



Záverečná správa o riešení projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-21-0142

Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Jaroslav Legemza, PhD.**

Príjemca **Technická univerzita v Košiciach**

Začiatok riešenia projektu **01.07.2022**

Koniec riešenia projektu **30.06.2025**

ROZBOR RIEŠENIA PROJEKTU (max. 10 strán)

Uvedte podľa nasledujúcej záväznej osnovy:

- 1. Postup prác pri riešení projektu za posledný rok/obdobie u príjemcu, ako aj spoluprijemcov podpory APVV vzhľadom na harmonogram riešenia projektu**
- 2. Rozbor výsledkov za celé obdobie riešenia vzhľadom na stanovené ciele**
- 3. Zoznam výstupov a prínosov projektu za posledný rok/obdobie – uvedte v prílohe – formulár Výstupy a prínosy projektu za rok/obdobie (kópie deklarovaných výstupov sa neprikladajú, je možné uviesť internetové odkazy na uvedené výstupy)**

↓↓

1. Postup prác pri riešení projektu za posledný rok/obdobie u príjemcu, ako aj spoluprijemcu podpory APVV vzhľadom na harmonogram riešenia projektu.

V rámci obdobia 1.1. - 30.6.2025 boli realizované tri základné etapy riešenia projektu:

- a) vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použije na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie,
- b) návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach,
- c) vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice.

Vzhľadom na zložitosť riešenej problematiky, sa v roku 2025 ďalej finalizovali výsledky laboratórnych experimentov a optimalizačných krokov v rámci redukcie Fe a Mn surovín vodíkom. V priebehu roka 2025 boli vyvíjané a upresňované modely - hlavne v oblasti termodynamických simulácií a simulácií prúdenia redukčného plynu vodíka v rámci redukcie Fe a Mn surovín (rudy a pelety). Tieto modely sa využili v poslednej fáze projektu v roku 2025 na vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použila na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie. V rámci riešeného projektu prebiehala v roku 2025 príprava vedeckých karentovaných článkov a prezentácií na konferenciách (Česká republika) a boli realizované propagácie projektu APVV na Slovensku, v Poľsku, v Českej republike a v Nórsku (viď. formulár Výstupy a prínosy projektu). Riešiteľský kolektív realizoval v roku 2025 len malé úpravy rozpočtu v rámci svojich kompetencií, ktoré môže využiť pri presune položiek v rámci jednotlivých rozpočtových kategórií (viď. formulár RS2).

2. Rozbor výsledkov za celé obdobie riešenia vzhľadom na stanovené ciele

I. etapa (01.07. – 31.12. 2022)

V rámci riešenia prvej etapy projektu boli v roku 2022 realizované nasledujúce hlavné výskumné aktivity:

- a) analýza a štúdium súčasných poznatkov v rámci doterajších riešených štúdií a projektov vo svete zameraných na aplikácie vodíka ako redukčného činidla v metalurgických procesoch výroby ocele a ferozliatin,
b) analýza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností potencionálnych zdrojov Fe a Mn, na základe ktorých boli vytvorené návrhy najvhodnejších termodynamických a kinetických podmienok na ich redukciu vodíkom.

a) Analýza a štúdium súčasných poznatkov

Vzhľadom na zameranie (základný výskum) a ciele projektu bolo teoretické štúdium upriamené hlavne na laboratórne výskumy redukcie kovonosných materiálov na báze Fe a Mn s cieľom získať čo najviac informácií o skúmaných materiáloch, pecných zariadeniach, podmienkach redukcie a vplyvoch jednotlivých parametrov na priebeh redukcie a výsledné vlastnosti produktov. Z dôvodu prehľadnosti a zjednodušenia hľadania potrebných informácií bola riešiteľmi projektu vytvorená interaktívna databáza odborných publikácií v Exceli (**Obr. 1**). V databáze sa nachádza všeobecný prehľad vedeckých publikácií (vyše 80 z 250 analyzovaných), kde nájdeme zoznam publikácií spolu s hlavnými poznatkami z oblasti skúmaných materiálov, laboratórnych zariadení, podmienok redukcie a výsledkov. Databáza predstavuje otvorený dokument, ktorý sa v priebehu riešenia projektu stále aktualizoval a dopĺňal. Interaktívna databáza sa využíva nielen v rámci výskumnej činnosti, ale aj v rámci výučby.

[illegible]

Obr. 1 Interaktívna databáza odborných publikácií

Z výsledkov teoretického rozboru vyplýva, že redukcia oxidov Fe pomocou vodíka predstavuje mimoriadne perspektívnu a zároveň ekologicky prijateľnú alternatívu k tradičným uhlíkovým redukčným procesom. Výsledky rozsiahlych laboratórnych výskumov jednoznačne potvrdzujú vysokú účinnosť vodíka ako redukčného činidla, pričom jeho výkonnosť výrazne prevyšuje účinky oxidu uhoľnatého, najmä pri vyšších teplotách v rozmedzí 800 až 900 °C. Najefektívnejšia je redukcia vodíkom pre Fe materiály na báze hematitu. Redukcia prebieha vo viacerých krokoch, pričom najpomalšou a kineticky najnáročnejšou fázou je premena FeO na kovové železo. Práve táto fáza často rozhoduje o celkovej efektívnosti procesu, a preto jej venovali výskumy zvýšenú pozornosť. Zásadný vplyv na priebeh redukcie majú parametre ako teplota, zloženie redukčnej atmosféry, tlak, prietok plynu, ako aj fyzikálne a chemické vlastnosti samotného materiálu. Zloženie atmosféry sa ukázalo ako kľúčové – čistý vodík dosahuje najlepšie výsledky, zatiaľ čo prítomnosť inertných plynov alebo oxidu uhoľnatého môže účinnosť znižovať. Veľký význam má aj štruktúra materiálu – vyššia pórovitosť a nižšia hustota napomáhajú lepšej difúzii plynu, čo vedie k rýchlejšej a rovnomernejšej redukcii. Z tohto hľadiska sa železozónne pelety ukazujú ako mimoriadne vhodný materiál – ich homogénne zloženie, definovaný tvar a rovnomerné rozloženie pórov umožňujú spoľahlivé a reprodukovateľné výsledky. Hoci laboratórne výsledky ukazujú veľký potenciál, dôležitou otázkou do budúcnosti zostáva implementácia týchto poznatkov do priemyselnej praxe. Bude potrebné prehĺbiť poznanie o vplyve nečistôt, optimalizovať dizajn reaktorov a vynútiť technológie, ktoré umožnia škálovanie procesu bez straty efektívnosti.

Pozornosť si zasluhuje aj moderné technológie, ako je redukcia vodíkovou plazmou (HPR), ktoré dosahujú vysokú rýchlosť a účinnosť, no zatiaľ narážajú na problémy s vysokou energetickou náročnosťou. Prehľad súčasnej literatúry ukazuje, že hoci má vodík značný potenciál ako redukčné činidlo, existuje stále množstvo nezodpovedaných otázok. Výskumy vo svete často prebiehajú za rôznych podmienok – líšia sa teplotou, tlakom, prítokom plynu či typom použitého materiálu, čo výrazne komplikuje porovnávanie výsledkov a znemožňuje vytvoriť jednotné závery. Okrem toho majú kľúčový vplyv aj vlastnosti samotnej rudy, najmä jej pôrivosť, hustota a obsah vedľajších oxidov, ako napríklad SiO_2 alebo MgO , ktoré môžu proces redukcie výrazne ovplyvniť.

