією. Зокрема, специфічною ознакою відновлення воднем є утворення «вусів» – зерен заліза, які з'являються із фази вюститу та ростуть у вигляді «пальців» у напрямку до зовнішньої поверхні частинок і можуть призводити до їх злипання, що іноді спостерігається в промислових реакторах, які працюють з високим вмістом водню. Іншим важливим явищем при відновленні воднем є виникнення при деяких температурах уповільнення в кінці реакції. Таким чином, відновлення оксидів заліза в змішаній атмосфері  $CO-H_2$  є складним процесом, на який впливає безліч факторів, головними з яких є [9]:

- вміст водню та співвідношення  $H_2/CO$  в газовій суміші;
- температура;
- швидкість потоку газу;
- тип залізорудної сировини та її мінералогія;
- розмір частинок і їхня пористість;
- наявність домішок.

У промислових умовах окремі стадії відновлення точно описати і контролювати дуже складно, тому єдиної і одностайної думки щодо механізму відновлення не вироблено і досі, а результати промислової практики чи лабораторних експериментів іноді доволі суперечливі.

Наприклад, в деяких експериментах [10] при температурах 800 °С, 900 °С і 1000 °С при збільшенні вмісту водню фіксували підвищення швидкості реакції, що пояснювалося вищою відновною та дифузійною здатністю водню порівняно з  $CO$  при температурах вище 850 °С через його менший атомний розмір та високі дифузійні властивості. В інших, навпаки, спостігалось уповільнення зростання ступеня відновлення при збільшенні вмісту  $H_2$  при підвищенні температури [11].

Деякі дослідники доводять, що при вмісті водню нижче 5% його вплив на процеси відновлення є мінімальним, від 5% до 15% – незначним. Інші ж автори доказують, що перші 5%  $H_2$ , додані до відновного газу, значно збільшують швидкість відновлення [12].

Окрім власне вмісту водню важливий вплив на параметри процесу відновлення має співвідношення  $H_2/CO$  в газовій суміші. При нижчих температурах вищу відновну здатність має  $CO$ , тоді як відновлення воднем є більш термодинамічно стабільним при вищих. Наприклад, для окатишів кращий рівень відновлення при 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C і 1050 °C спостерігався в інтервалі співвідношення  $H_2/CO$  від 0,4 до 1,6, а подальше його зростання мало впливало на швидкість відновлення [13].

Вплив температури на перебіг процесу відновлення залежить від стадії та конкретної реакції відновника з оксидом заліза. З термодинамічної точки зору при підвищенні температури швидкість відновлення зростає експоненціально, причому таке зростання є більш ефективним на ранніх стадіях завдяки збільшенню дифузії та швидкості реакції [14]. При температурах вище 600 °C відновлення  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$  відбувається дуже швидко, і, як наслідок, вплив температури на швидкість відновлення стає незначним [15]. Більший вплив температура має на відновлення  $Fe_3O_4$  до  $FeO$ . При подальшому відновленні  $FeO$  до  $Fe$  вплив температури знову стає незначним.

В ізотермічних умовах за будь-якої температури [16]

- швидкість відновлення на початкових стадіях вища, ніж на кінцевих;
- швидкість відновлення в атмосфері  $H_2$  вища, ніж у  $CO$ ;
- час, необхідний для досягнення певного ступеня відновлення, нижчий при використанні газу  $H_2$ .

В неізотермічних умовах при однаковій швидкості нагрівання ступінь відновлення також була вищою в атмосфері  $H_2$ .

Дослідження процесів відновлення воднем гематиту до магнетиту в діапазоні температур 220-680 °C [17] та відновлення магнетиту до заліза в діапазоні 210-950 °C [18] підтвердили, що протікання усіх процесів суттєво залежить від температури реакції, а швидкість відновлення воднем вище, ніж  $CO$ . За температури нижче 420 °C  $Fe_3O_4$  відновився безпосередньо до заліза. В діапазоні 450-570 °C співіснували магнетит і вюстит із залізом. При  $T > 570$  °C магнетит повністю відновився до заліза. При температурі від 390 до 570 °C рентгенографія підтвердила утворення стехіометричного  $FeO$ . За більш високих температур проміжним продуктом відновлення  $Fe_3O_4$  до  $Fe$  був нестехіометричний вюстит.

Загальну концентрацію водню в реакційноздатній структурі визначає швидкість потоку водню на вході. До певної межі відновлення відбувається тим швидше, чим вища швидкість потоку водню, але надмірні його витрати призводять навіть до зниження

ступеня його використання та збільшення виробничих витрат. Показано [19], що максимальний ступінь відновлення магнетиту поступово зростає із зростанням швидкості потоку водню тільки до 0,4 л/хв. Більша швидкість призводить до більшого утворення пари на ранніх стадіях реакції, але на пізніх стадіях цей ефект зменшується. Крім того, зі зменшенням швидкості потоку газу збільшується опір дифузії газу навколо гранул [20].

