

УДК 669.181, 661.961, 621.365

DOI: 10.18372/0370-2197.3(100).17898

К. В. СІМЕЙКО^{1,2}, О. В. ЗАГРЕБЕЛЬНИЙ¹, В. С. РЯБЧУК¹, І. Л. ТРОФІМОВ³,
О. В. ШУЛЬГА⁴

¹Інститут газу НАН України

²Інститут проблем безпеки АЕС НАН України

³Національний авіаційний університет

⁴Акціонерне товариство «Київоблгаз»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВІДНОВЛЕННЯ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИМ ВОДЕНЬВМІСНИМ ГАЗОМ У ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ

Воднева металургія включає заміну вуглецевого відновника на водневий. Одним з перспективних можливостей використання водню у металургії є відновлення залізнорудних окатишів (котунів) які складаються з оксидів заліза. Однак виникає проблема нагріву воденьвмісного газу до температури відновлення. Одним з можливих вирішень даної проблеми є використання електротермічного псевдозрідженого шару. Метою статті було визначення принципової можливості відновлення оксидів заліза у вигляді залізнорудних окатишей високотемпературним воденьвмісним газом в електротермічному псевдозрідженому шарі. Авторами розглянуто генерацію водню шляхом піролізу природного газу. Проведені термодинамічні розрахунки процесу відновлення оксидів заліза одержаним воднем вказують на оптимальний діапазон температур процесу: 900...1500 К. Для дослідження даного процесу створена лабораторна установка з електротермічним псевдозрідженим шаром з комбінованим способом нагрівання. Дана установка розділена на дві реакційні зони. У першій природний газ розкладається на водень і піровуглець. Піровуглець, який є цінним матеріалом, залишається у першій реакційній зоні. Утворений водень з високою температурою потрапляє у другу реакційну зону де відновлює залізнорудні окатиші. Під час проведення процесу відновлення залізних окатишей високотемпературним воденьвмісним газом не було виявлено полум'я що супроводжує процес утворення водню піролізом вуглеводнів. Спостерігалось виділення водяної пари на виході з реактору. Це означає, що утворений водень реагував з залізними окатишами та відновлював їх до чистого заліза. Мікроструктура поверхні вихідного залізного окатишу більш темніша та матова, а мікроструктура поверхні обробленого залізного окатишу має світліший колір та блискучу поверхню, яка характерна для чистих металів. Це додатково свідчить про принципову можливість відновлення залізного окатишу до чистого заліза високотемпературним воднем утвореним шляхом піролізу природного газу в електротермічному псевдозрідженому шарі. Результати досліджень можуть бути застосовані в енергетичній галузі, транспортній галузі, зокрема при експлуатації космічних апаратів. Результати статті можуть бути застосовані в практиці енергетиками, експертами хімметалургів, а також науковцями, що займаються розробкою новітніх технологій отримання водню.

Ключові слова: воднева металургія, високотемпературний воденьвмісний газ, оксиди заліза, відновлення, електротермічний псевдозріджений шар, піроліз, природний газ.

Вступ та постановка задач дослідження. Відповідно до Паризької угоди ряд країн які її підписали мають зменшити викиди оксиду вуглецю (IV) для запобігання змін клімату. За даними міжнародних організацій металургія є одним

з вагомих джерел викидів оксиду вуглецю (IV). У XXI сторіччі воднева енергетика та воднева металургія включена до списку національних енергетичних стратегій багатьох країн.

Воднева металургія включає заміну вуглецевого відновника на водневий. Одним з перспективних можливостей використання водню у металургії є відновлення залізнорудних окатишів (котунів) які складаються з оксидів заліза. Однак виникає проблема нагріву воденьвмісного газу до температури відновлення. Одним з можливих вирішень даної проблеми є використання електротермічного псевдозрідженого шару. Метою статті є визначення принципової можливості відновлення оксидів заліза у вигляді залізнорудних окатишей високотемпературним воденьвмісним газом в електротермічному псевдозрідженому шарі.

За даними Міжнародного енергетичного агентства (МЕА), загальний глобальний викид CO_2 , пов'язаний з енергетикою, у 2018 році склав 3,31 мільярда тонн, що зросло на 1,7% порівняно з попереднім роком і досягло найвищого рівня за всю історію. Викиди CO_2 Китаю, США, Європи та Індії становили відповідно 9481, 4888, 3956 та 2999 Мт, що становить понад 60% від загального світового викиду CO_2 [1]. На промислове виробництво припало 33% і 40% світового споживання енергії та викидів CO_2 відповідно. Крім того, викиди CO_2 від сталеливарної промисловості становили високу частку, еквівалентну приблизно 33,8 % промислових викидів [2].

Паризьку угоду було прийнято в 2015 році для пом'якшення глобального потепління. Його головна мета полягає в тому, щоб обмежити підвищення глобальної середньої температури менше ніж на $2^\circ C$ у цьому столітті та утримати зростання глобальної температури на рівні менше ніж на $1,5^\circ C$ вище доіндустріального рівня. Кілька країн підписали угоду та запропонували плани скорочення викидів вуглецю. Тому дослідження направлені на зниження викидів CO_2 у металургії є актуальними.

Воднева енергетика та воднева металургія з її різноманітними джерелами, низьким рівнем викидів вуглецю, високою ефективністю та широким діапазоном застосування розглядається як найперспективніша екологічно чиста енергетика у 21 столітті та включена до списку національних енергетичних стратегій багатьох країн [3, 4].

Воднева металургія — це технологія, яка використовує водень замість вуглецю як відновник для зменшення викидів CO_2 . Сю та ін. [5] висунув ідею відновлення залізної руди воднем у 1999 році. У 2002 році Сю [6] продовжив концептуалізацію водневої металургії. У 2018 році Ган, який також зазначив, що 21 століття є ерою водню, визначив водневу металургію як процес, за допомогою якого вода генерується шляхом відновлення водню замість відновлення вуглецю з надзвичайно високою швидкістю реакції та без викидів [7]. Воднева металургія в основному включає доменне виробництво чавуну (ДП) з додаванням водню та виробництво заліза прямого відновлення воднем [8–13].