Zatiaľ čo problematika redukcie železoznosných materiálov vodíkom bola predmetom rozsiahleho vedeckého skúmania a je dobre zdokumentovaná v odbornej literatúre, redukcii mangánových materiálov sa v porovnaní s ňou venuje výrazne menej pozornosti. Výsledky výskumov ukázali, že vodík zabezpečuje rýchlejšiu redukciu v počiatočných štádiách, a to najmä v prípade vyšších oxidačných stavov mangánu (napr. pyroluzitu - MnO_2). Samotná redukcia MnO na Mn je pri využití molekulárneho vodíka z hľadiska termodynamických podmienok nemožná. Vo svete sa vyvíjajú technológie na redukciu Mn oxidov až po kovový mangán atomárnym vodíkom, ktorý sa dá získať a využiť v rámci redukcie v plazmových peciach.

b) Analýza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností potencionálnych zdrojov Fe a Mn

V súčasnosti prechádza metalurgický priemysel výraznou transformáciou, ktorej cieľom je znižovanie environmentálnej záťaže a prechod k udržateľným výrobným technológiám. V tomto procese zohráva kľúčovú úlohu dôkladný materiálový výskum vstupných surovín, ktorý umožňuje pochopiť ich správanie počas technologických procesov, ako je redukcia vodíkom. Každá ruda alebo peleta má špecifické fyzikálno-chemické a mineralogické vlastnosti, ktoré ovplyvňujú jej redukovateľnosť, reakčnú kinetiku, energetickú náročnosť procesu a kvalitu výsledného kovového produktu. Bez podrobnej analýzy týchto vlastností nie je možné efektívne navrhnúť ani optimalizovať redukčný proces, čo môže viesť k technologickým stratám, zníženej účinnosti a zvýšeným emisiám. Materiálový výskum preto predstavuje nevyhnutný predpoklad pre vývoj inovatívnych nízkouhlíkových technológií. Materiálový výskum železných a mangánových rúd, ako aj železných peliet je komplexný proces, ktorý si vyžaduje osobitý prístup a využitie širokého spektra analytických metodík. Každá z týchto surovín má odlišné chemické zloženie, mineralogickú štruktúru, fyzikálne vlastnosti a technologické správanie, čo vyžaduje ich individuálne a podrobné hodnotenie. Výskum preto zahŕňa kombináciu chemických analýz (napr. XRF, AAS), analýzu mineralogického zloženia (XRD, SEM-EDX), merania metalurgických fyzikálnych vlastností (napr. teplota tavenia, redukovateľnosť) a fyzikálnych vlastností (napr. granulometrické zloženie a pórovitosť). Rovnako dôležitá je aj mikroštruktúrna analýza vzoriek, ktorá odhaľuje vnútorné usporiadanie a homogenitu materiálu, ako aj potenciálne slabé miesta, ktoré môžu negatívne ovplyvniť priebeh redukčných reakcií.

V prvej etape (rok 2022) bol realizovaný materiálový výskum železných a mangánových rúd. V prípade železných rúd sa jednalo o aglorudy na báze hematitu, ktoré sú pre redukciiu vodíkom najvhodnejšie. Výber železných aglorúd zodpovedal aj ich využívaniu v podmienkach slovenského výrobcu železa a ocele. V prípade mangánových rúd sa jednalo o najkvalitnejšie mangánové rudy na svete, keďže potenciál redukcie vodíkom sa dá pri mangánových rudách využiť len pri redukcii vyšších oxidov Mn (majoritne MnO_2) – až po redukciiu na MnO . Aj v tomto prípade výber mangánových rúd zodpovedal aj ich využívaniu v podmienkach slovenského výrobcu ferózliatin.

Z výsledkov stanovenia fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností Fe rúd vyplýva, že brazílska agloruda Carajas je najkvalitnejšia a pre prvotné experimenty redukcie vodíkom aj najvhodnejšia. Obsah Fe_{CELK} je v tejto rude na úrovni 65 hm.%, pričom majoritná časť Fe je vo forme ľahko redukovateľného hematitu. Ruda Carajas má veľmi nízky obsah SiO_2 (vo forme kremeňa), čo by malo pozitívne vplývať na priebeh redukčných reakcií vodíkom. Najnižšiu kvalitu má ukrajinská ruda Rudomain (obsah $\text{Fe}_{\text{CELK}} = 58.20$ hm.%, obsah $\text{SiO}_2 = 13.40$ hm.%), pričom SiO_2 v tejto rude je nielen vo forme kremeňa, ale aj vo forme hydratovaného silikátu železa, ktorý je najťažšie redukovateľná forma železa. V aglorude Rudomain sa nachádza viac mineralogických foriem železa (okrem hydratovaného silikátu železa aj cronstedtit a magnetit), čo svedčí o tom, že táto ruda bude ťažšie redukovateľná vodíkom a silikátové formy Fe môžu spomaľovať kinetiku redukcie vodíkom a bude potrebné redukciiu tejto rudy realizovať pri vyšších teplotách z dôvodu disociácie silikátov železa.

Z výsledkov stanovenia fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností Mn rúd vyplýva, že ruda Gabun je najkvalitnejšia a pre prvotné experimenty redukcie vodíkom aj najvhodnejšia. Obsah Mn_{CELK} je v tejto rude na úrovni 53 hm.%, pričom majoritná časť Mn je vo forme ľahko redukovateľného pyroluzitu (MnO_2). Z mikroskopického pozorovania Mn rudy Gabun vyplýva, že prítomný pyroluzit je pórovitý, čo by malo pozitívne vplývať na priebeh redukčných reakcií vodíkom. Ruda Gabun má aj najnižší obsah SiO_2 (vo forme oddelených zŕn kremeňa), čo by tiež malo priniesť pozitívny efekt v priebehu vodíkovej redukcie a na efektívnu predredukciiu tejto Mn rudy by sa mohli použiť nižšie teploty redukcie (do 500 °C).

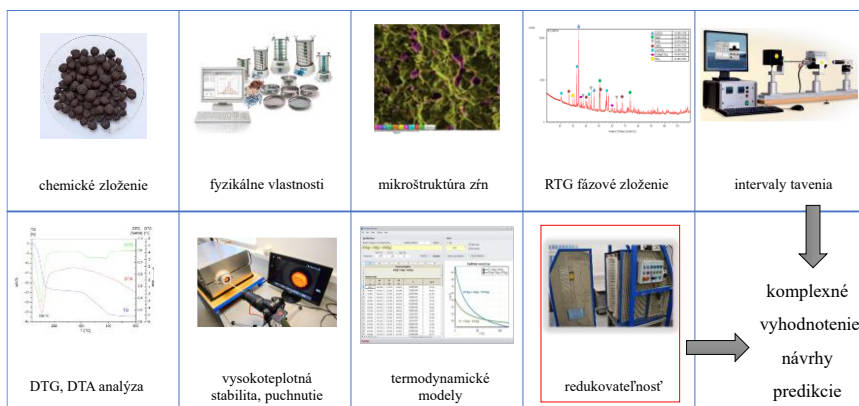
II. etapa (01.01. – 31.12. 2023)

V rámci riešenia ďalšej etapy projektu APVV-21-0142 boli v roku 2023 realizované nasledujúce výskumné aktivity:

- analýza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností Fe peliet,
- vytvorenie termodynamických modelov pre redukciiu oxidov železa a mangánu vodíkom a tvorba termodynamického modelu reakčného mechanizmu CH_4 s procesným plynom z výroby kremika, pri ktorom vznikne vodík a karbid kremika,
- návrh experimentálnych metodík na realizáciu laboratórnych experimentov výroby DRI a ocele, mangánu, karbidu kremika a kremika za použitia vodíka a realizácia laboratórnych experimentov v zmysle navrhnutých metodík.

a) Analýza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností Fe peliet

Na Obr. 2 je uvedená štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností analyzovaných Fe peliet, ktorá bola využitá v rámci testovania týchto surovín.



