



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

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

(Prezentácia výsledkov: 1. časť - rok 2022)



Číslo projektu : APVV-21-0142

Trvanie projektu: 1.7. 2022 – 30.6. 2025

Zámer projektu APVV



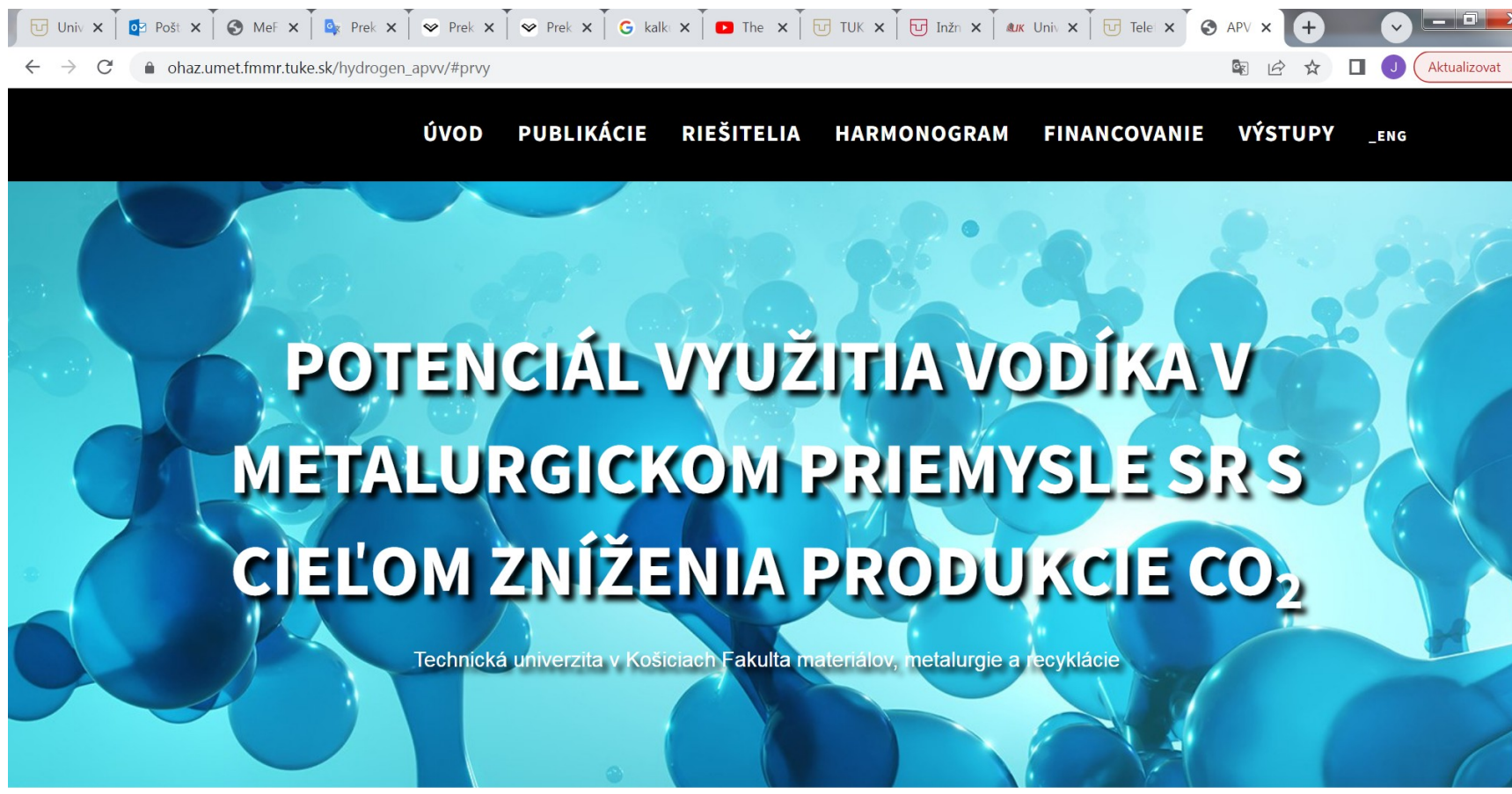
AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

- Projekt je zameraný na **výskum vodíka** ako alternatívneho zdroja energie a redukčného činidla pri výrobe železa, ocele a ferozliatin.
- Dôraz bude kladený na zníženie dopadu ekologickej záťaže na životné prostredie – **znižovanie emisií CO₂**.
- **Nový projekt** v rámci SR – perspektíva aplikácie výsledkov do prevádzkových podmienok, kde sa vodík ako redukčné činidlo priemyselne nevyužíva (výroba Fe a Mn), alebo sa nevyužíva vôbec (výroba SiC a Si).