Воднева металургія має численні застосування, такі як виробництво чавуну з відновленням H_2 в Японії, пряме відновлення заліза і виробництво сталі на основі водню в Європі, технологія флеш-виробництва чавуну за допомогою водню в США, збагачені воднем доменні печі в Китаї. Також у 2016 році Китай запустив 10 демонстраційних зон з низьким вмістом вуглецю, 100 проектів із пом'якшення наслідків та 1000 навчальних можливостей щодо зміни клімату, щоб скоротити викиди CO_2 на одиницю ВВП на 60–65% до 2030 року [14–16].

Можна зробити висновок, що однією з перспективних технологій водневої металургії є відновлення оксидів заліза воднем. Як приклад полтавський гірничо-збагачувальний комбінат є найбільшим українським експортером залізородних окатишей до Європи. Технологія відновлення даних окатишів до чистого заліза воднем має зменшити викиди CO_2 , підвищить економічну вигоду (продаж не сировини, а кінцевого продукту) та зменшить витрати на транспортування. Враховуючи вищезазначене дослідження процесів відновлення даного матеріалу високотемпературним воднем є актуальними. Однак є ряд труднощів з нагріванням водню до необхідних температур відновлення. Серед перспективного устаткування для одержання високотемпературного воденьвмісного газу є реактори з електротермічним псевдозрідженим шаром (ЕТПШ) [17,18].

Мета статті: визначення принципової можливості відновлення залізородних окатишей високотемпературним воденьвмісним газом одержаним піролізом природного газу в електротермічному псевдозрідженому шарі.

Термодинамічні розрахунки процесу відновлення залізних окатишів. Для визначення термохімічних параметрів процесу відновлення оксидів заліза використовувалися термодинамічні методи (програма «TERRA»). При розрахунках задані наступні параметри: діапазон температур: 300 ...3000 К, тиск: 0,1 МПа.

Як відомо формула залізних окатишів $FeO + Fe_2O_3$. Для початку оцінимо можливість відновлення даної сполуки високотемпературним воднем який утворюється шляхом піролізу метану. На рис. 1 наведено візуалізацію результатів розрахунків рівноважних кривих системи « $F_2O_3 : FeO : CH_4$ » за співвідношенням «1 : 1: 2». Рівноважний склад даної системи наведено у табл. 1.

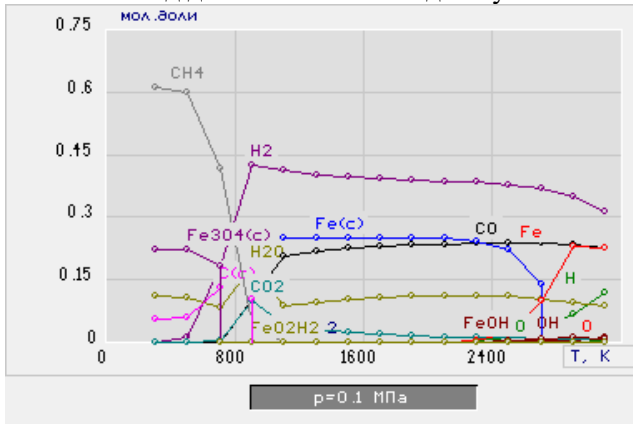


Рис. 1. Візуалізація рівноважних кривих системи « $F_2O_3 : FeO : CH_4 = 1 : 1: 2$ »

Як показують розрахункові дані окрім чистого заліза також утворюється CO , який є токсичним газом. Для того щоб уникнути утворення CO доцільно провести розрахунки з утвореним високотемпературним воднем. На рис. 2 наведено візуалізацію результатів розрахунків рівноважних кривих системи « $F_2O_3 : FeO : H_2$ » у співвідношенні: «1 : 1: 2».

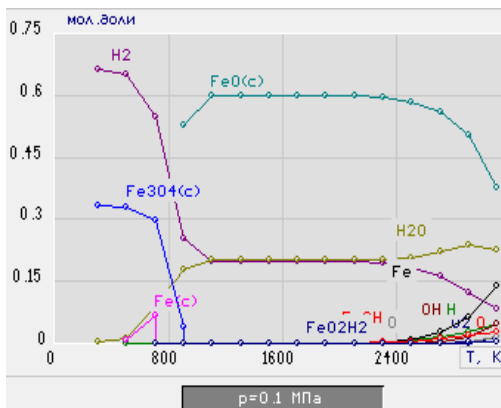
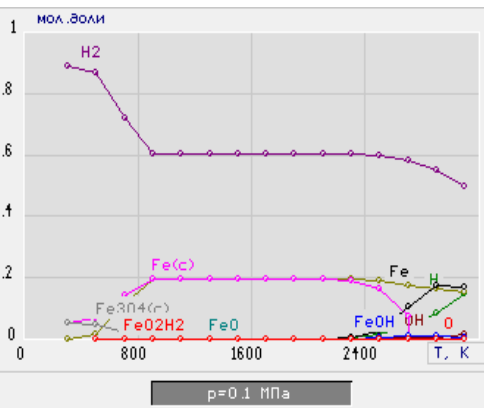
Одержані дані розрахунків вказують на одержання чистого заліза та FeO , тому доцільно провести розрахунки з FeO з надлишком водню.

На рис. 3 наведено візуалізація результатів розрахунків рівноважних кривих системи « $FeO : H_2$ » у співвідношенні: «1 : 4».