Obr. 2 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Fe peliet

Skúmané boli 4 druhy priemyselne využívaných vysokopečných peliet. Jednalo sa o dva druhy vysokokvalitných peliet s nízkym obsahom SiO_2 (pelety A a B), pričom pelety B boli fluxované. Pelety C a D predstavovali štandardnú kvalitu a mali vyšší obsah SiO_2 ako pelety A a B – ich fyzikálno-chemické vlastnosti sú zhrnuté v Tab. 1.

Tab. 1 Vlastnosti testovaných Fe peliet

Fe pelety		A	B	C	D
Chemické zloženie (hm. %)	Fe_{CELK}	67.34	65.32	65.04	65.42
	FeO	0.43	2.16	0.43	0.86
	Fe_2O_3	95.80	90.99	92.51	92.58
	SiO_2	2.6	2.673	5.18	5.04
	Al_2O_3	0.21	0.446	0.279	0.158
	CaO	0.30	1.43	0.191	0.313
	MgO	-	1.213	0.786	-
	P	0.041	0.039	0.042	0.04
	S	0.014	0.019	0.016	0.02
	K_2O	0.133	0.155	0.16	0.25
	ďalšie*	0.47	0.88	0.40	0.74
Granulometrické zloženie (%)	<10 mm	8.72	0	33.91	6.73
	>10 mm	91.28	100	66.09	93.27
	>16 mm	2.06	5.13	2.01	2.00
D_{str} (mm)		12.04	13.49	10.56	12.24

Merná sypaná hmotnosť (kg.m ⁻³)	ρ_A	2253	2158	2150	2080
Skutočná merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	ρ	4788	4750	4606	4624
Pórovitosť – Pyknometrická analýza (%)		15.06	26.09	20.99	18.83
Pórovitosť – Mikroskopická analýza (%)		2.53	9.19	6.86	5.13
Pevnosť v tlaku (N/peleta)	Stredná hodnota	2255	2308	1898	2033
Teplota tavenia (°C)		-	-	1505	1499
Mineralogické zloženie	XRD	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalit	Hematit Magnetit Kremeň	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalit	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalit

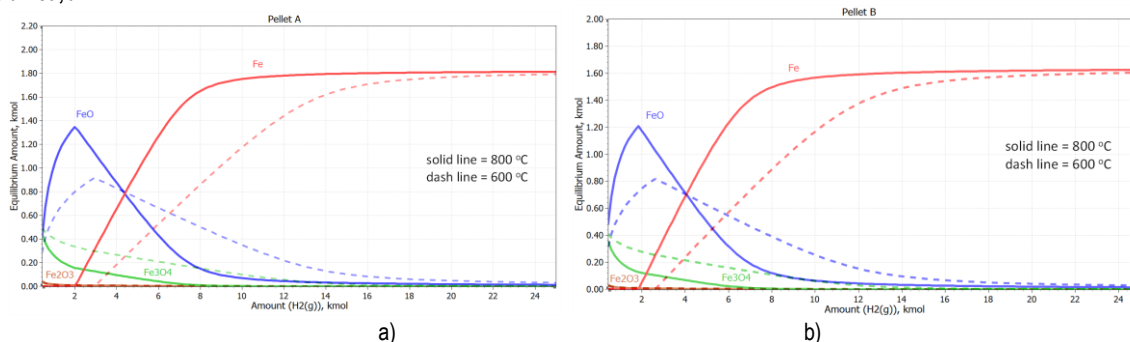
*ďalšie – jedná sa hlavne o prvky C, O, H

b) Vytvorenie termodynamických modelov

Na realizáciu štúdia termodynamických podmienok redukcie oxidov Fe a Mn pomocou vodíka boli použité Gibbsové rovnovážne diagramy, ktoré boli vytvorené v termodynamickom programe HSC Chemistry. Charakterizujú teplotnú závislosť rovnovážneho zloženia uvažovaných reaktantov a produktov pre systémy redukcie oxidických sústav. Namodelované systémy dokážu špecifikovať vplyv množstva vodíka na redukčné procesy a deje v teplotnej závislosti. Tvorba termodynamických modelov je dôležitá z hľadiska realizácie experimentálnych prác na pecných zariadeniach, čo sa týka teplotných pomerov, tlakov a množstva vodíka v reakčnej zóne.

Redukcia oxidov železa.

Na základe reálneho zloženia peliet bolo v programe HSC Chemistry modelované ich rovnovážne množstvo, ktoré sa mení za izotermických podmienok s množstvom redukčného činidla (vodíka) a redukčný proces sleduje logaritmický alebo mocninový charakter, ako je znázornené na Obr. 3a,b.

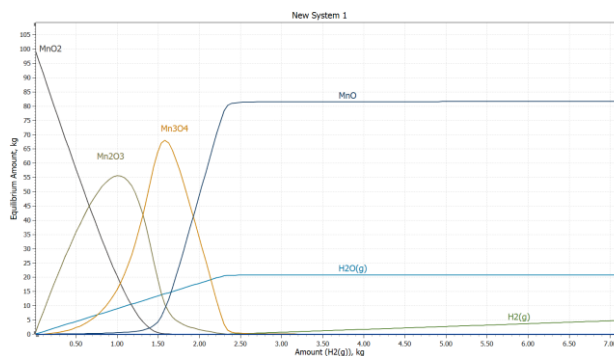


Obr. 3 Porovnanie výťažku železa pre testované pelety v atmosfére H₂
(a) Peleta A; (b) Peleta B.

Rozdiely v tzv. výťažnosti redukovaného železa pozorujeme v celom rozsahu redukčných činidiel pre jednotlivé typy peliet. Pozorované rozdiely v rovnovážnom zložení sú v rámci porovnávaných komodít až do 10 hmot.%. Maximálny výťažok železa v pelete A v atmosfére H₂ pri 800 °C je 94 % (pri 600 °C je to 93 %). Pre peletu B je predpokladaný výťažok železa 85 % pri 600 °C a 87 % pri 800 °C.

Redukcia oxidov mangánu.

Obr. 4 popisuje vplyv množstva vodíka na redukcii pyroluzitu pri teplote 500 °C. Z pohľadu množstva vodíka v kg, je potrebných 2,3 kg vodíka na kompletnú redukcii 100 kg MnO₂ na MnO. Redukcia prebieha v celom rozsahu z MnO₂ na MnO pri rovnakom množstve vodíka v kg aj pri vyšších teplotách.