Також на процеси відновлення суттєво впливає розмір частинок та пористість. Оскільки реакція відновлення починається на поверхні частинок оксиду заліза, зі зменшенням їх розмірів збільшується питома площа і швидкість відновлення. Крім того, менший розмір частинок призводить до меншої відстані, яку газ повинен пройти, щоб досягти внутрішніх шарів. Більш високий коефіцієнт дифузії водню при більш високих температурах може подолати більший опір транспортуванню газу у більших гранулах [21]. Однак, з іншої сторони, із зменшенням розміру частинок збільшується ймовірність агломерації, і, як наслідок, зменшується питома площа.

Вплив домішок на процеси відновлення залізної руди воднем і оксидом вуглецю майже подібний і також неоднозначний. При збільшенні температури та концентрації водню утворення таких фаз, як  $MgFe_2O_4$  і  $Fe_xSi_yO_4$  стає швидшим, що підвищує стійкість міжфазної хімічної реакції під час відновлення. При використанні будь-якого легуючого оксиду ( $CaO$  або  $MgO$ ) під час першого та другого етапів швидкість відновлення зростає, але на більш пізній стадії наявність  $MgO$  перешкоджає процесу відновлення [22]. З одного боку, більший вміст  $CaO$ ,  $SiO_2$  і  $MgO$ , що спостерігається в більших частинках, призводить до утворення тріщин і прискорює відновлення вюститу, а з другого, і  $Al_2O_3$ , і  $MgO$  можуть зменшувати швидкість відновлення магнетиту.

Ступінь відновлення і ступінь металізації зростають зі збільшенням основності і досягають максимуму при  $\sim 1,6$  [23]. Додаткове вапно при такій основності знижує активність  $SiO_2$  і збільшує утворення фази дифериту кальцію, що більшою мірою сприяє відновленню оксиду заліза. При основності  $> 1,8$  ступінь відновлення і ступінь металізації зменшуються і досягають мінімуму при основності  $\sim 2,4$ . Зниження швидкості відновлення зумовлено утворенням фаз фериту кальцію та двокальцієвого фериту, які мають нижчий ступінь відновлення, ніж фаза дифериту кальцію.

Уявлення про фазові перетворення під час відновлення були значно поглиблені в останні десятиліття завдяки залученню новітніх методів досліджень. Вивчення мінералогії виявило, що відновна поведінка

різних фаз воднем суттєво відрізняється – відновлення гематиту відбувається швидше, ніж магнетиту, особливо при вищих температурах, що пов'язано з його твердою та щільною оболонкою, яка уповільнює дифузію [24]. Збільшують пористість і полегшують дифузію газу мікротріщини, які утворюються при відновленні гематиту до магнетиту через зміну об'єму та більш високу щільність гематиту ( $5,260 \text{ г/см}^3$ ) у порівнянні з магнетитом ( $5,175 \text{ г/см}^3$ ) [25]. Додавання  $\text{H}_2$  також полегшує зародження заліза на поверхні вюститу і прискорює ріст зерен заліза [26].

Порівняння мікроструктурних змін при відновленні магнетиту в атмосферах  $\text{H}_2$  і  $\text{CO}$  показало, що швидкість металізації та ступінь відновлення магнетиту, відновленого воднем при  $900\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , значно вище, ніж у магнетиту, відновленого  $\text{CO}$  [27]. Фаза  $\text{Fe}$ , утворена при відновленні  $\text{H}_2$ , має порожнисту структуру, а при відновленні  $\text{CO}$  щільний блок. Пориста структура дозволяє газу безперервно проникати в реакційну область з поверхні. Після відновлення  $\text{CO}$  на поверхні мінералів було багато залізних вусів, а вуса та щільний шар не сприяють ефективному відновленню.

Деяко суперечливий спосіб поліпшення кінетики реакції відновлення запропонували автори [28] – зробити гранули механічно слабшими, щоб вони руйнувалися під час етапу відновлення вюститу, але не призводили до небажаного прилипання. Їми було зроблено припущення, що відносно легке зародження магнетиту та вюститу, а також швидка дифузія у твердому стані через шар продуктів оксиду заліза є основними причинами швидкої кінетики відновлення гематиту до вюститу. Третій етап відновлення (вюститу до заліза) протікає майже на порядок повільніше, що пояснюється повільним переносом маси через уже сформовані шари продукту заліза, які оточують вюстит. Велика різниця об'ємів вюстита і заліза призводить до розшарування тріщин і високої щільності дислокацій, які можуть локально сприяти транспорту маси і, відповідно, процесу відновлення. Тому покращення кінетики відновлення можливо досягти за рахунок:

- підвищення ступеня пластичної деформації та кількості мікротріщин, що забезпечують більший вільний об'єм просочування для прискореного транспортування маси;
- усунення певних стійких оксидоутворюючих елементів, що походять із пустої породи;
- усунення певних елементів пустої породи, які утворюють іони з великим радіусом.