Таблиця 1

Рівноважний склад системи « $F_2O_3 : FeO : CH_4 = 1 : 1 : 2$ »

H_2	CO	CO_2	CH_4	Fe	FeO	Fe_3O_4
0,0004257	6,1616E-12	0,0023508	9,52142	1,9288E-22	1,9288E-22	3,47891
0,207485	0,0000209	0,0234136	9,43893	1,9288E-22	1,9288E-22	3,47891
3,45661	0,0140289	0,0613969	7,85926	1,9288E-22	1,9288E-22	3,47891
12,6702	3,01563	2,97494	1,34031	1,5198E-15	1,4372E-21	1E-30
17,1431	8,59332	1,75456	0,0411224	4,1001E-11	2,2175E-16	1E-30
16,7516	9,14609	1,24211	0,0008029	3,5581E-08	1,2528E-12	1E-30
16,4628	9,43775	0,951204	0,0000453	4,8758E-06	6,706E-10	1E-30
16,2831	9,61684	0,772153	5,1664E-06	0,000204	7,8892E-08	1E-30
16,162	9,734	0,655004	9,511E-07	0,003605	3,14E-06	1E-30
16,0659	9,8156	0,573397	2,4596E-07	0,0342669	0,0000574	1E-30
15,9622	9,87692	0,512069	8,0919E-08	0,216863	0,0006185	2,8625E-30
15,8074	9,92803	0,460946	3,0853E-08	1,02881	0,0045264	1E-30
15,5292	9,97767	0,411294	1,1893E-08	4,12577	0,0255275	1E-30
14,9212	10,0151	0,373876	4,301E-09	9,85287	0,0818335	1E-30
13,9019	10,0289	0,360063	2,003E-09	10,0039	0,112157	1E-30

Рис. 2. Візуалізація рівноважних кривих системи « $F_2O_3 : FeO : H_2 = 1 : 1 : 2$ »Рис. 3. Візуалізація рівноважних кривих системи « $FeO : H_2 = 1 : 4$ »

Рівноважний склад даної системи наведено у табл. 3.

Як показують проведені розрахунки оптимальні температури процесу 900 ...1500 K та доцільно відділити утворення високотемпературного водню від відновлювання залізної окалини.

Опис розробленого обладнання та експерименту. Для проведення процесу використовувалась технологія одержання водню з паралельним одержанням піровуглецю та пірографіту [19-21] в електротермічному псевдозрідженому шарі (ЕТПШ).

За основу використовувалась схема реактору ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання [22]. Для того щоб відділити залізні окатиші від утворюваного піровуглецю (який є цінним матеріалом) додано решітку (рис. 4) вище нагрівальної зони реактору.

Принцип роботи реактора: через газопровідну трубку 1 і газорозподільний ковпачок 2 для створення киплячого (псевдозрідженого) шару 3 подають інертний

газ (азот), після чого завантажують електродний графіт, газ після проходження псевдозрідженого шару шару 3 через штуцер виходить на витяжку. Через клему 5 подають струм на зовнішній нагрівач 6. Після нагрівання до 900 °С азот замінюють на природний газ. Також подається струм на клему 8 і електрод 9.

Таблиця 2

Рівноважний склад системи « $F_2O_3 : FeO : H_2 = 1 : 1 : 2$ »

T	H_2	H_2O	FeO	Fe
300	8,44066	0,039354	1E-30	1,93E-22
500	8,31671	0,16331	1E-30	1,93E-22
700	7,27628	1,20374	2,86E-30	1,93E-22
900	4,96761	3,51241	10,4192	3,07E-16
1100	4,19828	4,28174	12,7272	5,95E-12
1300	4,19827	4,28174	12,7272	6,56E-09
1500	4,19818	4,28169	12,727	1,05E-06
1700	4,19735	4,28142	12,7259	4,57E-05
1900	4,19289	4,28097	12,7204	0,00075
2100	4,17404	4,28334	12,6988	0,00696
2300	4,10629	4,30707	12,6254	0,042235
2500	3,90173	4,41245	12,4077	0,18105
2700	3,42433	4,69213	11,8812	0,564093
2900	2,65648	5,08926	10,8555	1,34132
3100	1,8811	5,12356	8,50037	3,15429

Таблиця 3

Рівноважний склад системи « $FeO : H_2 = 1 : 4$ »

T	H_2	H_2O	$Fe(c)$	FeO
300	50,8765	0,003648	3,12549	1,93E-22
500	49,9002	0,979859	3,85765	1,93E-22
700	43,6577	7,22242	8,53957	1,93E-22
900	38,3891	12,491	12,491	2,41E-21
1100	38,3891	12,491	12,491	5,7E-16
1300	38,3891	12,491	12,491	2,77E-12
1500	38,3889	12,4906	12,4907	1,36E-09
1700	38,3876	12,4875	12,488	1,52E-07
1900	38,3809	12,4721	12,4686	5,85E-06
2100	38,3552	12,4208	12,3739	0,000105
2300	38,2779	12,2841	11,9606	0,001111
2500	38,0833	11,9771	10,3842	0,008063
2700	37,6432	11,345	4,80662	0,045422
2900	36,4202	10,9511	3,52E-28	0,106952
3100	34,4277	10,4321	1E-30	0,146446



Рис. 4. Зовнішній вигляд електроду та решітки для проведення процесу відновлення залізних окатишів у реакторі ЕТПШ

Спрощена схема реактору ЕТПШ наведена на рис. 5. Внаслідок впливу плазми мікророзряду відбувається високотемпературний нагрівання частинок, внаслідок чого осадження піровуглець осаджується у псевдозрідженому шарі 3. Температуру псевдозрідженого шару вимірюють термопарою 11 та оптичним пірометром. На решітці 13 розміщені залізні окатиші 14.

Для вимірювання температури використовувались термопара типу «К» (ТХА) та пірометр «FLUS IR-866 U». Зовнішній вигляд реактору наведено на рис. 6.

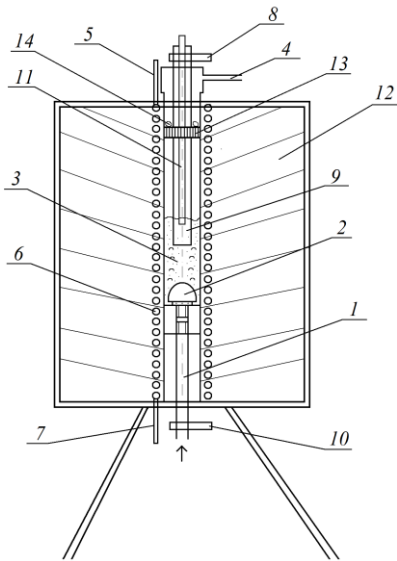


Рис. 5. Спрощена схема реактору ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання: 1 – газопровідна трубка, 2 – газорозподільний ковпачок, 3 – киплячий (псевдозріджений) шар, 4 – штуцер для виходу газу, 5 – клемма «+» для зовнішнього нагрівача, 6 – зовнішній нагрівач (нікель-хромова обмотка), 7 – клемма «-» для зовнішнього нагрівача, 8 – клемма «+» для електроду, 9 – електрод, 10 – клемма «-» для електроду, 11 – термопара, 12 – теплоізоляція, 13 – газорозподільча решітка, 14 – залізні окатиші



Рис. 6. Зовнішній вигляд реактору ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання

Принципово-технологічна схема процесу відновлення залізних окатишів наведена на рис. 7.

