

Гришин О.М., Іващенко В.П., Надточій А.А., Безшкurenко О.Г., Чимишенко Т.Ю.

Вплив енергетичної та хіміко-каталітичної інтенсифікації відновлення заліза на окислюваність металізованого продукту

Grishin O.G., Ivashchenko V.P., Nadtochii A.A., Bezshkurenko O.G., Chimyshechenko T.Yu.

The influence of energetic and chemical-catalytic intensification of iron reduction on the oxidizability of the metallized product

Анотація. Мета. Метою роботи є аналіз впливу електромагнітного поля та каталітичних добавок на параметри процесу окислення відновленого губчастого заліза. Методика. Експерименти проводили у змінному магнітному полі з використанням термогравіметричної методики. Процес окислення досліджували із визначенням температури початку окислення та ступеня окислення. Результати. Результати лабораторних експериментів свідчать про вплив електромагнітного поля на процес окислення продуктів твердофазного відновлення заліза. Введення каталітичних добавок у відновлювану шихту позитивно впливає на окислюваність продукту. Низькочастотне поле підвищувало температуру початку окислення та знижувало ступінь окислення. Наукова новизна. Експериментально підтверджено вплив електромагнітного поля (ЕМП) на температуру початку окислення, ступінь та швидкість окислення металізованого продукту. Запропоновано механізм пасивуючої дії ЕМП та каталітичних добавок на відновлене залізо. Практична значущість. Отримані результати досліджень дозволяють знизити втрати при окисленні металізованого залізного порошку.

Ключові слова: твердофазне відновлення, пасивація, ступінь окислення, каталітичні добавки, змінне електромагнітне поле, механізм впливу ЕМП

Abstract. Purpose. The purpose of the work is to analyze the influence of the electromagnetic field and catalytic additives on the parameters of the oxidation process of reduced sponge iron. Methodology. The experiments were carried out in an alternating magnetic field using the thermogravimetric method. The oxidation process was studied with the determination of the temperature of the onset of oxidation and the degree of oxidation. Results. The results of laboratory experiments indicate the influence of the electromagnetic field on the oxidation process of solid-phase iron reduction products. The introduction of catalytic additives into the reducing charge has a positive effect on the oxidation of the product. The low-frequency field increased the temperature of the onset of oxidation and reduced the degree of oxidation. Scientific novelty. The influence of the electromagnetic field (EMF) on the temperature of the onset of oxidation, the degree and rate of oxidation of the metallized product was experimentally confirmed. The mechanism of the passivating effect of EMF and catalytic additives on reduced iron was proposed. Practical significance. The obtained research results allow to reduce losses during oxidation of metallized iron powder.

Keywords: solid-phase reduction, passivation, oxidation state, catalytic additives, variable electromagnetic field, mechanism of EMF influence

Вступ

Технологія твердофазного відновлення заліза має ряд істотних переваг: відносно низькі температури, висока ступінь вилучення металу з рудного матеріалу та ін. Разом з тим продуктивність даної технології безпосередньо залежить від інтенсивності всіх сполучених ланок процесу хіміко-каталітичним чи енергетичним впливом. Разом з тим, практичне значення має отримання металізованого продукту з високими якісними показниками, і в першу чергу, його захист від окислення.

Результати дослідження та їх обговорення

Продукти низькотемпературного відновлення (металізації) залізрудних матеріалів, як правило, мають розвинену пористість і поверхню. Остання, з умов відновлення зазвичай характеризується значною невпорядкованістю кристалічної структури. Усе це створює сприятливі умови для вторинного окислення (і навіть самозаймання) металевих продуктів киснем повітря [1-17]. Ступінь окислення ($\omega_{\text{ок}}$)

при зберіганні, транспортуванні, плавці, при подрібненні губки на порошок та ін. може бути дуже суттєвою. Вона залежить, серед інших причин [1, 11-17], від присутності у шихті активуючих добавок.

Тому продукти відновлення залізрудних матеріалів піддавалися нами перевірці на окислюваність киснем повітря [18]. Визначали температуру, за якої починається інтенсивний розвиток процесу ($T_{\text{ок}}$). На установці з автоматичною безперервним зважуванням зразка вивчали кінетику окислення в різних температурних умовах. Витрата повітря в основній серії дослідів становила 0,3-0,4 л/хв. Закономірності, встановлені у дослідженнях, узгоджуються з літературними даними [1, 13-15].

Твердофазне відновлення заліза за невисоких температур призводить до отримання металізованого продукту, для якого характерна висока окислюваність на повітрі і навіть пірофорність (самозаймання) [19]. Це призводить до втрат заліза при видачі продукту на повітря, переплаву губки та ін. Ці



втррати, що досягають кількох десятків відсотків, знижують техніко-економічні показники процесу. Незважаючи на те, що висока окислюваність губчастого заліза та порошок є однією з головних причин, що обмежують широке впровадження у промислове виробництво твердофазного відновлення, причини та фактори, що впливають на неї, та можливі заходи мінімізації вивчені недостатньо. Було досліджено окислюваність заліза, отриманого з Fe_2O_3 і Fe_3O_4 , магнетитового концентрату і багаті залізної руди, при різних температурах і в звичайних умовах і з використанням енергетичних та хіміко-каталітичних впливів. Досліджено окислюваність заліза, отриманого при відновленні рудних

матеріалів вуглицем, у потоці повітря за різних температур.