Не викликає сумніву, що процеси відновлення оксидів заліза мають суттєво залежати від типу залізорудної сировини. Встановлено, що при

всіх температурах найнижчу швидкість відновлення має руда, що пов'язують з тим, що розмір її часток найбільший, і, отже, у неї найнижча площа поверхні реакції. Відновлення окатишів краще відбувається при температурі нижче 800 °С, але при її зростанні швидше відновлюється агломерат [29].

Основними мінеральними фазами агломерату є гематит, магнетит та ферит кальцію. Підвищення концентрації водню у відновному газі призводить до відновлення гематиту, але менше впливає на відновлення магнетиту [30]. Особливості відновлення агломерату порівняно з відновленням окатишів та руди обумовлені, перш за все, процесами деградації (руйнування), які в агломераті набагато сильніші. Під час відновлення в агломераті спостерігається багато тріщин, які спричинені об'ємним розширенням внаслідок відновлення гематиту до магнетиту при низькій температурі (500-600 °С). При збільшенні рівня  $H_2$  збільшується кількість утворених тріщин, що сприяє реакції відновлення гематиту до магнетиту. Утворення тріщин може впливати на швидкість відновлення при температурі від 700 °С до 800 °С. Збільшення вмісту  $FeO$  в агломераті призводить до зниження кількості гематиту. Відновлення гематиту до магнетиту відбувається при нагріванні до 700 °С, але не завершується повністю.

Для руди, структура якої є більш щільною ніж структура агломерату, руйнація зазвичай проявляється у вигляді поверхневого, а не внутрішнього розтріскування. Утворюється більша кількість наддрібнозернистих частинок < 0,5 мм.

Таким чином, одним з найважливіших висновків узагальнення результатів великої кількості теоретичних та експериментальних досліджень впливу водню на процеси відновлення заліза в доменній печі, з яким наразі погоджуються і більшість дослідників, і більшість практиків-доменщиків є те, що ці процеси дуже специфічні для різних типів сировини і різних умов. Велика кількість значущих факторів, які впливають на процеси відновлення, призводить до великої різноманітності моделей для їх пояснення, які іноді здаються суперечливими, оскільки під час досліджень використовувалися різні типи ЗРС різного хімічного складу з різним рівнем домішок, різні газові суміші різного ступеня чистоти, різноманітна експериментальна апаратура і таке інше [31]. Тому для розуміння перспектив та проблем використання водневмісних газів для українських реалій необхідно досліджувати відновну поведінку конкретних типів сировини, які використовуються в умовах саме українських меткобінатів.

Вчені ІЧМ проводили дослідження впливу водневмісних газів на процеси відновлення в доменній печі ще з 1960-1970 років. В тому



числі, було проведено низку дослідно-промислових випробувань з важливими результатами. Зважаючи на те, що актуальність цієї тематики значно зросла в останні роки, а умови і параметри доменної плавки та склад ЗРС значно змінилися, в лабораторних умовах ІЧМ було проведено серію дослідів по вивченню відновної поведінки агломератів і окатишів, отриманих з одного з українських меткомбінатів, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Таблиця 1– Хімічний склад агломерату і окатишів

Найменування матеріалу	Хімічний склад, %						Осн., од.
	Fe <sub>аг.</sub>	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
Агломерат	50,64	11,2	9,3	14,23	-	2,8	1,53
Окатиші	62,8	1,2	7,65	0,8	0,8	0,6	0,10

За умовами експерименту в реактор завантажували шар агломерату або окатишів масою 150 г крупністю 8-16 мм і нагрівали в струмі аргону до температури 950 °С. Далі інертний газ замінювали відновним різного складу (табл.2), який подавали зі швидкістю 3 або 5 л/хв і витримували протягом 60 хв., після чого зразок охолоджували в струмі аргону і визначали втрату маси зразка. Склад відновлювально-окислювальних газів komponували на основі результатів досліджень, які було проведено співробітниками ІЧМ під час зондування горнів комбінату «Криворіжсталь» з урахуванням складу колошникових газів на доменних печах, що працювали на комбінованому дутті з різною витратою природного та коксового газів.