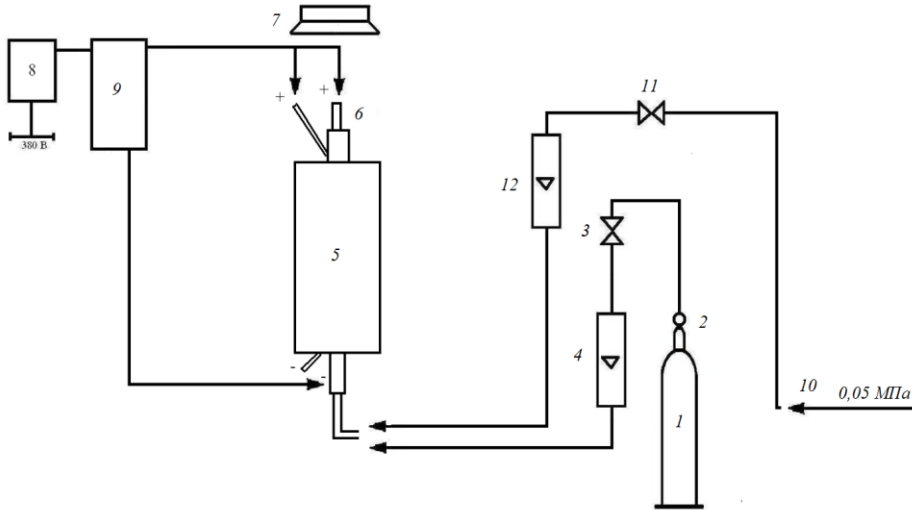


Рис. 7. Принципово-технологічна схема процесу відновлення залізних окатишей у реакторі з ЕТПШ: 1 – балон з азотом; 2 – запірний вентиль, редуктор, манометр; 3, 11 – вентилі; 4, 12 – ротаметри; 5 – реактор з ЕТПШ; 6 – електрод та патрубок для виходу газу; 7 – витяжна вентиляція; 8 – пульт управління; 9 – силовий трансформатор

Принцип роботи установки. На балоні 1 відкриваючи запірний вентиль через 3 ротаметр 4 для створення киплячого шару в реакторі 5 подають азот, який виходить через патрубок 6 на витяжку 7. Включенням кнопки «Пуск» на зовнішньому пульті управління 8 силовим трансформатором 9 подають струм в реактор ЕТПШ 5. Після нагрівання до 800 °С подають природний газ через магістраль 10, вентиль 11 і ротаметр 12. Після проходження через реактор 5 через патрубок 6 газ допалюють під витяжною вентиляцією 7, процес відновлення залізних окатишей відбувається після досягнення температур 800 ... 1000 °С.

У табл. 4. наведено діапазони змін робочих параметрів лабораторної установки з ЕТПШ для проведення процесу відновлення залізних окатишів.

Для вимірювання втрат теплоти у реальному режимі часу використовувався тепловізор НТ-02.

Таблиця 4

Робочі параметри удосконаленої лабораторної установки з ЕТПШ

Назва параметру	Одиниці вимірювання	Значення чи діапазон вимірювання
Об'єм реакційної зони (зона відновлення)	м ³	0,0003
Об'єм реакційної зони (зона утворення піровуглецю)	м ³	0,0003
Тип газорозподільного пристрою		1 ковпачок
Тип електричного струму		випрямлений
Сила струму	А	0 ...30
Напруга	В	40 ...90
Температура процесу	К	1073 ...1273
Час обробки матеріалу	год	1
Витрата азоту	м ³ /год	0,010 ...0,020
Витрата природного газу	м ³ /год	0,050 ...0,100

Дослідження поверхні вихідних окатишів та одержаного матеріалу проводили за допомогою цифрового мікроскопу Magnifler Super Zoom.

Результати експериментальних досліджень процесу відновлення залізних окатишів у реакторі ЕТПШ. На рис. 8 наведено зовнішній вигляд верхньої частини установки під час проходження процесу відновлення.

Під час проведення даного процесу не було характерного факелу чи і далі пари з верхньої частини реактору, це означає що утворений водень регував з залізними окатишами та відновлював їх до чистого заліза.

На рис. 9 наведено тепловізорне вимірювання втрат теплоти під час процесу відновлення залізних окатишів.

Як показує рис. 9 найбільші втрати теплоти на верхній частині стінки кварцевої труби, та на нижній клемі. Порівняння мікроструктури поверхні обробленого матеріалу з вихідними залізними окатишами наведено на рис. 10.