Щоб уникнути відкладення сажі, шихта відновлювалася при 873-973 K у потоці чистого водню. Встановлено, що метал, отриманий з магнетитового концентрату при 773 K, починав окислюватися в струмі повітря вже при 313 K. Процес протікав з високою швидкістю, але при ступені окислення ($\omega_{\text{ок.}}$) ~45 % сповільнюється і незабаром повністю зупиняється (рис. 1). Залізо, відновлене при 873 K, починає взаємодіяти з киснем повітря при 473 K та окислення протікає глибоко: $\omega_{\text{ок.}}$ досягає майже 60 % (рис.2).

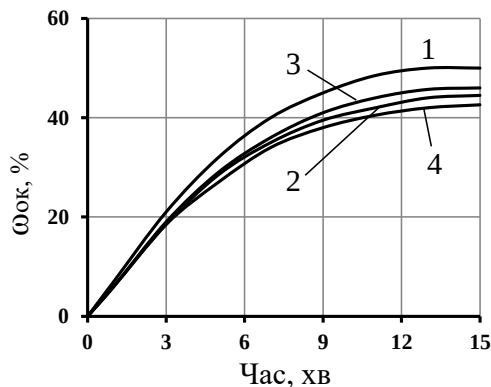


Рис. 1. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 313 K; залізо отримано з магнетитового концентрату (МК) при 773 K:

1 – поза полем; 2 – відновлення в полі; 3 – окислення у полі; 4 – відновлення та окислення в полі

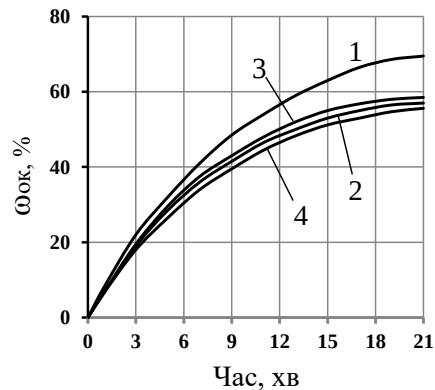


Рис. 2. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 483 K; залізо отримано з магнетитового концентрату (МК) при 873 K:

Випробування каталізаторів – солей лужних металів – показало прискорення процесу відновлення та одночасно зростання окислюваності металізованої губки (рис. 3, 4). Продукт, отриманий при 773 і 873 K, у присутності хлориду калію взаємодіяв з киснем повітря дуже енергійно, кінцевий ступінь окислення $\omega_{\text{ок.}}$ досягав ~80 %. Зниження витрати повітря сильно знижувало швидкість окислення,

особливо в початковому періоді, проте граничний ступінь окислення не змінювався (рис.5).

Окислюваність заліза, отриманого з гематиту та магнетиту відновленням CO при підвищених температурах: 1073-1173 K, також зростала у присутності KCl. Це виявлялося в деякому зниженні температури початку окислення та у суттєвому зростанні швидкості процесу та величини граничної $\omega_{\text{ок.}}$ (рис. 6, 7).

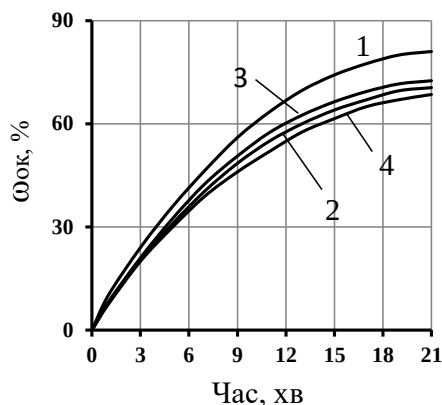


Рис. 3. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 313 K; залізо отримано з МК при 773 K та 1 % KCl:

1 – без поля; 2 – відновлення в полі; 3 – окислення у полі; 4 – відновлення та окислення в полі

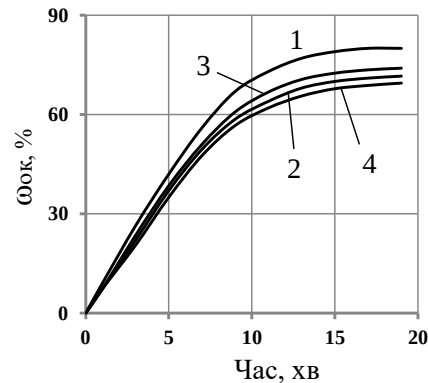


Рис. 4. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 483 K; залізо отримано з МК при 873 K та 1 % KCl:

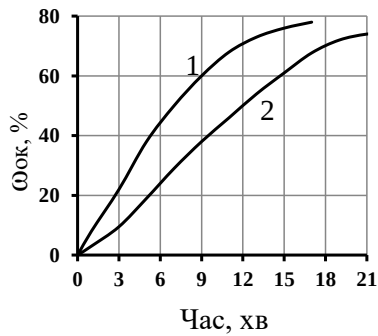


Рис. 5. Вплив швидкості повітряного потоку на окислюваність заліза при 312 К; залізо отримано з МК при 773 К, у присутності 1 % KCl:

1 – $W=0,4$ л/хв; 2 – $W=0,2$ л/хв

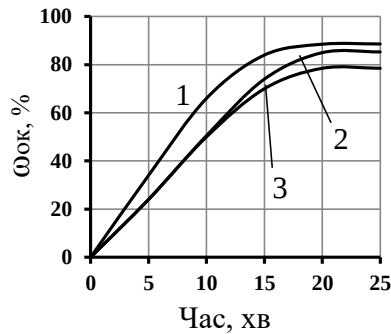


Рис. 6. Хіміко-каталітичний вплив на окислюваність заліза (1073 К) при температурах початку процесу: 1 – 1 % KCl, $T_{ок.} = 433$ К; 2 – без добавки, $T_{ок.} = 473$ К; 3 – 1 % LiCl, $T_{ок.} = 623$ К

Негативний ефект посилювався зі збільшенням кількості добавки в шихті (рис. 8).

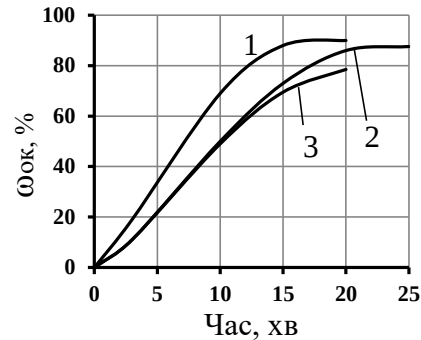


Рис. 7. Хіміко-каталітичний вплив на окислюваність заліза (1073 К) при 623 К, метал отриманий з Fe_2O_3 при 1073 К:

1 – 1 % KCl, 2 – без добавки, 3 – 1 % LiCl

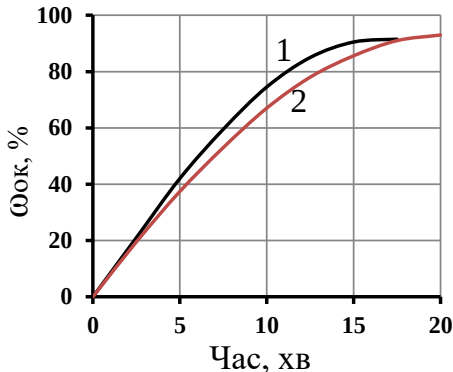


Рис. 8. Вплив кількості каталізатора на окислюваність заліза при 332 К, метал отриманий з Fe_2O_3 при 1073 К: 1 – 3 % KCl, 2 – 1 % KCl

Для зниження окислюваності металевих продуктів було використано змінну ЕМП промислової частоти. Воно накладалося на систему, що реагує, як у процесі відновлення, так і в ході окислення отриманого заліза.

В обох випадках спостерігалось зниження швидкості взаємодії металу з киснем повітря та зменшенням граничного $\omega_{ок.}$ (рис. 1, 2).

Однак ці ефекти для порошкових матеріалів були порівняно невеликими: відносне зменшення кінцевого значення $\omega_{ок.}$ складає 10-15 %. Електромагнітні впливи протягом усього дослідження показали, що мало відрізняються (рис. 1, 2).

Подібна картина мала місце при добавках каталізатора KCl в шихту. Змінне поле знижувало

окислюваність заліза (рис. 3, 4), проте величина граничного значення $\omega_{ок.}$ залишалася більшою, ніж у досліді без добавок.

Встановлені закономірності для залізистих порошків повторилися для руди фракції 0,5-2,5 мм. Разом з тим ефективність накладання ЕМП, особливо при невисоких температурах, на окислення заліза виявилася більшою, ніж у досліді з порошковими матеріалами. Так залізо, відновлене при 873 К в умовах енергетичних впливів, з киснем повітря при 373 К практично не взаємодіяло (рис. 9). Аналогічна картина спостерігалася в процесі окислення заліза при 473 К, якщо воно було отримано при 973 К; а у разі відновлення при 873 К кінцеве значення $\omega_{ок.}$ зменшується на $\sim 1/3$ (рис. 10).