Таблиця 2 – Склад відновного газу

1	23% CO <sub>2</sub> + 23% CO + 67% N <sub>2</sub> + 0% H <sub>2</sub>
2	21,8% CO <sub>2</sub> + 21,8% CO + 51,4% N <sub>2</sub> + 5% H <sub>2</sub>
3	20,7% CO <sub>2</sub> + 20,7% CO + 53,6% N <sub>2</sub> + 10% H <sub>2</sub>
4	18,4% CO <sub>2</sub> + 18,4% CO + 43,2% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub>

Ступінь відновлення R розраховували відповідно до стандарту ISO 4695:2015(E) на основі вимірювання маси навішування за формулою (7)

$$R = \left[ \frac{0,111 \cdot w_1}{0,430 \cdot w_2} + \frac{\Delta m}{m_0 \cdot 0,430 \cdot w_2} \cdot 100 \right] \cdot 100 \quad (7)$$

де  $m_0$  – маса навішування, г;  $\Delta m$  – втрата маси навішування після відновлення, г;  $w_1$  – вміст оксиду заліза (II) до відновлення, %;  $w_2$  – загальний вміст заліза у навішуванні, %; 0,111 – коефіцієнт потреби в

кисні при відновленні FeO до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,430 – коефіцієнт потреби в кисні при відновленні Fe до Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Виміри та розрахунки показали, що втрата маси для окатишів в цих дослідах становила від 4,6% до 11,2%, відновлювальність від 17,7% до 40,4%. Для агломератів втрата маси становила від 2,9% до 7,1%, відновлювальність від 14,3% до 34,6%.

Як показав аналіз результатів лабораторних досліджень, при температурі 950 °С відновлювальність і агломератів і окатишів зростає при збільшенні вмісту водню у відновному газі та при зростанні швидкості подачі газу (рис.1). Тенденції однакові, але спостерігаються і суттєві відмінності. Найшвидше зростання відновлювальності відбувається в діапазоні від 0 до 10% водню, а далі її значення майже не змінюється, що означає, що для таких агломератів і окатишів українського виробництва вміст H<sub>2</sub> у водневмісному газі на рівні 10% є оптимальним, тому що подальше його збільшення не призводить до якогось відчутного ефекту, але збільшує виробничі витрати.

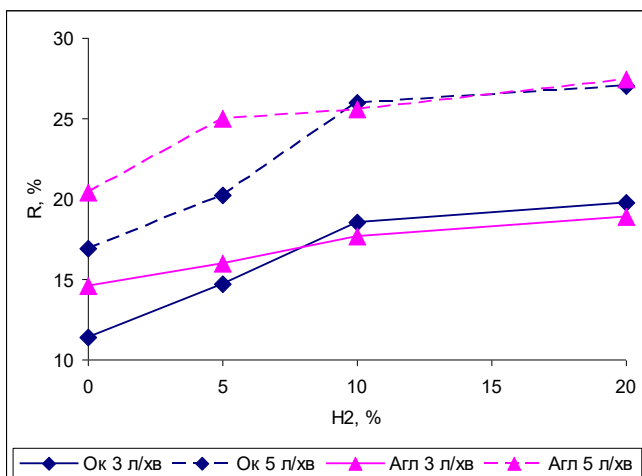


Рисунок 1 – Відновлювальність агломерату і окатишів при використанні газів з різним вмістом водню та різною швидкістю подачі.

За абсолютними значеннями при низькому вмісті водню відновлювальність окатишів нижче відновлювальності агломерату, але при підвищенні вмісту H<sub>2</sub> у відновному газі до рівня вище 8-10% стає такою ж і навіть ненабагато більшою. Це пов'язано з відмінностями в структурі залізородних матеріалів та змінами в кінетиці відновних

процесів – на початкових етапах відновлення з підвищенням вмісту водню в суміші відновних газів збільшується швидкість зародження і зростання зерен вюститу і заліза та швидкість відновлення, а на більш пізніх стадіях цей ефект уповільнюється через утворення на частках щільного зовнішнього шару, який перешкоджає дифузії відновних газів і подальшому відновленню.

Таким чином, спираючись на узагальнені результати великої кількості досліджень різних авторів та проаналізувавши результати лабораторних досліджень відновної поведінки ЗРС українського виробництва при використанні водневмісних відновних газів, можна зробити наступні висновки:

1. Незважаючи на все зростаючу кількість досліджень, присвячених вивченню впливу водню на відновні процеси в доменній печі, одним з найважливіших висновків, з яким наразі погоджуються і більшість дослідників, і більшість практиків-доменщиків є те, що ці процеси завжди специфічні для різних типів сировини та різних умов відновлення і залежать від багатьох факторів. На даний час однозначної загально визнаної теорії щодо впливу водню на відновні процеси в доменній печі не існує, тому ефективне використання водневмісних газів в умовах України неможливе без проведення комплексних досліджень відновної поведінки конкретних видів залізорудної сировини, характерних саме для українських меткомбінатів.