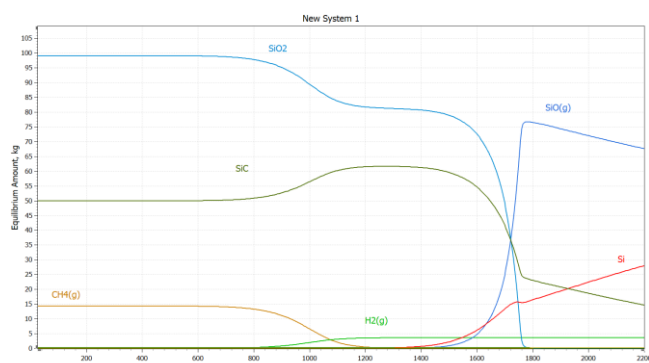


Obr. 4 Vplyv množstva vodíka na redukcii pyroluzitu pri teplote 500 °C

Tvorba termodynamického modelu pre výrobu ultračistého kremíka.

V rámci riešenie projektu bola realizovaná aj tvorba termodynamického modelu reakčného mechanizmu CH₄ s procesným plynom z výroby kremíka, pri ktorom vznikne vodík a karbid kremíka. Bol vytvorený termodynamický model, ktorý bude využitý v rámci výskumu výroby ultračistého kremíka za pomoci vodíka, čo by predstavovalo nové originálne riešenie, ktoré sa vo svete zatiaľ nepoužíva. Experimentálne overenie tohto modelu by si vyžadovalo značné investície, preto sa v projekte APVV uvažovalo s vytvorením termodynamického modelu s možnosťou predikcie množstva a zloženia produktov. Experimentálna metodika je založená na predikcii, že prostredníctvom karbotermickej redukcie kremeňa by sa získal okrem vyredukovaného kremíka aj ultračistý SiO₂, ktorý by vznikol pri vyparovaní časti SiO_(g) a jeho následnej

oxidácii v odlučovacom systéme pece. Časť $\text{SiO}_2(\text{g})$ by sa odvieďla druhým otvorom v peci a reagovala by s metánom (resp. so zemným plynom). Získal by sa ultračistý SiC a vodík. Následne by sa v ekologickej plazmovej peci pri teplotách cca 2200 - 2400 °C vyredukoval ultračistý kremík pomocou reakcie SiC a SiO_2 , **Obr. 5**. Vodík by sa použil pri redukcii železných a mangánových rúd.



Obr. 5 Rovnovážne zloženie v rámci termodynamického modelu výroby ultračistého kremíka

c) Návrh experimentálnych metód na realizáciu laboratórnych experimentov

V rámci projektu boli navrhnuté testy komerčných VP peliet metódami TGA a Marshovej pece. Cieľom bolo priblížiť sa vysokoteplotnej redukcii vodíkom tak, aby redukcia prebiehala plynným redukovadlom. Pre získanie referenčného rámca sa najskôr navrhlo použitie atmosféry CO. Pre realizáciu experimentov redukcie Fe a Mn materiálov vodíkom bol v podmienkach riešiteľského pracoviska realizovaný návrh, ktorý uvažuje testovanie v dvoch pecných zariadeniach – v Marshovej peci a v odporovej peci s redukčnou retortou, ktorá je umiestnená v novom Laboratóriu testovania redukovateľnosti rúdnych materiálov, **Tab. 2**.

Tab. 2 Návrh experimentov redukcie skúmaných materiálov vodíkom

Skúmaný materiál	Fe rudy a pelety		Mn rudy	
Použitie zariadenie	Marshova pec	Laboratórne zariadenie (redukčná retorta)	Marshova pec	Laboratórne zariadenie (redukčná retorta)
Zrinitosť	5 - 16 mm	8 - 16 mm	5 - 16 mm	8 - 16 mm
Veľkosť vzorky	5 - 20 g	200 - 500 g	5 - 20 g	200 - 500 g
Reakčný čas	30 - 60 min.	30 - 60 min.	30 - 60 min.	30 - 60 min.
Reakčná teplota	600 - 800 °C	600 - 800 °C	600 - 800 °C	600 - 800 °C
Redukčný plyn	rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2$	čistý H_2 , $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ rôzne pomery	rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2$	čistý H_2 , $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ rôzne pomery
Prietok plynu	0.1 – 0.5 l/min	0.5 – 1.5 l/min	0.1 – 0.5 l/min	0.5 – 1.5 l/min

III. etapa (01.01. – 31.12. 2024)

V rámci roka 2024 boli realizované dve základné etapy riešenia projektu:

- analýza dosiahnutých výsledkov v rámci laboratórnych experimentov,
- optimalizácia podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov.

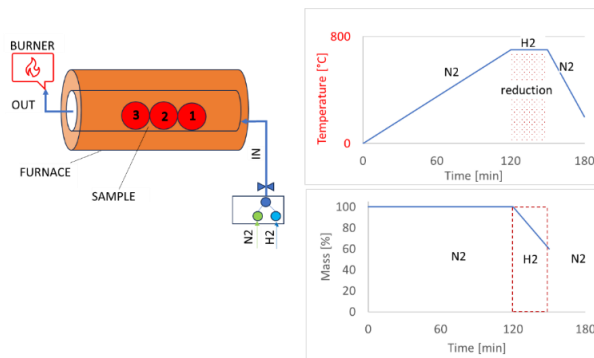
a) Analýza dosiahnutých výsledkov v rámci laboratórnych experimentov

V roku 2024 bolo na riešiteľskom pracovisku UMET FMMR TUKE otvorené nové Laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov (vedúci laboratória je doc. Ing. Róbert Findorák, PhD. – zástupca vedúceho projektu APVV), na výstavbe ktorého boli použité aj finančné prostriedky z aktuálneho projektu APVV. Jednalo sa hlavne o položku materiálov (napr. retorty, ovládacie časti, prípojné zariadenia, meracie členy a snímače fyzikálno-chemických vlastností), ktoré boli v projekte plánované. V novom laboratóriu sa nachádza systém výhrevných telies, retort, váh, ovládacích častí, prípojných zariadení, meracích členov a snímačov fyzikálno-chemických vlastností, prístrojov a zariadení na snímanie teplôt, chemického zloženia a množstva spalín. Tieto sa využívajú aj na redukcii Fe a Mn surovín vodíkom a výrazne pomohli k plneniu vytýčených cieľov projektu APVV. Na **Obr. 6** je znázornené nové špecializované Laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM), ktoré je súčasťou komplexného výskumu surovín a redukovaných produktov.