Web stránka projektu APVV

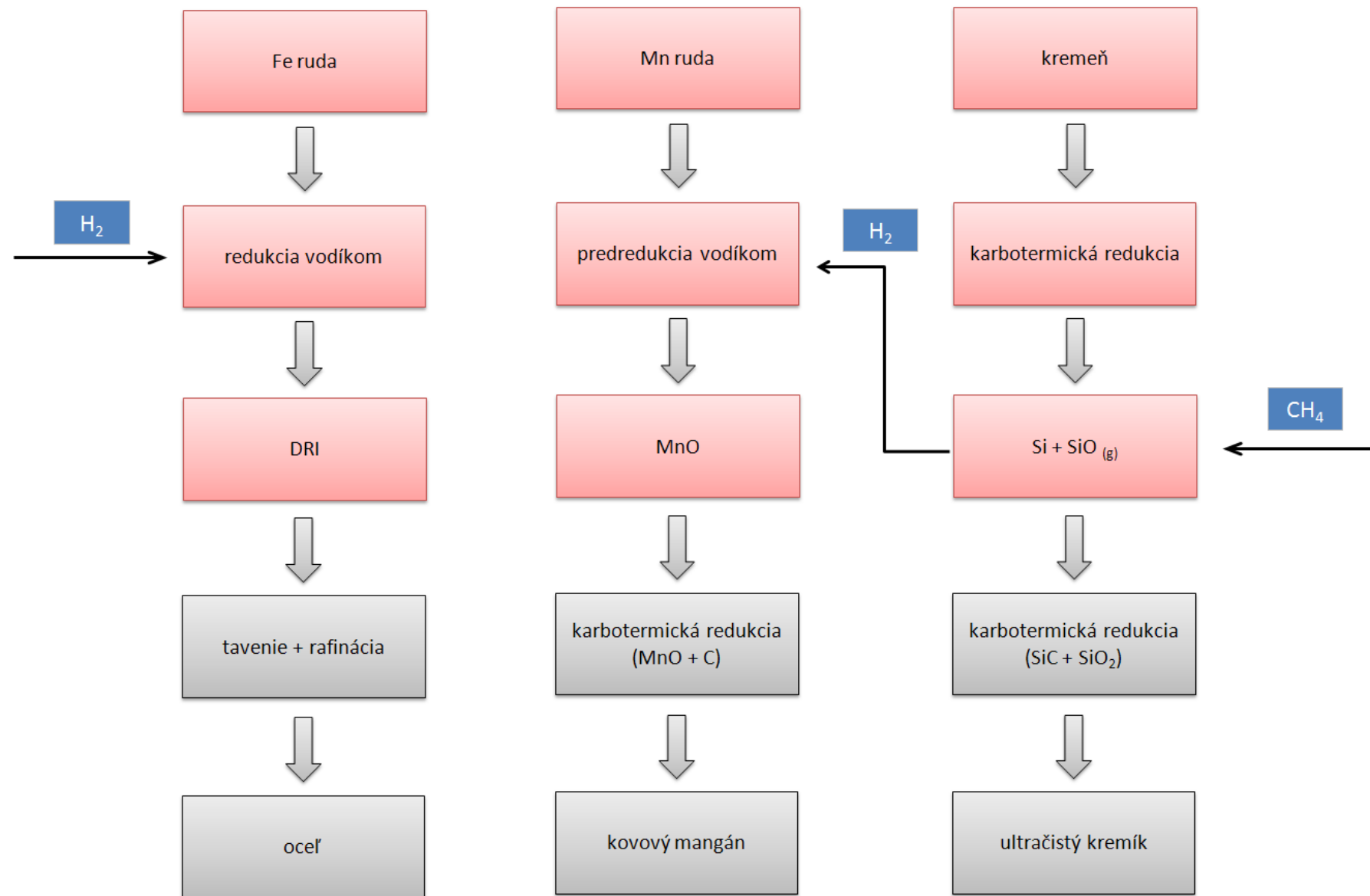


AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

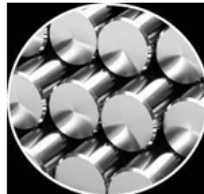


https://ohaz.umet.fmmr.tuke.sk/apvv_21_0142/

Zameranie projektu APVV



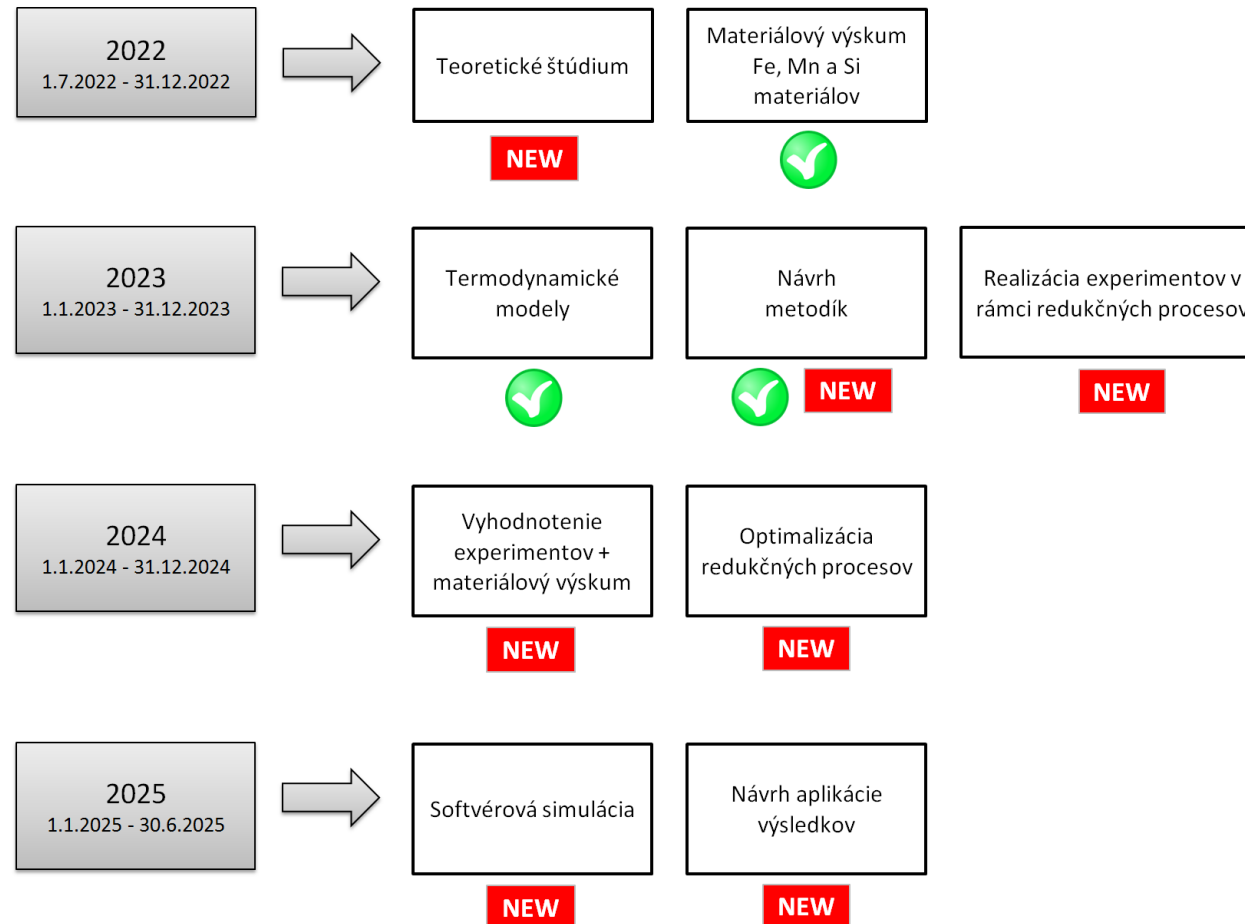
 nosné úlohy v rámci laboratórnych experimentov



Harmonogram projektu APVV

Harmonogram projektu:

Legenda:  čiastočne realizované **NEW** nové poznatky a riešenia



Štruktúra projektu - 1. rok riešenia (7/2022 – 6/2023)

- Štúdium súčasných poznatkov z oblasti využitia vodíka v metalurgických technológiách.
- Komplexný materiálový výskum východiskových Fe, Mn a Si kovonosných materiálov a posúdenie možností pre redukciu vodíkom.