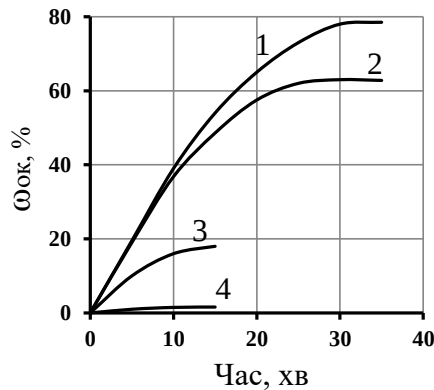


Рис. 9. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 373 К, залізо отримано з руди при 773 і 873 К: 1,3 – поза полем; 2,4 – у полі; 1,2 – 773 К; 3,4 – 873 К

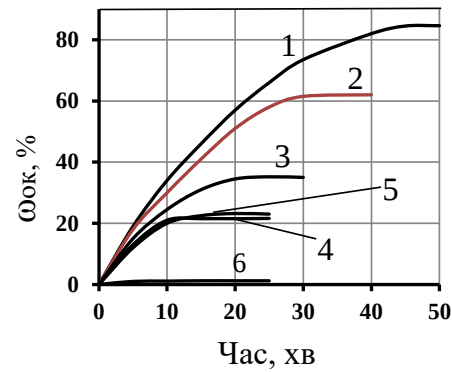


Рис. 10. Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 473 К, залізо отримано з руди при 773-973 К: 1,3,4 – поза полем; 2,5,6 – у полі; 1,2 – 773 К; 3,5 – 873 К; 4,6 – 973 К

Підвищення температури окислення до 573-673 К знижувало результати впливу поля (рис. 11 та табл. 1).

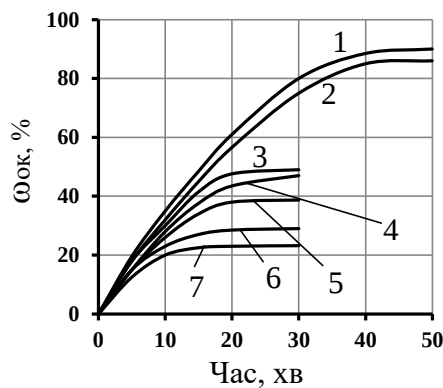


Рис. 11. Вплив ЕМП на окислюваність заліза за 573 К, залізо отримано з руди при 773 – 973 К: 1,3,4,7 – поза полем; 2,5,6 – у полі; 1,2 – 773 К; 3,5 – 873 К; 4,6 – 973 К; 7 – 1 година в Ag

Перевірка показала, що ЕМП, накладене на процес відновлення, впливає на окисленість металевго продукту головним чином на завершальному етапі реакції. Включення поля при досягненні $\omega_{\text{вид}}$.

= 60 % уповільнювало подальше окислення заліза, хоча й слабше, ніж у разі більш раннього накладання поля, але протягом всього досліджу (табл. 2).

Таблиця 1 - Вплив ЕМП на окислюваність заліза при 673 К (залізо отримано з руди при 773-973 К)

Час окислення, хв	Ступінь окислення заліза (%) при різних впливах на систему					
	поза полем		у полі		поза полем	
	773 К		873 К		973 К	
10	36,5	36	35,8	35,5	34,5	30
20	61,5	60,8	59,5	58,5	57,5	54
30	79	78,2	77	76	74,5	70
40	89,4	88,4	85	84	82,4	78,6
45	92,6	91,4	87	86	84	80
50	94,6	93,6	88	87	84,5	
55	95,6	94,6	88,5	87,5		

Таблиця 2 - Вплив тривалості електромагнітного впливу на окислюваність заліза при 673 К (метал отримано з руди при 973 К)

Час окислення, хв	Ступінь окислення заліза (%) при різних впливах на систему				
	поза полем	у полі	поле увімкнене при $\omega_{\text{ок}}=20\%$	поле увімкнене при $\omega_{\text{ок}}=40\%$	поле увімкнене при $\omega_{\text{ок}}=60\%$
10	35	30	31,5	32,5	33,5
20	60	54,5	55	56,5	58
30	77	71,5	72	73,5	75
40	85	79	80	81,8	83
50	87	80	81	82,5	84
55	87,2	80,3	81,2	83,0	84,3

Цікаві дані були отримані при введенні у відновлювану шихту LiCl. Хлорид літію суттєво гальмує відновлення оксидів заліза газами. Однак, окислюваність металевого продукту також суттєво зменшувалася, що знайшло відображення у значному зростанні температури початку окислення, зниженні швидкості процесу та граничного значення $\omega_{\text{ок}}$ (рис. 6 та 7). У той же час добавки LiCl прискорюють вуглецевотермічне та комплексне відновлення заліза. Це дозволило припустити, що використання хлориду літію у процесах за участю вуглецю дає ефект інтенсифікації без істотного збільшення окислюваності заліза.

Дійсно, перевірка показала, що залізо, отримане комплексним відновленням магнетитового концентрату в присутності 3 % LiCl при 1173 K починає взаємодіяти з киснем повітря при температурі, близькій до дослідів, що спостерігалось без добавки. Введення в шихту 3 % KCl помітно знижує температуру початку окислення (до 593 K).