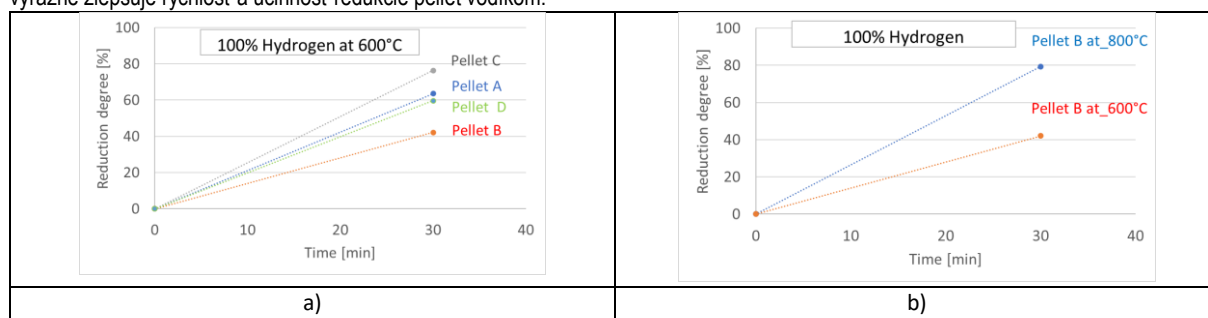
Obr. 6 Laboratórium pre experimentálne práce na UMET FMMR TUKE

V roku 2024 bola hlavná pozornosť zameraná na laboratórne experimenty v rámci redukcie štyroch typov železonosných peliet v atmosfére čistého vodíka, pričom cieľom bolo pochopiť ich redukovateľnosť a identifikovať faktory, ktoré ovplyvňujú kinetiku a termodynamiku procesu. Výskum kombinuje experimentálne testovanie pri rôznych teplotách s termodynamickými simuláciami, ktoré hodnotia rovnovážne zloženie a energetické požiadavky jednotlivých reakčných krokov. Okrem toho je analyzovaný vplyv mikroštruktúrnych vlastností peliet, ako je pórovitosť, mineralogické zloženie a homogenita, na celkovú efektivitu redukcie. Testy redukcie vzoriek peliet boli realizované v upravenej aparátúre podľa **Obr. 7**. Výsledky testov redukcie peliet sú znázornené na **Obr. 8**. Grafy znázorňujú závislosť redukčného stupňa Fe peliet na čase pri redukcii 100% vodíkom za rôznych podmienok. Na **Obr.8a** sú výsledky experimentov pri teplote 600 °C pre štyri rôzne typy peliet. V priebehu 30 minút dosahujú vzorky C a A najvyšší redukčný stupeň (približne 80 %), čo naznačuje ich lepšiu redukovateľnosť pri tejto teplote. Na druhej strane, vzorka B vykazuje výrazne nižšiu redukciiu, približne 50 % po rovnakom čase, čo naznačuje, že táto fluxovaná vzorka má nižšiu schopnosť redukcie za týchto podmienok.



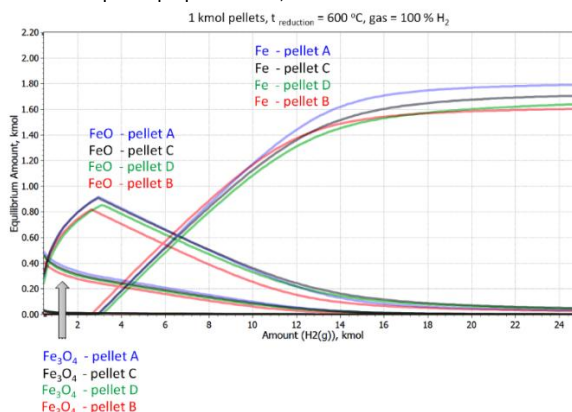
Obr. 7 Schéma experimentov redukcie peliet vodíkom

Na **Obr. 8b** je znázornené porovnanie redukovateľnosti vzorky B pri dvoch teplotách: 600 °C a 800 °C. Zatiaľ čo pri teplote 600 °C dosahuje vzorka po 30 minútach redukčný stupeň okolo 50 %, pri teplote 800 °C dosahuje takmer 80 %. Tento výrazný rozdiel ukazuje, že vyššia teplota výrazne zlepšuje rýchlosť a účinnosť redukcie peliet vodíkom.



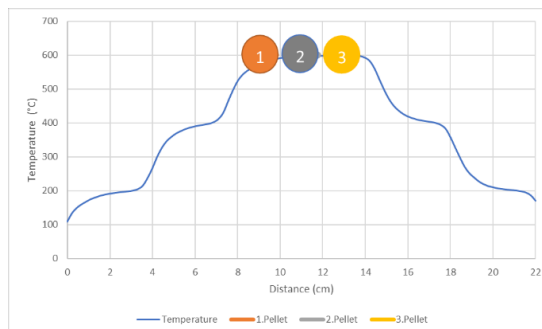
Obr. 8 Indexy redukcie peliet vodíkom a vplyv teploty na stupeň redukcie, a) 600 °C; b) 800 °C

Výsledky vo všeobecnosti korelujú s termodynamickými modelmi a simuláciami (**Obr. 9**), s výnimkou peliet C, ktoré v praktických testoch vo vodíkovej atmosfére preukázali lepšiu redukovateľnosť ako predpokladané favorizované pelety A. Tento nesúlad naznačuje prítomnosť ďalších faktorov, ktoré nie sú zahrnuté v termodynamických výpočtoch, no výrazne ovplyvňujú redukčný proces. Tieto parametre je preto potrebné zohľadniť pri komplexnom hodnotení redukčného potenciálu peliet. Jedným z dôvodov lepšej redukovateľnosti peliet C oproti peletám A môže byť vyššia pórovitosť a homogénnejšie rozloženie pórov pri peletách C, **Tab.1**.



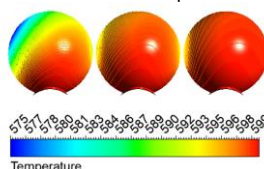
Obr. 9 Porovnanie výťažnosti Fe pre testované pelety v atmosfére H₂ – termodynamická simulácia.

Výsledky matematického modelu, znázornené na **Obr. 10**, ilustrujú zmeny teplotného poľa plynnej atmosféry v ohrevnej zóne keramickej trubice pre experimenty redukcie peliet s vodíkom podľa schémy na **Obr. 7**, kde boli vzorky umiestnené počas redukcie pri izotermickej teplote. CFD simulácia prúdenia v programe Ansys sa zamerala iba na izotermickú redukčnú fázu a simulovala zmenu teploty plynnej fázy prúdiacej systémom. **Obr. 10** jasne ukazuje, že prúdenie redukčného činidla (H₂) ovplyvňuje rozloženie teploty v blízkosti peliet a ochladzuje oblasť okolo prvej pelety.



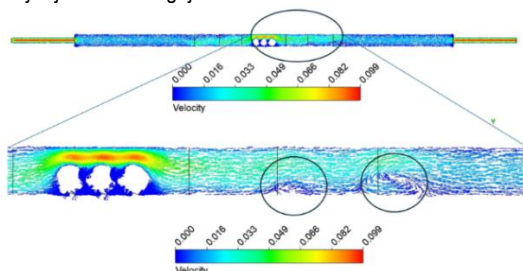
Obr. 10 Teplotný profil v keramickej trubici počas redukcie vodíka (vstup H₂ zľava)

Obr. 11 ilustruje nerovnomerné rozloženie teploty na povrchu peliet. Keďže kinetika chemických reakcií je významne ovplyvnená teplotou, toto nerovnomerné rozloženie teploty prispieva k nižším úrovniam redukcie pozorovaným v procese.