2. Підвищення вмісту водню в суміші відновлювальних газів у температурному діапазоні 900-1000 °С для різних шихтових матеріалів супроводжується збільшенням відновлювальності, але характер таких залежностей має відмінності в різних діапазонах вмісту водню в газовій суміші.

3. Відновлювальність різних типів ЗРС підвищується при зростанні швидкості початку газу.

4. Для ЗРС українського виробництва представленого хімічного складу оптимальним вмістом водню в відновних газах можна вважати приблизно 10%, подальше збільшення його концентрації не призводить до суттєвого росту відновлювальності, але може призвести до збільшення виробничих витрат.

#### **Перелік посилань**

1. <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>
2. Kinetics of Direct Iron Ore Reduction with CO-H<sub>2</sub> Gas Mixtures / E. Nyankson, Leiv Kolbeinsen // International Journal Of Engineering Research & Technology (IJERT). 2015. Vol. 04, Iss. 04. <http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV4IS040955>

3. Spreitzer D., Schenk J. Iron Ore Reduction by Hydrogen Using a Laboratory Scale Fluidized Bed Reactor: Kinetic Investigation-Experimental Setup and Method for Determination. *Metall Mater Trans.* 2019. 50(5). <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01650-9>

4. Lin H. Y., Chen Y. W., Li C. The Mechanism of Reduction of Iron Oxide by Hydrogen. *Thermochim Acta.* 2003. Vol. 400. Iss. 1-2. P. 61-67. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00478-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00478-1)

5. Heihachi Kamura. Properties of Iron Made by the Process of Hydrogen Reduction. *Journal of Electrochemical Society.* 1932. Vol. 62. Iss. 1. P. 283-296.

6. Effect of Hydrogen Addition on Reduction Kinetics of Iron Oxides in Gas-injection BF // Y. Qie, Q. Lyu, J. Li et al // *ISIJ Int.* 2017. Vol. 57, 404. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-356>

7. Solid State Reaction Kinetics of Iron Oxide Reduction Using Hydrogen as a Reducing Agent / Barde A. A., Klausner J. F., Mei R. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41, 10103-10119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.129>

8. Patisson F., Mirgaux O. Hydrogen Ironmaking: How it Works. *Metals.* 2020, Vol. 10, 922. <https://doi.org/10.3390/met10070922>

9. Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen / Heidari A., Niknahad N., Iljana M. et al // *Materials.* 2021. Vol. 14, 7540. <https://doi.org/10.3390/ma14247540>

10. Final Stage of Reduction of Iron Ores by Hydrogen / Fruehan R. J., Li Y., Brabie L., Kim E. J. / *Scand. J. Metall.* 2005. Vol. 34. P. 205-212. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00722>

11. Reduction Kinetics of Iron Oxide Pellets with H<sub>2</sub> and CO Mixtures / Zuo H. B., Wang C., Dong J. J. et al // *Miner. Metall. Mater.* 2015. Vol. 22. P. 688-696. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1123-x>

12. Biswas K. Principles of Blast Furnace Ironmaking: Theory and Practice. Cootha Publishing House, Brisbane. 1981. 240 p.

13. Action Rules of H<sub>2</sub> and CO in Gas-Based Direct Reduction of Iron Ore Pellets / Yi L., Huang Z., Peng H. et al // *Cent. South. Univ.* 2012. Vol. 19. P. 2291-2296. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1274-0>

14. Solid State Reaction Kinetics of Iron Oxide Reduction Using Hydrogen as a Reducing Agent / Barde A. A., Klausner J. F., Mei R. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2016. Vol. 41. P. 10103-10119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.129>

15. McKewan W.M. Kinetics of Iron Oxide Reduction. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 1960. Vol. 218. P. 2-6

16. Isothermal and Non-Isothermal Reduction Behaviors of Iron Ore Compacts in Pure Hydrogen Atmosphere and Kinetic Analysis / Abourehab Hammam, Ying Li, Hao Niel et al // *Mining, Metallurgy & Exploration.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00317-318>

17. Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H<sub>2</sub>: Part I: Low Temperature Reduction of Hematite / A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah // *Thermochimica Acta.* 2006. Vol. 447. Iss. 1. P. 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.004>

18. Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H<sub>2</sub>: Part II. Low Temperature Reduction of Magnetite / A. Pineau, N. Kanari, I. Gaballah // *Thermochimica Acta.* 2007. Vol. 456, Iss. 2. P. 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>

19. Kinetics of Hydrogen Reduction of Magnetite Ore Fines / Saikat Kumar Kuila, Ritayan Chatterjee, Dinabandhu Ghosh // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. Iss. 22. P. 9256-9266. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.075>

20. Experimental Study of the Resistance due to the Rate of Gas Flow on the Hydrogen Reduction of an Iron Oxide Pellet / Ohmi M., Usui T., Naito M. et al // Tetsu-to-Hangane 1981. Vol. 67. P. 1943-1951.