За літературними даними [20], причини високої окисленості та пірофорності залізних порошків та губки вивчені недостатньо. Однак, безсумнівно, що пірофорність заліза вирішальною мірою визначається його будовою, насамперед, дисперсністю частинок і дефектністю кристалічної решітки. Саме тому залізо, отримане при низькотемпературному відновленні, коли процеси «збиральної» кристалізації не мають суттєвого розвитку, а решітка характеризується неупорядкованістю, проявляється підвищена схильність до окислення.

На основі отриманих результатів досліджень та літературних відомостей можна представити механізм впливу енергетичних та хіміко-каталітичних впливів на окислення свіже відновленого заліза. Окислення заліза [21] супроводжується збільшенням об'єму кристалічної фази. Внаслідок цього оксид росте на поверхні металу у вигляді щільного, непористого, покривного шару. Внутрішньодифузійний транспорт газоподібного кисню в реакційній зоні дуже утруднений і в умовах неушкодженої оксидної плівки процес здійснюється, головним чином, через дифузію іонів заліза і кисню через кристалічну решітку оксиду.

Встановлено [22,21], що структурна картина окислення заліза добре узгоджується з особливостями діаграми Fe-O, швидкість утворення окремих оксидних верств лімітується твердофазною дифузією іонів. У решітці виступає визначальна роль належить переміщенню катіонів заліза, чому сприяє дірчаста природа FeO. У шарі Fe_3O_4 також переважає дифузія заліза, що протікає по міжвузлях і вакансіях, що завжди є в решітці шпінелі [22], тут дифузія іонів заліза зустрічає значно більший опір, ніж у шарі FeO. У формуванні зовнішнього шару –

Fe_2O_3 , визначальна роль, вочевидь, належить іонам кисню, які переміщуються через аніонні вакансії кристалічної решітки.

Механізм окислення відновленого заліза значною мірою визначено в області високих температур. Нижче 843 K багато залишається неясним [22], хоча саме ці температури становлять найбільший інтерес з точки зору окислюваності та пірофорності заліза. Можна обґрунтовано стверджувати, що зростання температури відновлення збільшує (за інших рівних умов) температуру початку окислення, знижує його швидкість і граничну $\omega_{\text{ок}}$, перш за все в результаті розвитку «збиральної кристалізації» в процесі відновлення та рекристалізації вже утворених твердих фаз. Підвищення температури окислення, навпаки, прискорює реакцію та збільшує кінцеву $\omega_{\text{ок}}$. Це зумовлено, головним чином, зростанням швидкості твердофазної дифузії та полегшенням кристалохімічних перетворень загалом.

Окислюваність металевого продукту, природно, залежить від виду використовуваних шихтових матеріалів та способу відновлення. Так залізо, отримане з порошкових та зернистих шихт за допомогою газів, знаходиться у неоднакових умовах. У першому випадку гірша газопроникність зразка в цілому, а в другому – утруднюється доступ кисню всередину окремих зерен. Це визначає більш глибоке окислення залізного порошку і пробуджує деякі особливості впливу змінного ЕМП на кінетику процесу.

Зменшення окислюваності заліза при різних варіантах накладання поля пов'язане з розглянутим раніше зростанням рухливості іонів кристалічної решітки, який обумовлений явищем магнітострикції. Висока рухливість іонів при енергетичних впливах у процесі відновлення сприяє кристалохімічному перетворенню в системі Fe-O, забезпечує успішний перебіг «збиральної кристалізації» нових фаз, знижуючи дисперсність металевого продукту та сприяючи упорядкуванню решітки. Вплив поля в ході окислення завдяки тому ж ефекту сприяє подальшому впорядкуванню кристалічної решітки заліза та його рекристалізації. Зазначені явища призводять до зниження окислюваності металу і при накладанні поля в ході всього дослідів, що охоплює відновлювальний та окислювальний періоди.

Вочевидь, процеси «збиральної кристалізації» та рекристалізації розвиваються переважно в межах окремих частинок порошку, не знижуючи помітно газопроникності його в цілому. Тому вплив поля в даному випадку порівняно невеликий. Ці ж процеси, протікаючи у межах щодо великих зерен руди, забезпечують хороший захист кожного з них від окислення, зумовлюючи високу ефективність ЕМП (рис. 12, а і б).