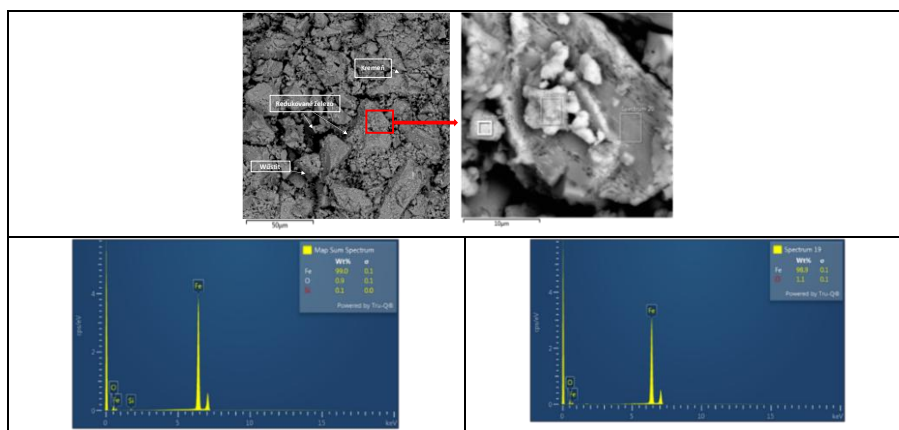
Obr. 11 Grafické zobrazenie rozloženia teplôt na analyzovanej vzorke

Obr. 12 znázorňuje rozloženie rýchlostného poľa v systéme. V dôsledku prúdenia plynu z teplejších do chladnejších zón, sprevádzaného zmenou hustoty plynu, sa za peletami vytvárajú vírové zóny. Turbulentná oblasť za tromi peletami môže tiež ovplyvniť redukčný účinok, pretože ovplyvňuje dobu zotrvania reaktantov a zvyšuje difúziu reagujúcich zložiek.



Obr. 12 Simulácia prúdenia v trubici

Vzorka peliet A po redukcii obsahuje z hľadiska oxidov železa majoritne FeO a vyredukované železo (**Obr. 13**). Mikroštruktúra týchto peliet vykazuje zmeny v morfológii a tvare zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou. V mikroštruktúre sa nachádzajú malé útvary na báze vyredukovaného železa.



Obr. 13 Mikroštruktúrna SEM EDX analýza peliet A po redukcii pri 600 °C v atmosfére H₂

Na **Obr. 14** je schématicky znázornená redukcia železonosných peliet vodíkom pri experimentálnej teplote 600 °C. Redukované vzorky sú usporiadané od najvyššieho stupňa redukcie. Je zrejmé, že pri teplote redukcie 600 °C bolo dosiahnuté najväčšie relatívne zvýšenie obsahu Fe_{CELK} pri peletách C a A. Štruktúra týchto peliet obsahuje pomerne veľa oblastí s vyredukovaným Fe_{KOV}, resp. FeO. V štruktúre A je viac nezreagovaných zŕn pôvodného hematitu a magnetitu oproti peletám C. Na druhej strane najlepšie redukované pelety C si zachovávajú pri teplote redukcie okrem vyredukovaných oblastí aj pôvodné zrná silikátov železa, ktoré sa pri experimentálnej teplote 600 °C ešte nerozložili a nedošlo tak k vyredukovaniu FeO z týchto silikátov železa. Jeden z významných rozdielov v stupni redukcie peliet C a A môže byť vyššia pórovitosť peliet C, čo má veľmi pozitívny vplyv na redukčné reakcie plynným vodíkom. V prípade peliet D a B boli dosiahnuté nižšie stupne redukcie a aj nižšie relatívne zvýšenie obsahu Fe_{CELK} oproti peletám C a A. V prípade peliet B bola v redukovanom produkte prítomná ťažko redukovateľná fáza železovápenatých kremičitanov z pôvodnej pelety, ktorá zhoršuje redukčné reakcie.

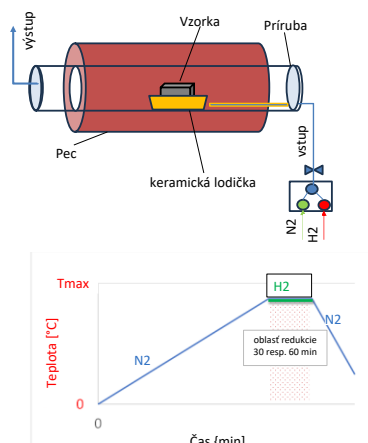
vstupná peleta	pórovitosť	Fe fázy	homogenita	teplota redukcie = 600 °C	redukované pelety	Fe fázy
peleta C (65.04 % Fe)	20.99 %	hematit magnetit Fe kremičitany	veľmi vysoká		DRI (81.07 % Fe)	kovové Fe magnetit wüstit Fe kremičitany
peleta A (67.34 % Fe)	15.06 %	hematit magnetit	vysoká		DRI (78.50 % Fe)	kovové Fe magnetit wüstit
peleta D (65.42 % Fe)	18.83 %	hematit magnetit Fe kremičitany	vysoká		DRI (72.50 % Fe)	kovové Fe hematit magnetit wüstit Fe kremičitany
peleta B (65.32 % Fe)	26.09 %	hematit magnetit vápenato-kremičité ferity Fe kremičitany	nižšia		DRI (70.25 % Fe)	kovové Fe hematit magnetit wüstit vápenato-kremičité ferity Fe kremičitany

Legenda:

- hematit, magnetit
- kremič
- Fe kremičitany
- vápenaté kremičitany
- vápenato-kremičité ferity
- kovové Fe + wüstit
- kremič
- hematit, magnetit
- Fe kremičitany
- vápenaté kremičitany
- vápenato-kremičité ferity

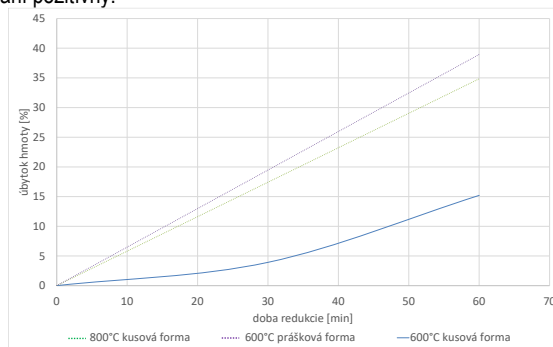
Obr. 14 Schématické porovnanie redukcie Fe peliet vodíkom v rámci laboratórnych experimentov

Ďalšie laboratórne experimenty boli realizované v rámci redukcie Mn rúd vodíkom a boli uskutočnené v trubkovej odporovej peci s riadenou atmosférou a teplotným režimom (**Obr. 15**). Redukcia Mn rudy Gabon (obsah Mn_{CELK} = 53 hm.%, pričom majoritná časť Mn je vo forme ľahko redukovateľného pyroluzitu MnO₂) prebiehala v podmienkach 100% H₂ atmosféry na izotermickej teplote v stanovených časoch. Samotný náhrev a chladenie vzoriek bolo v inertnej atmosfére N₂ a izotermické teploty stanovené na 600°C resp. 800°C s dobou výdrže v redukčnej atmosfére boli 30 a 60 minút.



Obr. 15 Schéma ohrevu a redukcie Mn rudy Gabon v trubkovej peci

Okrem kusovej formy Mn rudy, bola aplikovaná aj prášková vzorka za účelom porovnania vplyvu reakčného povrchu na stupeň redukcie. Sledovaný hmotnostný úbytok vzorky teda vyjadruje nepriamo stupeň redukcie. Z výsledkov merania zmeny hmotnosti vzorky vidieť vplyv času, teploty aj formy vzorky na jej redukciu (**Obr. 16**). Úbytok hmoty predstavujúci vyviazaný kyslík z Mn väzby narastá s časom pôsobenia redukčného činidla-vodíka. Rozdiely úbytkov v jednotlivých časoch ukazujú že s nárastom reakčného povrchu (prášková forma vzorky) je možné dosahovať vyššie redukčné stupne a že vplyv reakčného povrchu na redukovateľnosť rúd je vyšší ako vplyv teploty. Vplyv teploty aj stupeň redukcie je teda podľa očakávaní pozitívny.