21. The Modeling of Hematite Reduction with Hydrogen Plus Carbon Monoxide Mixtures: Part II. The Direct Reduction Process in a Shaft Furnace Arrangement / Tsay Q. T., Ray W. H., Szekely J. // AIChE J. 1976. Vol. 22. P. 1072-1079. <https://doi.org/10.1002/aic.690220617>

22. El-Geassy A. A. Influence of Doping with CaO and/or MgO on Stepwise Reduction of Pure Hematite Compacts. Ironmak Steelmak. 1999. Vol. 26. P. 41-52 <https://doi.org/10.1179/irs.1999.26.1.41>

23. Effect of Basicity on the Reduction Behavior of Iron Ore Pellets / Manoja Kumar Mohanty, Srishiti Mishra, Bhagiratha Mishra et al // Arabian Journal for Science and Engineering. 2018. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3107-4>

24. Investigation of Iron Oxide Reduction by TEM / Rau M. F., Rieck D., Evans J. W. // Metall. Trans. B. 1987. Vol. 18. P. 257-278. <https://doi.org/10.1007/BF02658451>

25. Der Mechanismus der Reduktion von porigen Eisenerzen durch Wasserstoff / Bogdandy V. L., Schulz H. P., Wiirzner B. et al. // Arch. Eisenhüttenwes. 1963. Vol. 34. P. 401-409

26. El-Geassy A. H. Rate Controlling Step in the Reduction of Iron Oxides, Kinetics and Mechanism of Wustite-Iron Step in H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>/CO Gas Mixtures // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 229. P. 1-10. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/229/1/012002>

27. Comparison of Microstructures of Magnetite Reduced by H<sub>2</sub> and CO under Microwave Field / Zhou M., Ai L., Hong L. et al // Metals. 2023. Vol. 13, 1367. <https://doi.org/10.3390/met13081367>

28. Influence of Microstructure and Atomic-Scale Chemistry on the Direct Reduction of Iron Ore with Hydrogen at 700 °C / Se-Ho Kim, Xue Zhang, Yan Maa et al // Acta Materialia. 2012, 212. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116933>

29. Reduction of Iron Ore Pellets, Sinter, and Lump Ore under Simulated Blast Furnace Conditions / Heikkilä A., Iljana M., Bartusch H. et al // Steel Res. Int. 2020. Vol. 91, 2000047. <https://doi.org/10.1002/srin.202000047>

30. Effect of Hydrogen Concentration in Reducing Gas on the Changes in Mineral Phases during Reduction of Iron Ore Sinter // Taichi Murakami, Hiroki Wakabayashi, Daisuke Maruoka et al // ISIJ International. 2020. Vol. 60. Iss. 12. P. 2678-2685. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-180>

31. Modelling a New, Low CO<sub>2</sub> Emissions, Hydrogen Steelmaking Process / A. Ranzani da Costa, D. Wagner et al // J. Clean. Prod. 2013. Vol. 46. P. 27-35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.045>