Рис. 8. Зовнішній вигляд верхньої частини установки з ЕТПШ під час процесу відновлення залізних окатишей ($T \approx 1173$ K)

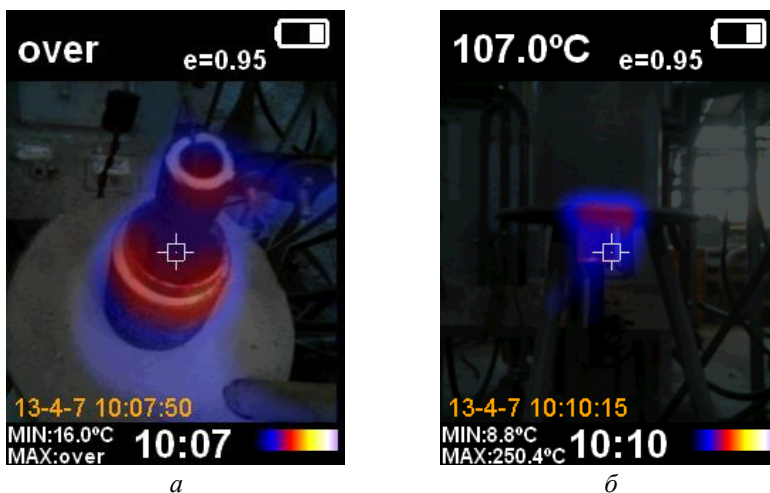


Рис. 9. Тепловізорні вимірювання втрат теплоти під час процесу відновлення залізних окатишів у реакторі ЕТПШ: *a* – верхня частина реактору, *б* – нижня частина реактору ($T \approx 1173$ K)

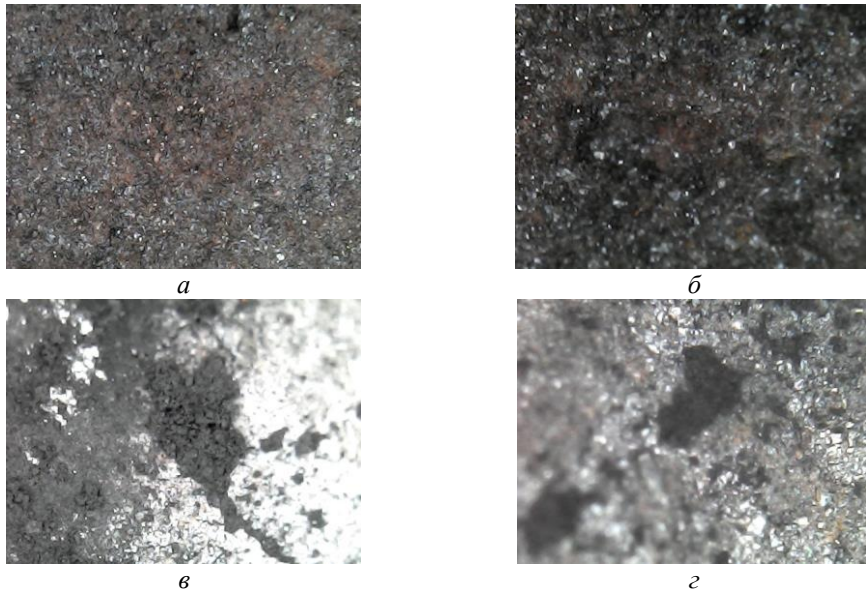


Рис. 10. Порівняння мікроструктури поверхні залізного окатишу до та після обробки: *a* – залізний окатиш, $\times 400$; *b* – залізний окатиш, $\times 1600$; *в* – залізний окатиш після відновленням воднем при $T = 1273$ К, $\tau = 1$ год.; $\times 400$; *г* – залізний окатиш після відновленням воднем при $T = 1273$ К, $\tau = 1$ год.; $\times 1600$

Як видно з рис. 10 поверхня вихідного залізного окатишу більш темніша та матова, а поверхня обробленого залізного окатишу має світліший колір та має блискучу поверхню, яка характерна для чистих металів, це може свідчити про відновлення залізного окатишу до чистого заліза.

Висновки.

1. Одним з перспективних напрямків застосування високотемпературного водню утвореного у ЕТПШ є відновлення залізнорудних окатишів (котунів). В Україні даний матеріал виробляє Полтавський гірничо-збагачувальний комбінат, який є найбільший український експортер залізнорудних окатишів до Європи. Технологія відновлення даних окатишів в Україні має значно збільшити її ціну на експорт.

2. Термодинамічні розрахунки показали, що при проведенні процесу відновлення в атмосфері метану, то окрім чистого заліза також утворюється СО, який є токсичним газом. Для того щоб уникнути утворення СО доцільно відновлювати залізні окатиші високотемпературним воднем. Оптимальні розрахункові температури для даного процесу: 900 ...1300 К.

3. Удосконалено реактор з ЕТПШ з комбінованим способом нагрівання шляхом розділення реактору на дві зони під час проведення піролізу метану: перша зона – осадження піровуглецю на частинки електродного графіту (чи іншого зернистого термостійкого матеріалу), друга зона: відновлення залізних окатишей утвореним високотемпературним воднем.

4. Під час проведення процесу відновлення залізних окатишей високотемпературним воднем на виході з реактору не було виявлено полум'я (факелу), що супроводжує процес утворення водню піролізом вуглеводнів. Спостерігалось виділення водяної пари. Це означає, що утворений водень реагував з залізними окатишами та відновлював їх до чистого заліза.

5. Мікроскопічний аналіз показав що поверхня вихідного залізного окатишу більш темніша та матова, а поверхня обробленого залізного окатишу має світліший колір та блискучу поверхню, яка характерна для чистих металів, це може додатково свідчити про відновлення залізного окатишу до чистого заліза.

Стаття підготовлена в рамках гранту для підтримки проектів науково-дослідних робіт молодих вчених НАН України «Розробка методів та обладнання для одержання високотемпературного воденьвмісного газу за технологією електротермічного псевдозрідженого шару для використання в безвуглецевій енергетиці та спецметалургії», № держреєстрації: 0121U112035.