Obr. 16 Vplyv času, teploty a formy Mn rudy Gabon na jej redukciu vodíkom

b) Optimalizácia podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov

V rámci etapy optimalizácie podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov boli overené navrhnuté optimalizačné kroky v laboratórnom merítku, ako napríklad:

- optimalizácia teplotných pomerov v reakčnej zóne, **Obr. 8**.
- optimalizácia prietoku vodíka v reakčnej zóne,
- optimalizácia reakčných časov, **Obr. 16**.

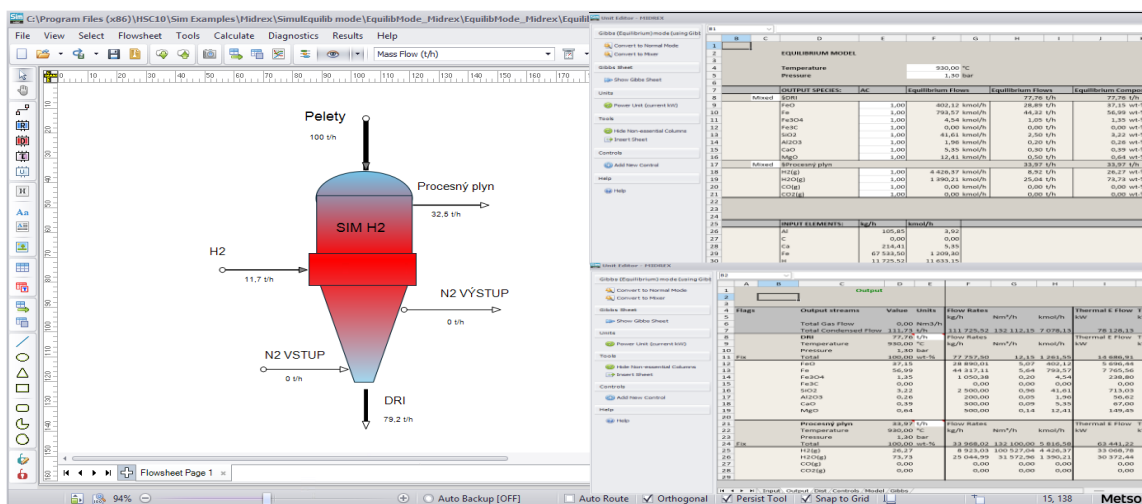
IV. etapa (01.01. – 30.06. 2025)

V rámci roka 2025 boli realizované tri základné etapy riešenia projektu:

- vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použije na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie,
- návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach,
- vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice

a) Vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použije na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie

Pre tvorbu simulácie redukcie železonosnej vsádzky vodíkom a analýzu vplyvov vstupných parametrov na procesné ukazovatele bol využitý agregát, ktorý sa používa v procese MIDREX, **Obr. 17**. Pre našu simuláciu bol zvolený modul HSC Sim, ktorý je súčasťou termodynamického programu HSC Chemistry 10. Tento modul slúži na dynamické a stacionárne modelovanie chemických a metalurgických procesov s dôrazom na materiállovú a energetickú bilanciu. Modul je plne integrovaný s databázou HSC (priamo využíva termochemické dáta ako sú entalpia, Gibbsová energia, fázové prechody, rovnovážne konštanty, atď.), a okrem rovnovážnych výpočtov umožňuje modelovať reakcie založené na kinetike a mechanizmoch reakcie. Na základe zostrojeného modelu a simulácie SIM H2 je možné analyzovať rôzne vplyvy na výrobné parametre procesu a kvalitatívne ukazovatele produktu/-ov. Získané dáta sa dajú exportovať a spracovávať aj v externej aplikácii alebo priamo v prostredí HSC.



Obr. 17 Softvérová simulácia SIM H2 redukčných procesov za použitia vodíka

b) Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach

Aplikácia vodíkových redukcií do priemyselných technológií výroby železa a ocele si vyžaduje určitú postupnosť – od injektáže vodíka do vysokej pece až po vývoj nových metalurgických technológií na báze čistého vodíka. V nasledujúcom texte je špecifikovaná implementácia vodíka v rámci týchto technológií na základe výsledkov experimentov riešiteľov projektu.

Využitie vodíka vo vysokej peci

Implementácia vodíka ako alternatívneho zdroja energie a redukčného činidla na vysokých peciach predstavuje významný krok k dekarbonizácii metalurgického priemyslu. Tradične sa vo vysokých peciach používa koks ako hlavné redukčné činidlo a zdroj energie, pričom pri jeho spaľovaní vznikajú vysoké emisie CO₂. Vodík môže tento proces zásadne zmeniť, keďže pri jeho reakcii vzniká iba vodná para, čo eliminuje emisie skleníkových plynov. Implementácia vodíka vo vysokých peciach je komplexný proces, ktorý si vyžaduje dôkladné plánovanie a technologické úpravy existujúcej infraštruktúry. Tento postup zahŕňa niekoľko kľúčových fáz, ktoré zahŕňajú prípravu, úpravu procesov a testovanie na pilotných zariadeniach. Riešitelia projektu APVV získali pri experimentálnych prácach s vodíkom skúsenosti a sú schopní realizovať tieto kľúčové fázy v koordinácii s odborníkmi z praxe. V špecializovanom Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) je možné v atmosfére vodíka testovať rôzne komodity, ktoré sa používajú pri vysokopečnom procese a na základe modelovania procesov je možné predikovať návrhy pilotných zariadení na redukcii Fe surovín vodíkom, ktoré budú čo najrealistickejšie simulovať podmienky vo vysokej peci.

Prvým krokom by mala byť čiastočná náhrada koksu vodíkom. Táto fáza umožňuje otestovať technické parametre a správanie vodíka vo vysokej peci bez potreby rozsiahlej prestavby. Tento prístup umožňuje minimalizovať riziká a zachovať stabilitu výroby počas počiatočných testov aj pri použití surovín, ktoré testovali riešitelia projektu APVV.

Pri uvažovaní vyššieho obsahu vodíka v podmienkach vysokej pece je potrebné mať na pamäti vplyvy pre termodynamiku a kinetiku redukcie ako aj vplyvy ako je čistota redukovačla, kvalita surovín (viď. závery z jednotlivých častí tejto záverečnej správy). Ide o pomerne významné zmeny rozloženia teplôt, tlakov, čo vplyva aj na zostup materiálov a tvorbu taveniny. To si vyžaduje komplexný prístup a prispôbenie podmienok pre bezpečný pochod.

Optimalizácia reakčných podmienok.

Použitie vodíka vyžaduje špecifické podmienky na dosiahnutie efektívnej redukcie železnej rudy (resp. peliet). Vodík je oveľa ľahší ako oxid uhľnatý, čo ovplyvňuje jeho prúdenie v peci. Preto je nevyhnutné upraviť parametre, ako sú prívod plynov, teplota a rýchlosť prúdenia, aby

sa zabezpečila optimálna difúzia vodíka a minimalizovali vedľajšie reakcie. Tieto úpravy zaisťujú, že redukčné reakcie prebiehajú efektívne a bez negatívnych vplyvov na kvalitu produkovaného železa.