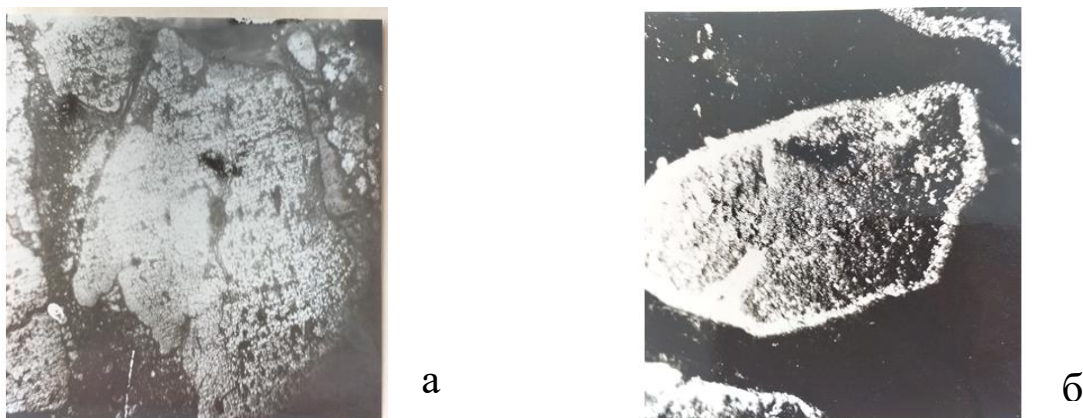


Рис. 12. Діаметральний розріз окисленої при 473 К зерен багаті руди, попередньо відновленої при 873 К: а) поза магнітним полем; б) в магнітному полі; білі ділянки – Fe_2O_3 , темні – Fe_3O_4

Вплив добавок солей лужних металів на окислюваність заліза може бути пов'язаний з їх впливом на відновлювальний процес. Зокрема, хлорид калію сприяє кристалохімічним перетворенням оксидів заліза. Тому процес розвивається за участю великої кількості зародків нової фази, що одночасно утворилися. Отримане в таких умовах залізо характеризується високою дисперсністю та, відповідно, окислюваністю. Слід також мати на увазі, що дефектність кристалічних решіток оксидів, обумовлена впровадженням іонів K^+ , може певною мірою зберігатися в металевому продукті, повідомляючи йому підвищену реакційну здатність у взаємодії з воднем. Зазначений ефект зростає зі збільшенням кількості KCl у шихті.

Інгібуючи дії хлориду літію в процесі окислення також може бути зумовлена його впливом на кристалохімічні перетворення при відновленні. Як зазначалося, LiCl ускладнює ланку хімічної реакції відновлення. Тому процес починається з обмеженою кількістю зародків нової фази. Металевий продукт утворюється порівняно великодисперсним і пасивнішим щодо кисню. Дефектність кристалічної решітки заліза, мабуть, невелика і, ймовірно, не грає вирішальної ролі.

Вочевидь, подібний характер впливу LiCl на окислюваність заліза має місце у відновленні залізородних матеріалів за участю вуглецю, хоча в цьому випадку ефективність добавки не висока, проти за відновленням газами. Однак безперечною

перевагою є те, що одночасно відбувається інтенсифікація процесу.

Слід зазначити, що не виключена можливість впливу KCl та LiCl у ході самого окислення. Невеликі залишкові кількості добавок можуть впроваджуватися в решітку оксиду, що утворюється, змінюючи при цьому швидкість процесу. Зокрема Li^+ може заповнювати катіонні вакансії та впроваджуватися у міжвузлі, ускладнюючи дифузію іонів заліза у процес окислення загалом; K^+ , навпаки, викликає утворення нових вакансій, полегшуючи окислення [22].

Висновки

ЕМП, що накладене на процес відновлення, впливає на окисленість металевому продукту головним чином на завершальному етапі реакції.

Результати дослідження показали, що відновлення при 873 К і більш високих температурах забезпечує отримання металізованого продукту, який нижче 473 К практично не реагує з киснем повітря.

Введення в шихту KCl та інших інтенсифікаторів відновлювального процесу змінює $T_{\text{ок}}$, у порівнянні вузьких межах.

Позитивний вплив ЕМП при використанні зернистої шихти сильніший, ніж при відновленні порошків.

Окислюваність заліза можна регулювати варіюванням температури відновлення та складом газового потоку.

Бібліографічний опис

- Weeda M., Kapteijn F., Moulijn J.A. (1992). Advances in the Development of Coke Free Iron Oxide Reduction Processes. *Clean Utilization of Coal. NATO ASI Series*. 370, 261-275. DOI: https://doi.org/10.1007/978-94-017-1045-9_21
- Bowen Ma, Zhanguo Zhang, Add to Mendeley. (2024). On controllability of fluidized bed reduction of iron ore by CH_4 for selective formation of magnetite. *Chemicals and Materials*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.recm.2024.07.002>
- Özgün Ö., Dirba I., Gutfleisch O. et al. (2024). Green Ironmaking at Higher H_2 Pressure: Reduction Kinetics and Microstructure Formation During Hydrogen-Based Direct Reduction of Hematite Pellets. *J. Sustain. Metall.* 10, 1127-1140. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00877-4>
- Oba Akara. (1975). Reduction of iron oxides with hydrogen under pressure. *Tetsu-to-Hagané. J. Iron and Steel Inst. Jap.* 61(12), 364-376. DOI: https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.61.12_S364
- Симонов В.К., Медведева Л.И. Влияние давления газовых смесей системы C-H-O на кинетику восстановления окатышей. Днепропетровск. 1982. 9. Рукопись представлена Днепропетровским металлургическим институтом. Деп. во ВИНТИ 20.12.82, №1830 чм-Д82.