Список літератури

1. IEA, Explore Energy Data by Category, Indicator, Country or Region [2020-05-22]. <https://www.iaa.rgg/> [Електронне джерело].
2. P. Zhao and P.L. Dong, Carbon emission cannot be ignored in future of Chinese steel industry, *Iron Steel*, 53(2018), No. 8, p. 1. [Текст].
3. J.K. Sung, M.R. Kang, and S.O. Min, Addition of cerium and yttrium to ferritic steel weld metal to improve hydrogen trapping efficiency, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 24(2017), No. 4, p. 415. doi: 10.1007/s12613-017-1422-5 [Текст].
4. J.Z Song, Z.Y. Zhao, X. Zhao, R.D. Fu, and S.M. Han, Hydrogen storage properties of MgH₂ co-catalyzed by LaH₃ and NbH, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 24(2017), No. 10, p. 1183. doi: 10.1007/s12613-017-1509-z [Текст].
5. K.D. Xu, G.C. Jiang, and J.L. Xu, Theoretical analysis of steel production process in 21st century, [in] *The 125th Xiangshan Scientific Conference Proceeding*, Beijing, 1999, p. 31. [Текст]
6. K.D. Xu, National natural science foundation of China, [in] *National Natural Science Foundation Proceeding*, Shanghai, 2002. [Текст]
7. Y. Gan, The 21th century is the Age of Hydrogen [2020-05-22]. http://www.sohu.com/a/238747317_655347 [Текст].
8. R.R. Wang, J.L. Zhang, Y.R. Liu, A.Y. Zheng, Z.J. Liu, X.L. Liu, and Z.G. Li, Thermal performance and reduction kinetic analysis of cold-bonded pellets with CO and H₂ mixtures, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 25(2018), No. 7, p. 752. doi: 10.1007/s12613-018-1623-6 [Текст]
9. C. Feng, M.S. Chu, J. Tang, and Z.G. Liu, Effects of smelting parameters on the slag/metal separation behaviors of Hongge vanadium-bearing titanomagnetite metallized pellets obtained from the gas-based direct reduction process, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 25(2018), No. 6, p. 609. doi: 10.1007/s12613-018-1608-5 [Текст].
10. J. Tang, M.S. Chu, F. Li, Y.T. Tang, Z.G. Liu, and X.X. Xue, Reduction mechanism of high chromium vanadium-titanium magnetite pellet by H₂-CO-CO₂ gas mixtures, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 22(2015), No. 6, p. 562. doi: 10.1007/s12613-015-1108-9 [Текст]
11. T.L. Guo, M.S. Chu, Z.G. Liu, J. Tang, and J.I. Yagi, Mathematical modeling and exergy analysis of blast furnace operation with natural gas injection, *Steel Res. Int.*, 84(2013), No. 4, p. 333. doi: 10.1002/srin.201200172 [Текст].
12. H.T. Wang, M.S. Chu, T.L. Guo, W. Zhao, C. Feng, Z.G. Liu, and J. Tang, Mathematical simulation on blast furnace operation of coke oven gas injection in combination with top gas recycling, *Steel Res. Int.*, 87(2016), No. 5, p. 539. doi: 10.1002/srin.201500372 [Текст].
13. T. Ariyama, Perspective toward long-term global goal for carbon dioxide mitigation in steel industry, *Tetsu-to-Hagané*, 105(2019), No. 6, p. 567. doi: 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-008 [Текст].
14. Jue Tang, Man-sheng Chu, Feng Li, Cong Feng, Zheng-gen Liu & Yu-sheng Zhou. Development and progress on hydrogen metallurgy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* volume 27, 2020. P. 713–723. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2021-4>.
15. M. Abdul Quader, Shamsuddin Ahmed, Raja Ariffin Raja Ghazilla, Shameem Ahmed, Mahidzal Dahari. A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 50, 2015, P. 594-614. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.026>.

16. C. Bataille, M. Åhman, K. Neuhoff, L.J. Nilsson, M. Fishedick, S. Lechtenböhmer, B. Solano-Rodriguez, A. Denis-Ryan, S. Stiebert, H. Waisman, O. Sartor, and S. Rahbar. A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement, *Journal of Cleaner Production*, Volume 187. 2018. P. 960-973/ doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.107 [Текст].

17. Семейко К.В. Применение техники электротермического псевдооживленного слоя для осуществления высокотемпературных технологических процессов (Обзор) / К.В. Семейко, Б.К. Ильенко, Н.А. Сидоренко // *Энерготехнологии и ресурсосбережение*. – 2019. № 1. – С.35–44. DOI: 10.3307/etars.1.2019.03.

18. Семейко К.В. Исследование процесса получения водорода пиролизом углеводородных газов в электротермическом псевдооживленном слое / К.В. Семейко // *Энергетическая стратегия*. № 5 (71). 2019. – С. 45–48.

19. Пат. 134616 Україна, МПК (2019.01) C01B 3/00, C01B 2/06 (2006.01). Спосіб одержання водню / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, В.С. Рябчук, М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u 2018 12786. заявл. 22.12.2018; опубл. 25.04.2019, Бюл. № 10. – 4с. [Текст]

20. Пат. 146598 Україна, МПК C23C16/26. Спосіб одержання піровулицю / К.В. Сімейко, В.О. Бородуля, С.Ю. Саєнко, К.В. Лобач, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін, С.С. Кустовський, Р.Є. Чумаєк; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u 202006806; заявл. 22.10.2020; опубл. 04.03.2021, Бюл. № 9/202 – 4 с. [Текст].

21. Пат. 146599 Україна, МПК C23C16/26. Спосіб одержання пірографіту / К.В. Сімейко, В.О. Бородуля, С.Ю. Саєнко, К.В. Лобач, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв, М.А. Сидоренко, Я.О. Івачкін, О.В. Марасін, І.О. Писаренко, В.С. Рябчук; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № u202006807; заявл. 22.10.2020; опубл. 03.03.2021. Бюл. № 9/2021. – 5 с. [Текст].

22. Пат. 117157 Україна, МПК B01J 8/18(2006.01), B01J 8/42(2006.01), B01J 19/14(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C30B 25/10(2006.01), C30B 28/14(2006.01), C30B 31/12(2006.01). Реактор для високотемпературних процесів у псевдозрідженому шарі / К.В. Сімейко, Б.І. Бондаренко, О.П. Кожан, В.М. Дмитрієв; заявник і патентовласник: Інститут газу НАН України. – № a201506499; заявл. 01.07.2015; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 12. – 8 с. [Текст].

Стаття надійшла до редакції 31.08.2023.

Сімейко Костянтин Віталійович – доктор технічних наук, завідувач лабораторії досліджень опроміненого графіту, Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Чорнобиль (Київська обл.), Україна; провідний науковий співробітник (за сум.) відділу термохімічних процесів і нанотехнологій, Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113, Київ, Україна, e-mail: k_simeyko@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-1590-6281>.