## References

1. <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>
2. Nyankson, E., & Kolbeinsen L. (2015). Kinetics of Direct Iron Ore Reduction with CO-H<sub>2</sub> Gas Mixtures. *International Journal Of Engineering Research & Technology (IJERT)*, 4(4). <http://dx.doi.org/10.17577/IJERTV4IS040955>
3. Spreitzer, D., & Schenk, J. (2019). Iron Ore Reduction by Hydrogen Using a Laboratory Scale Fluidized Bed Reactor: Kinetic Investigation-Experimental Setup and Method for Determination. *Metall Mater Trans.*, 50(5). <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01650-9>
4. Lin, H. Y., Chen, Y. W., & Li, C. (2003). The Mechanism of Reduction of Iron Oxide by Hydrogen. *Thermochim Acta*, 400(1-2), 61-67. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00478-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00478-1)
5. Kamura, H. (1932). Properties of Iron Made by the Process of Hydrogen Reduction. *Journal of Electrochemical Society*, 62(1), 283-296
6. Qie, Y., Lyu, Q., Li, J. et al. (2017). Effect of Hydrogen Addition on Reduction Kinetics of Iron Oxides in Gas-injection BF. *ISIJ Int.*, 57, 404. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-356>
7. Barde, A. A., Klausner, J. F., & Mei, R. (2016). Solid State Reaction Kinetics of Iron Oxide Reduction Using Hydrogen as a Reducing Agent. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, 10103-10119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.129>
8. Patisson, F., & Mirgaux, O. (2020). Hydrogen Ironmaking: How it Works. *Metals*, 10, 922. <https://doi.org/10.3390/met10070922>
9. Heidari, A., Niknahad, N., Iljana, M. et al. (2021). Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen. *Materials*, 14, 7540. <https://doi.org/10.3390/ma14247540>
10. Fruehan, R. J., Li, Y., Brabie, L., & Kim, E. J. (2005). Final Stage of Reduction of Iron Ores by Hydrogen. *Scand. J. Metall.*, 34, 205-212. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2005.00722>
11. Zuo, H.B., Wang, C., Dong, J.J. et al. (2015). Reduction Kinetics of Iron Oxide Pellets with H<sub>2</sub> and CO Mixtures. *Miner. Metall. Mater*, 22, 688-696. <https://doi.org/10.1007/s12613-015-1123-x>
12. Biswas K. (1981). *Principles of Blast Furnace Ironmaking: Theory and Practice*. Cootha Publishing House, Brisbane
13. Yi, L., Huang, Z., Peng, H. et al. (2012). Action Rules of H<sub>2</sub> and CO in Gas-Based Direct Reduction of Iron Ore Pellets. *Cent. South. Univ.*, 19, 2291-2296. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1274-0>
14. Barde, A. A., Klausner, J. F., & Mei, R. (2016). Solid State Reaction Kinetics of Iron Oxide Reduction Using Hydrogen as a Reducing Agent. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016, 41, 10103-10119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.129>
15. McKewan, W. M. (1960). Kinetics of Iron Oxide Reduction. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 218, 2-6
16. Hammam, A., Li, Y., Nie1, H. et al. (2020). Isothermal and Non-Isothermal Reduction Behaviors of Iron Ore Compacts in Pure Hydrogen Atmosphere and

Kinetic Analysis. *Mining, Metallurgy & Exploration*. <https://doi.org/10.1007/s42461-020-00317-318>

17. Pineau, A., Kanari, N., & Gaballah, I. (2006). Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H<sub>2</sub>: Part I: Low Temperature Reduction of Hematite. *Thermochimica Acta*, 447(1), 89-100. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.10.004>

18. Pineau, A., Kanari, N., & Gaballah, I. (2007). Kinetics of Reduction of Iron Oxides by H<sub>2</sub>: Part II. Low Temperature Reduction of Magnetite. *Thermochimica Acta*, 456(2), 75-88. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.01.014>

19. Kuila, S. K., Chatterjee, R., & Ghosh, D. (2016). Kinetics of Hydrogen Reduction of Magnetite Ore Fines. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(22), 9256-9266. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.075>

20. Ohmi, M., Usui, T., Naito, M. et al. (1981). Experimental Study of the Resistance due to the Rate of Gas Flow on the Hydrogen Reduction of an Iron Oxide Pellet. *Tetsu-to-Hangane*, 67, 1943-1951

21. Tsay, Q. T., Ray, W. H., & Szekely, J. (1976). The Modeling of Hematite Reduction with Hydrogen Plus Carbon Monoxide Mixtures: Part II. The Direct Reduction Process in a Shaft Furnace Arrangement. *AIChE J.*, 22, 1072-1079. <https://doi.org/10.1002/aic.690220617>

22. El-Geassy, A. A. (1999). Influence of Doping with CaO and/or MgO on Stepwise Reduction of Pure Hematite Compacts. *Ironmak Steelmak*, 26, 41-52. <https://doi.org/10.1179/irs.1999.26.1.41>

23. Mohanty, M. K., Mishra, S., Mishra, B. et al. (2018). Effect of Basicity on the Reduction Behavior of Iron Ore Pellets. *Arabian Journal for Science and Engineering*. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3107-4>

24. Rau, M. F., Rieck, D., & Evans, J. W. (1987). Investigation of Iron Oxide Reduction by TEM. *Metall. Trans. B*, 18, 257-278. <https://doi.org/10.1007/BF02658451>

25. Bogdandy, V. L., Schulz, H. P., Wiirzner, B. et al. (1963). Der Mechanismus der Reduktion von porigen Eisenerzen durch Wasserstoff. *Arch. Eisenhüttenwes*, 34, 401-409