6. Reed T.F., Agarwal J.C. & Shipley E.H. (1960). NU-Iron, A Fluidized-Bed Reduction Process. *JOM*. 12, 317-320. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF03377977>
7. Lei Guo, Qipeng Bao, Jintao Gao, Qingshan Zhu and Zhancheng Guo. (2020). Review on Prevention of Sticking during Fluidized Bed Reduction of Fine Iron Ore. *ISIJ International*. 60(1), 1-17. DOI:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-392
8. Карелин В.Г., Боковиков Б.А., Базилович С.В. и др. (1977). Перспективы металлургии тонкозернистых железорудных материалов. В сб. Физико-химия прямого получения железа. М.: Наука, С.52-56.
9. Simonov V.K., Grishin A.M. (2015). Metallization of a magnetite concentrate by gas reduction in the fluidized state using a chemical catalytic action. *Russ. Metall.* 446-449. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036029515060154>
10. Wan Z-w, Huang J-y, Zhu G-m, Xu Q-y. (2022). Numerical Simulation of the Operating Conditions for the Reduction of Iron Ore Powder in a Fluidized Bed Based on the CPFD Method. *Processes*. 10(9), 1870. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr10091870>
11. Anatolii D. Zimon. (2012). Adhesion of Dust and Powder. Springer New York, NY. 450 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8576-3>
12. Wang R., Purohit S., Paymoon K. et al. (2024). Sticking in Shaft Furnace and Fluidized Bed Ironmaking Processes: A Comprehensive Review Focusing on the Effect of Coating Materials. *Metall Mater Trans B*. 55, 2977-3006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03188-x>
13. AbdElmomen S. S. (2014). Reoxidation of direct reduced iron in ambient air. *Ironmaking & Steelmaking*. 41(2), 107-111. DOI: [DOI: 10.1179/1743281213Y.0000000105](https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000105)
14. Jiayuan Li, Zhikai Liang, Lingyun Yi, Boyang Huang, Jun Chen, Hetong Han, Zhucheng Huang. (2021). Novel insights into the reoxidation of direct reduced iron (DRI) during ball-mill treatment: A combined experimental and computational study. *Applied Surface Science*. 552, 149485. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149485>
15. Кононов В.И., Лазуткин С.Е., Васильев С.С. Окисляемость металлизированных окатышей из богатого лебединовского концентрата. Из сб. Прямое получение железа и порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1978. №4. С.44-46.
16. Michail I. Alymov, Boris S. Seplyarskii, Nickolai M. Rubtsov, et al. (2020). Macrokinetic investigation of the interaction mechanism of the pyrophoric iron nanopowder compacts with air. *Journal Pure and Applied Chemistry*. DOI: <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1112>
17. A.A. El-Geassy. (1986). Gaseous reduction of Fe₂O₃ compacts at 600 to 1050°C. *Journal of Materials Science*. 21, 3889-3900. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00553443>
18. Zakeri A.; Coley K.S.; Tafaghodi L. (2023). Hydrogen-Based Direct Reduction of Iron Oxides: A Review on the Influence of Impurities. *Sustainability*. 15, 13047. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151713047>
19. Knyazev V.F. Conference on the direct extraction of iron from its ores. *Metallurgist*. 5, 411. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00740057>
20. Dou Z., Li L.-L., Chen L.-C. (2023). Risk Assessment Method for Spontaneous Combustion of Pyrophoric Iron Sulfides. *Sustainability*. 15, 11605. DOI: <https://doi.org/10.3390/su151511605>
21. Mohammad Shamsuddin. (2022). Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Second Edition. Springer Cham. XXXIII, 608 p. ISBN 978-3-030-58069-8. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-58069-8>
22. Kofstad P. (1977). Reactions at Surfaces and Interfaces. In: Wood, J., Lindqvist, O., Helgesson, C., Vannerberg, NG. (eds) Reactivity of Solids. Springer, Boston, MA. ISBN 978-1-4684-2342-6. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2340-2_2