Загребельний Олексій Анатолійович – аспірант Інституту газу НАН України, Київ, Україна, Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113, Київ, Україна, e-mail: lesha_83@meta.ua, <https://orcid.org/0009-0006-3639-2458>.

Рябчук Валерій Степанович – науковий співробітник відділу термохімічних процесів і нанотехнологій, Інститут газу НАН України, Київ, Україна, Інститут газу НАН України, вул. Дегтярівська, 39, 03113, Київ, Україна.

Трофімов Ігор Леонідович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії і хімічної технології, Національний авіаційний університет, пр. Любомира Гузара, 1, м. Київ, Україна, 03058, тел.: +38 097-238-28-89, E-mail: troffi@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-5539-1166>.

Шульга Олег Володимирович – кандидат юридичних наук, голова комісії з розгляду актів про порушення вимог Кодексу газорозподільних систем, АТ «Київоблгаз», Боярка (Київська обл.), Україна, м. Боярка вул. Шевченка Т., 178, 08150, м. Боярка, Київська обл., Україна, e-mail: ross_gross@bigmir.net, <https://orcid.org/0009-0007-8748-566X>.

K. V. SIMEYKO, O. V. ZAGREBELNY, V. S. RYABCHUK, I. L. TROFIMOV, O. V. SHULGA

STUDY OF THE PROCESS OF RECOVERY OF IRON OXIDES BY HIGH-TEMPERATURE HYDROGEN-CONTAINING GAS IN AN ELECTROTHERMAL PSEUDO-FLUIDIZED LAYER

Hydrogen metallurgy involves the replacement of a carbon reducing agent with a hydrogen one. One of the promising opportunities for the use of hydrogen in metallurgy is the recovery of iron ore pellets that consist of iron oxides. However, there is a problem of heating the hydrogen-containing gas to the recovery temperature. One of the possible solutions to this problem is the use of an electrothermal fluidized bed. The purpose of the article was to determine the principle possibility of recovery of iron oxides in the form of iron ore pellets by high-temperature hydrogen-containing gas in an electrothermal fluidized bed. The authors considered the generation of hydrogen by pyrolysis of natural gas. Conducted thermodynamic calculations of the process of reduction of iron oxides with the obtained hydrogen indicate the optimal temperature range of the process: 900 ... 1500 K. To study this process, a laboratory installation with an electrothermal fluidized bed with a combined heating method was created. This installation is divided into two reaction zones. In the first, natural gas is decomposed into hydrogen and pyrocarbon. Carbon dioxide, which is a valuable material, remains in the first reaction zone. The formed hydrogen with a high temperature enters the second reaction zone where it restores the iron ore pellets. During the process of recovery of iron pellets with high-temperature hydrogen-containing gas, no flame accompanying the process of hydrogen formation by pyrolysis of hydrocarbons was detected. The release of water vapor at the reactor outlet was observed. This means that the hydrogen produced reacted with the iron pellets and reduced them to pure iron. The surface microstructure of the original iron pellet is darker and matte, while the surface microstructure of the processed iron pellet has a lighter color and a shiny surface, which is characteristic of pure metals. This additionally indicates the fundamental possibility of restoring iron pellets to pure iron with high-temperature hydrogen produced by pyrolysis of natural gas in an electrothermal fluidized bed. Research results can be applied in the energy sector, the transport sector, in particular, in the operation of space vehicles. The results of the article can be applied in practice by energy engineers, expert chemists, as well as scientists involved in the development of the latest technologies for obtaining hydrogen.

Key words: hydrogen metallurgy, high-temperature hydrogen-containing gas, iron oxides, reduction, electrothermal pseudo-fluidized bed, pyrolysis, natural gas.

Referenses

1. IEA, Explore Energy Data by Category, Indicator, Country or Region [2020-05-22]. <https://www.iaa.rgg/>
2. P. Zhao and P.L. (2018). Dong, Carbon emission cannot be ignored in future of Chinese steel industry, *Iron Steel*, No. 8, p. 1.
3. J.K. Sung, M.R. Kang, and S.O. Min, (2017). Addition of cerium and yttrium to ferritic steel weld metal to improve hydrogen trapping efficiency, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, No. 4, p. 415. doi: 10.1007/s12613-017-1422-5.
4. J.Z Song, Z.Y. Zhao, X. Zhao, R.D. Fu, and S.M. Han, (2017). Hydrogen storage properties of MgH₂ co-catalyzed by LaH₃ and NbH, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* No. 10, p. 1183. doi: 10.1007/s12613-017-1509-z.
5. K.D. Xu, G.C. Jiang, and J.L. Xu., (1999). Theoretical analysis of steel production process in 21st century, [in] *The 125th Xiangshan Scientific Conference Proceeding*, Beijing, p. 31.
6. K.D. Xu., (2022) National natural science foundation of China, [in] *National Natural Science Foundation Proceeding*, Shanghai.
7. Y. Gan, The 21th century is the Age of Hydrogen [2020-05-22]. http://www.sohu.com/a/238747317_655347.
8. R.R. Wang, J.L. Zhang, Y.R. Liu, A.Y. Zheng, Z.J. Liu, X.L. Liu, and Z.G. Li., (2018). Thermal performance and reduction kinetic analysis of cold-bonded pellets with CO and H₂ mixtures, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* No. 7, p. 752. doi: 10.1007/s12613-018-1623-6.

9. C. Feng, M.S. Chu, J. Tang, and Z.G. Liu, (2018). Effects of smelting parameters on the slag/metal separation behaviors of Hongge vanadium-bearing titanomagnetite metallized pellets obtained from the gas-based direct reduction process, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* No. 6, p. 609. doi: 10.1007/s12613-018-1608-5.

10. J. Tang, M.S. Chu, F. Li, Y.T. Tang, Z.G. Liu, and X.X. Xue, (2015). Reduction mechanism of high chromium vanadium-titanium magnetite pellet by H₂-CO-CO₂ gas mixtures, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* No. 6, p. 562. doi: 10.1007/s12613-015-1108-9.