26. El-Geassy, A. H. (2017). Rate Controlling Step in the Reduction of Iron Oxides, Kinetics and Mechanism of Wustite-Iron Step in H<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>/CO Gas Mixtures. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 229, 1-10. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/229/1/012002>

27. Zhou, M., Ai, L., Hong, L. et al. (2023). Comparison of Microstructures of Magnetite Reduced by H<sub>2</sub> and CO under Microwave Field. *Metals*, 13, 1367. <https://doi.org/10.3390/met13081367>

28. Kim, S.-H., Zhang, X., Maa, Y. et al. (2012). Influence of Microstructure and Atomic-Scale Chemistry on the Direct Reduction of Iron Ore with Hydrogen at 700 °C. *Acta Materialia*, 212. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116933>

29. Heikkilä, A., Iljana, M., Bartusch, H. et al. (2020). Reduction of Iron Ore Pellets, Sinter, and Lump Ore under Simulated Blast Furnace Conditions. *Steel Res. Int.*, 91, 2000047. <https://doi.org/10.1002/srin.202000047>

30. Murakami, T., Wakabayashi, H., Maruoka, D. et al. (2020). Effect of Hydrogen Concentration in Reducing Gas on the Changes in Mineral Phases during

Reduction of Iron Ore Sinter. *ISIJ International*, 60(12), 2678-2685  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-180>

31. Ranzani da Costa, A., Wagner, D. et al (2013). Modelling a New, Low CO<sub>2</sub> Emissions, Hydrogen Steelmaking Process. *J. Clean. Prod.*, 46, 27-35.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.045>

**O. S. Nesterov**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-0183-0327

**L. I. Harmash**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0002-6873-6685

**I. H. Muravyova**<sup>1</sup>, D. Sc. (Tech.), Senior Researcher, Leading Researcher, ORCID 0000-0001-5926-7787

**O. L. Chaika**<sup>1</sup>, Ph. D. (Tech.), Senior Researcher, ORCID 0000-0003-1678-2580

**K. P. Lopatenko**<sup>1</sup>, Researcher

**M. H. Boldenko**<sup>1</sup>, Junior Researcher

<sup>1</sup> *Iron and Steel Institute of Z. I. Nekrasov National Academy of Sciences of Ukraine*

## **INFLUENCE OF HYDROGEN ON REDUCTION PROCESSES IN A BLAST FURNACE**

**Abstract.** The development and implementation of new low-carbon technologies is an urgent strategic task for the ferrous metallurgy. The use of hydrogen instead of carbon as a reducing agent in blast furnace processes is a promising way to significantly reduce harmful emissions, but the efficient use of hydrogen requires an in-depth study of the influence of various factors (temperature, chemical composition, porosity, reduction time, etc.) on the reduction processes. Despite a large number of studies, there is still no unambiguous and generally accepted theory that would generalize all the patterns of hydrogen reduction processes in a blast furnace, and the results of studies which were conducted under various conditions are quite contradictory. To determine the prospects and problems of using hydrogen-containing gases in Ukrainian metallurgical plants, it is necessary to study the reduction behavior of various types of raw materials characteristic of Ukrainian realities. A number of studies of the effect of hydrogen on reduction processes in a blast furnace for different types of iron ore raw materials of Ukrainian production were conducted in the laboratory conditions of the ISI. The reduction processes were modeled on the laboratory equipment of the ISI using various mixtures of reducing gases close to industrial conditions. The effect of hydrogen content, heating rate and gas feed rate on the mass loss of the samples was studied and then the reduction index R was calculated. It was determined that an increase of the hydrogen content in the reducing gas mixture in the temperature range of 900-1000 °C is accompanied by an improvement in reduction for various charge materials, but the reduction behavior of the sinter and pellets differs significantly for different ranges of hydrogen content in the gas mixture and different feed rates. Analysis of the experimental data allowed to determine the most effective ranges of hydrogen content in the reducing gas for these conditions. The results obtained confirm the effectiveness of using hydrogen as a reducing agent in the conditions of Ukrainian



blast furnace, and the obtained patterns and conclusions can be used to improve technologies that facilitate the production of environmentally friendly steel.

**Key words:** decarbonization, reduction processes, hydrogen, iron ore raw materials, reducibility.

**For citation:** Nesterov, O. S., Harmash, L. I., Muravyova, I. H., Chaika, O. L., Lopatenko, K. P., & Boldenko, M. H. (2024). Influence of hydrogen on reduction processes in a blast furnace. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*, 38, 103-119. <https://doi.org/10.52150/2522-9117-2024-38-103-119>

*Стаття надійшла до редакції збірника 12.10.2024 р.  
Рекомендовано до друку редколегією збірника (Протокол № 12 від 19.12.2024 р.)*