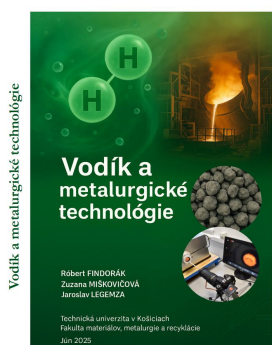
Prechod na plne vodíkový proces.

Konečnou fázou je úplná náhrada koksu vodíkom. Tento proces si vyžaduje nielen technologické inovácie v oblasti konštrukcie pecí, ale aj dostupnosť veľkých množstiev zeleného vodíka vyrábaného pomocou elektrolýzy vody. Táto fáza je náročná na financie aj infraštruktúru, no ponúka obrovský potenciál na transformáciu metalurgického priemyslu. Dlhodobé štúdie naznačujú, že úplná náhrada koksu vodíkom môže znížiť emisie CO₂ o viac ako 95 %, pričom jediným vedľajším produktom je vodná para. Prechod na 100%-ný vodík si vyžaduje pri technologických procesoch pred samotným reálnym overovaním nasimulovanie rôznych dielčích častí, prípadne celého procesu. Existuje viacero predikčných modelov pre simuláciu redukcie v šachtových peciach pomocou syngasu avšak pre redukciu čistým vodíkom bol publikovaný iba jeden pod názvom Reductor. Tento model rieši materiálovo-tepelnú bilanciáciu pre Midrex aj Energiron proces. Na základe výsledkov tohto APVV projektu je možnosť do budúcnosti vytvoriť predikčné modely pre termodynamické simulácie a materiálovo-tepelnú bilanciáciu redukčných procesov za použitia vodíka (viď. Vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka).

c) Vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice

Riešitelia vydali v poslednej etape riešenia projektu APVV vedeckú monografiu „Vodík a metalurgické technológie“, čo je jeden z dôležitých výstupov projektu, **Obr. 18a**. Autori sa dlhodobo venujú problematike výroby surového železa, ocele a ferozliatin a v poslednom období sa aj vďaka projektu APVV-21-0142 s názvom „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂“ zamerali aj na oblasť využitia vodíka v metalurgickom sektore. Keďže táto oblasť zatiaľ nie je na Slovensku preskúmaná a nie sú zadefinované dôležité výhody a nevýhody použitia vodíka pri redukcii oxidov železa a mangánu, autori sa rozhodli ponúknuť odbornej, ale aj laickej verejnosti svoje skúsenosti s využívaním vodíka v metalurgii na základe výsledkov projektu APVV. Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rúdnych surovín (podnadpis: Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii)“ prináša súčasné pohľady na redukčné procesy a testovanie rúdnych surovín v rámci metalurgických technológií výroby železa, ocele a ferozliatin. Predkladaná vysokoškolská učebnica je orientovaná predovšetkým do oblasti využitia alternatívnych redukovadiel (predovšetkým vodíka) v metalurgickom sektore, **Obr. 18b**.

ISBN: 978-80-553-4844-5



ISBN: 978-80-553-4845-2

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rúdnych surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



Robert Fındorák, Zuzana Mířková, Jaroslav Legemza,
Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter
Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgia a recyklácie
jún 2025

a) b)
Obr. 18 Publikácie vydané v rámci projektu APVV
a) monografia, b) vysokoškolská učebnica

Zhrnutie najdôležitejších výsledkov za celé obdobie riešenia projektu:

1. Bola realizovaná detailná analýza súčasných poznatkov z oblasti použitia vodíka pri výrobe železa, ocele a ferozliatin. Vytvorili sa tým východzie predpoklady na tvorbu teoretického, technologického a experimentálneho modelu redukcie za použitia vodíka. Bol vytvorený interaktívny dokument zo spracovania rešerší a prekladov. Teoretické poznatky boli využité aj vo vzdelávacom procese.
 2. Bola realizovaná komplexná materiálková analýza Fe a Mn materiálov. Výsledky týchto analýz boli využité vo výskumnom a vzdelávacom procese.
 3. Na základe realizácie vysokoteplotných redukcí sa určil vplyv vodíka na efektívnosť redukčných reakcií a kvalitu vyrobených produktov. Poukázalo sa na doteraz nevyužitú možnosť zníženia spotreby energie a emisného zaťaženia v rámci výroby DRI a mangánu.
 4. Vytvorila sa databáza v termodynamickom programe HSC, pomocou ktorej je možné namodelovať Gibbsové rovnovážne diagramy pre redukciu Fe a Mn surovín v atmosfére vodíka.
 5. Bol vytvorený matematicko – bilančný model, na základe ktorého je možné vypočítať množstvá a zloženie výstupných materiálov redukčného procesu za použitia vodíka.
 6. Realizoval sa vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použije na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilanciácie.
 7. V rámci finančnej podpory APVV bola realizovaná výstavba nového Laboratória testovania redukovateľnosti rúdnych materiálov, ktoré má široké využitie v rámci výskumných a vzdelávacích aktivít.
 8. Vytvorila sa databáza interaktívnych informácií pre jednotlivé druhy peliet, z ktorej je možné identifikovať konkrétne vlastnosti a využiť ich hodnoty pre výpočtové a experimentálne modely s využitím vodíka.
 9. V priebehu riešenia projektu vznikli nové originálne publikácie, ktoré boli publikované v karentovaných časopisoch vo svete (celkovo 6) a v časopisoch, ktoré sú v databázach SCOPUS a Web of science.
 10. Bola vydaná nová originálna vedecká monografia s názvom „Vodík a metalurgické technológie“ a vysokoškolská učebnica s názvom „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rúdnych surovín“.
- Najdôležitejšie výstupy projektu APVV sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3 Najdôležitejšie výstupy projektu APVV za celé obdobie riešenia

Výstupy	Plán	Skutočnosť
1.02 Počet publikácií v zahraničných karentovaných časopisoch	4	6 + 1 v recenznom konaní
1.04 Počet citácií v karentovaných časopisoch podľa SCI na publikácie v rámci projektu (bez autocitácií) v zahraničí	3	16
1.10 Počet vedeckých monografií (rozsah publikácie min. 3 autorské hárky) v SR	1	1
1.12 Vysokoškolské učebnice vydané v SR	1	1
3.1 Počet modelov	1	5
4.3 Počet diplomových prác súvisiacich s riešeným projektom	1	1
4.4 Počet PhD študentov, ktorých témy doktorandských prác súvisia s riešeným projektom	1	1
4.6 Počet popularizačných aktivít	12	23
5.3 Počet elektronických dokumentov, t. j. dokumentov vydaných len vo forme čitateľnej prostredníctvom počítača, internetu a pod.	3	8
5.6 Počet ďalších výsledkov (koncepce, metodiky, štúdie atď.)	3	7

Záverom si riešitelia dovoľujú vyjadriť veľké poďakovanie agentúre APVV za možnosť realizácie projektu vďaka jej finančnej podpore, ktorá prispela k hľadaniu možností využitia vodíka v kľúčových priemyselných odvetviach Slovenskej republiky, ktorými metalurgia železa, ocele a ferrozliatin nesporne bude aj v budúcnosti.