11. T.L. Guo, M.S. Chu, Z.G. Liu, J. Tang, and J.I. Yagi., (2013). Mathematical modeling and exergy analysis of blast furnace operation with natural gas injection, *Steel Res. Int.* No. 4, p. 333. doi: 10.1002/srin.201200172.

12. H.T. Wang, M.S. Chu, T.L. Guo, W. Zhao, C. Feng, Z.G. Liu, and J. Tang., (2016). Mathematical simulation on blast furnace operation of coke oven gas injection in combination with top gas recycling, *Steel Res. Int.* No. 5, p. 539. doi: 10.1002/srin.201500372.

13. T. Ariyama, (2019). Perspective toward long-term global goal for carbon dioxide mitigation in steel industry, *Tetsu-to-Hagane*, No. 6, p. 567. doi: 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2019-008.

14. Jue Tang, Man-sheng Chu, Feng Li, Cong Feng, Zheng-gen Liu & Yu-sheng Zhou, (2020). Development and progress on hydrogen metallurgy. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* volume. P. 713–723. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2021-4>.

15. M. Abdul Quader, Shamsuddin Ahmed, Raja Ariffin Raja Ghazilla, Shameem Ahmed, Mahidzal Dahari, (2015). A comprehensive review on energy efficient CO₂ breakthrough technologies for sustainable green iron and steel manufacturing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 50, P. 594-614. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.05.026>.

16. C. Bataille, M. Åhman, K. Neuhoﬀ, L.J. Nilsson, M. Fischedick, S. Lechtenböhmer, B. Solano-Rodriguez, A. Denis-Ryan, S. Stiebert, H. Waisman, O. Sartor, and S. Rahbar, (2018). A review of technology and policy deep decarbonization pathway options for making energy-intensive industry production consistent with the Paris Agreement, *Journal of Cleaner Production*, Volume 187. P. 960-973/ doi: 10.1016/j.jclepro.2018.03.107

17. Semeyko K.V., Ilyenko B.K., Sydorenko N.A. (2019). Application of electrothermal fluidized bed technology for implementation of high-temperature technological processes (Overview), *Energy technology and resource saving*. No. 1. – P.35–44. DOI: 10.3307/etars.1.2019.03

18. Semeyko K.V. (2019). Study of the process of obtaining hydrogen by pyrolysis of hydrocarbon gases in an electrothermal fluidized bed, *Energy strategy*. No. 5 (71). P. 45–48.

19. Stalemate. 134616 Ukraine, IPC (2019.01) C01B 3/00, C01B 2/06 (2006.01). The method of obtaining hydrogen / K.V. Simeyko, B.I. Bondarenko, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriev, V.S. Ryabchuk, M.A. Sydorenko, Ya.O. Ivachkin, O.V. Marasin; applicant and patent owner: Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. – No. u 2018 12786. application 22.12.2018; published 04/25/2019, *Bul. No. 10*. – 4p.

20. Stalemate. 146598 Ukraine, IPC C23C16/26. The method of obtaining pyrocarbon / K.V. Simeyko, V.O. Borodulya, S.Yu. Sayenko, K.V. Lobach, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriev M.A. Sydorenko, Ya.O. Ivachkin, O.V. Marasin, S.S. Kustovskyi, R.E. Chumak; applicant and patent owner: Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. – No. u 202006806; statement 22.10.2020; published 03/04/2021, *Bul. No. 9/202* – 4 p.

21. Stalemate. 146599 Ukraine, IPC C23C16/26. The method of obtaining pyrographite / K.V. Simeyko, V.O. Borodulya, S.Yu. Sayenko, K.V. Lobach, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriev, M.A. Sydorenko, Ya.O. Ivachkin, O.V. Marasin, I.O. Pisarenko, V.S. Ryabchuk; applicant and patent owner: Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. – No. u202006807; statement 22.10.2020; published 03/03/2021. *Bul. No. 9/2021*. - 5 s.

22. Stalemate. 117157 Ukraine, IPC B01J 8/18(2006.01), B01J 8/42(2006.01), B01J 19/14(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C01B 33/021(2006.01), C30B 25/10(2006.01), C30B 28/14(2006.01), C30B 31/12(2006.01). Reactor for high-temperature processes in a fluidized bed / K.V. Simeyko, B.I. Bondarenko, O.P. Kozhan, V.M. Dmitriev; applicant and patent owner: Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine. – No. a201506499; statement 07/01/2015; published 26.06.2017, *Bul. No. 12*. – 8 p.

Simeiko Kostyantyn Vitaliyovych – Doctor of Technical Sciences, Head of the Laboratory of Irradiated Graphite Research, Institute of Safety Problems of NPP of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chornobyl (Kyiv region), Ukraine; leading researcher (in sum) of the Department of Thermochemical Processes and Nanotechnologies, Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, str. 39 Degtyarivska, 03113, Kyiv, Ukraine, e-mail: k_simeyko@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0002-1590-6281>.

Oleksiy Anatoliyovych Zagrebelnyi – graduate student of the Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, str. 39 Degtyarivska, 03113, Kyiv, Ukraine, e-mail: lesha_83@meta.ua, <https://orcid.org/0009-0006-3639-2458>.

Valery Stepanovych Ryabchuk – researcher at the Department of Thermochemical Processes and Nanotechnologies, Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, str. 39 Degtyarivska St., 03113, Kyiv, Ukraine.

Ihor Leonidovych Trofimov – candidate. technical of Sciences, associate professor, associate professor of the Department of Chemistry and Chemical Technology, National Aviation University, 1 Lubomyra Huzar Ave., Kyiv, Ukraine, 03058, phone: +38 097-238-28-89, E-mail: troffi@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0001-5539-1166>.

Oleg Volodymyrovych Shulga – candidate of legal sciences, chairman of the commission for consideration of acts on violations of the requirements of the Code of Gas Distribution Systems, JSC "Kyivoblغاز", Boyarka (Kyiv region), Ukraine, Boyarka street. Shevchenko T., 178, 08150, Boyarka, Kyiv region, Ukraine, e-mail: ross_gross@bigmir.net, <https://orcid.org/0009-0007-8748-566X>.