Reference

1. Weeda, M., Kapteijn, F., & Moulijn, J.A. (1992). Advances in the Development of Coke Free Iron Oxide Reduction Processes. *Clean Utilization of Coal. NATO ASI Series*. 370, 261-275. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1045-9_21.
2. Bowen, Ma, & Zhanguo, Zhang, Add to Mendeley. (2024). On controllability of fluidized bed reduction of iron ore by CH₄ for selective formation of magnetite. *Chemicals and Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.recm.2024.07.002>.
3. Özgün, Ö., Dirba, I., & Gutfleisch, O. et al. (2024). Green Ironmaking at Higher H₂ Pressure: Reduction Kinetics and Microstructure Formation During Hydrogen-Based Direct Reduction of Hematite Pellets. *J. Sustain. Metall.* 10, 1127-1140. <https://doi.org/10.1007/s40831-024-00877-4>.
4. Oba, Akara. (1975). Reduction of iron oxides with hydrogen under pressure. *Tetsu-to-Hagané. J. Iron and Steel Inst. Jap.* 61(12), 364-376.
5. Simonov, V. K., & Medvedeva, L. I. Vliianie davleniia gazovykh smesei sistemy S-N-O na kinetiku vosstanovleniia okatyshei. Dnepropetrovsk. 1982. 9. Rukopis predstavlena Dnepropetrovskim metallurgicheskim institutom. Dep. vo VINITI 20.12.82, №1830 chm-D82.6.
6. Reed T.F., Agarwal J.C. & Shipley E.H. (1960). NU-Iron, A Fluidized-Bed Reduction Process. *JOM*. 12, 317-320. <https://doi.org/10.1007/BF03377977>.
7. Lei, G., Qipeng, B., Jintao, G., Qingshan Z., & Zhancheng, G. (2020). Review on Prevention of Sticking during Fluidized Bed Reduction of Fine Iron Ore. *ISIJ International*. 60(1), 1-17. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-392>.
8. Karelin, V. G., Bokovikov, B. A., Bazilevich, S. V. et al. (1977). *Perspektivy metallurgii tonkozernistykh zhelezorudnykh materialov. V sb. Fiziko-khimiia priamogo poluchenii zheleza*. Nauka.
9. Simonov V.K., Grishin A.M. (2015). Metallization of a magnetite concentrate by gas reduction in the fluidized state using a chemical catalytic action. *Russ. Metall.* 446-449. <https://doi.org/10.1134/S0036029515060154>.
10. Wan, Z-w, Huang, J-y, Zhu, G-m, Xu, Q-y. (2022). Numerical Simulation of the Operating Conditions for the Reduction of Iron Ore Powder in a Fluidized Bed Based on the CPFD Method. *Processes*. 10(9), 1870. <https://doi.org/10.3390/pr10091870>.
11. Anatolii, D. (2012). Adhesion of Dust and Powder. Springer New York, NY. 450 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8576-3>.

12. Wang, R., Purohit, S., Paymoon, K. *et al.* (2024). Sticking in Shaft Furnace and Fluidized Bed Ironmaking Processes: A Comprehensive Review Focusing on the Effect of Coating Materials. *Metall Mater Trans B*. 55, 2977-3006.: <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03188-x>.
13. AbdElmomen S. S. (2014). Reoxidation of direct reduced iron in ambient air. *Ironmaking & Steelmaking*. 41(2), 107-111. DOI: <https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000105>.
14. Jiayuan, L., Zhikai, L., Lingyun Yi, Boyang H., Jun C., Hetong H., & Zhucheng H. (2021). Novel insights into the reoxidation of direct reduced iron (DRI) during ball-mill treatment: A combined experimental and computational study. *Applied Surface Science*. 552, 149485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149485>
15. Kononov, V. I., Lazutkin, S. E., & Vasilev, S. S. (1978). Okisliaemost metallizovannykh okatyshei iz bogatogo lebedinovskogo kontcentrata. Iz sb. Priamoe poluchenie zheleza i poroshkovaia metallurgii. *Metallurgii*, 4, 44-46.
16. Alymov, M. I., Seplyarskii, B. S., & Rubtsov, N. M. *et al.* (2020). Macrokinetic investigation of the interaction mechanism of the pyrophoric iron nanopowder compacts with air. *Journal Pure and Applied Chemistry*. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1112>
17. El-Geassy, A. A. (1986). Gaseous reduction of Fe_2O_3 compacts at 600 to 1050°C. *Journal of Materials Science*. 21, 3889-3900.: <https://doi.org/10.1007/BF00553443>
18. Zakeri, A., Coley, K. S., Tafaghodi, L. (2023). Hydrogen-Based Direct Reduction of Iron Oxides: A Review on the Influence of Impurities. *Sustainability*. 15, 13047. <https://doi.org/10.3390/su151713047>
19. Knyazev, V. F. Conference on the direct extraction of iron from its ores. *Metallurgist*. 5, 411. <https://doi.org/10.1007/BF00740057>
20. Dou, Z., Li, L.-L., Chen, L.-C. (2023). Risk Assessment Method for Spontaneous Combustion of Pyrophoric Iron Sulfides. *Sustainability*. 15, 11605. <https://doi.org/10.3390/su151511605>
21. Mohammad Shamsuddin. (2022). Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Second Edition. Springer Cham. XXXIII, 608. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-58069-8>
22. Kofstad, P. (1977). Reactions at Surfaces and Interfaces. In: Wood, J., Lindqvist, O., Helgesson, C., Vannerberg, NG. (eds) Reactivity of Solids. Springer, Boston, MA. ISBN 978-1-4684-2342-6. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2340-2_2

Надіслано до редакції / Received: 27.04.2025

Прийнято до друку / Accepted: 30.08.2025