2022

- Vytvorenie termodynamických modelov pre redukciu oxidov železa a mangánu vodíkom.
- Tvorba termodynamického modelu reakčného mechanizmu CH_4 s procesným plynom z výroby kremíka, pri ktorom vznikne vodík a karbid kremíka

2023

Realizované úlohy v roku 2022

- tvorba databázy odborných publikácií
- tvorba rešerší a štruktúrovaný preklad odborných publikácií
- spracovanie rešerší a štruktúrovaných prekladov
- vytvorenie interaktívneho dokumentu zo spracovania rešerší a prekladov
- príprava prezentácie a aktívny príspevok na konferencii IaSM v Ostrave
- príprava a tvorba web stránky projektu APVV
- príprava materiálov na materiálový výskum
- materiálový výskum vstupných materiálov na redukciiu
- výber vzoriek na vysokoteplotné experimenty redukcie vodíkom
- propagácia projektu a výsledkov projektu

Štúdium súčasných poznatkov z oblasti využitia vodíka v metalurgických technológiách.

1. rok riešenia (7/2022 – 12/2022)

Vodík ako kľúčový hráč



Obmedzenie skleníkových plynov

Zníženie emisií

Alternatíva k fosilným palivám

Nosič energie

Chemický potenciál

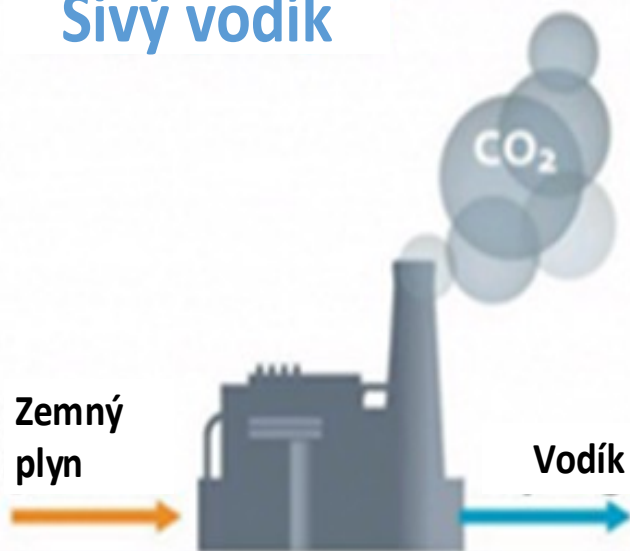
Technologický náskok

Druhy vodíka

Súčasnosť

2030

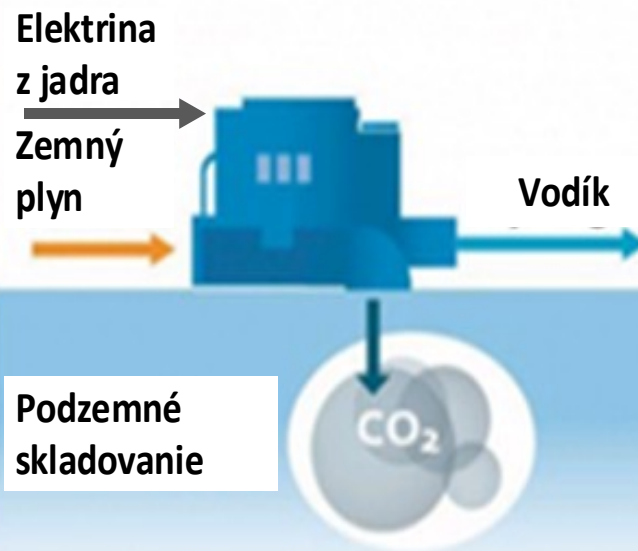
Sivý vodík



Modrý vodík

Elektrina
z jadra
Zemný plyn

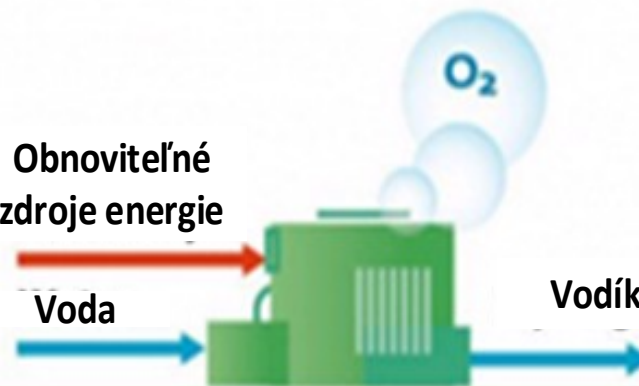
Podzemné
skladovanie



Zelený vodík

Obnoviteľné
zdroje energie

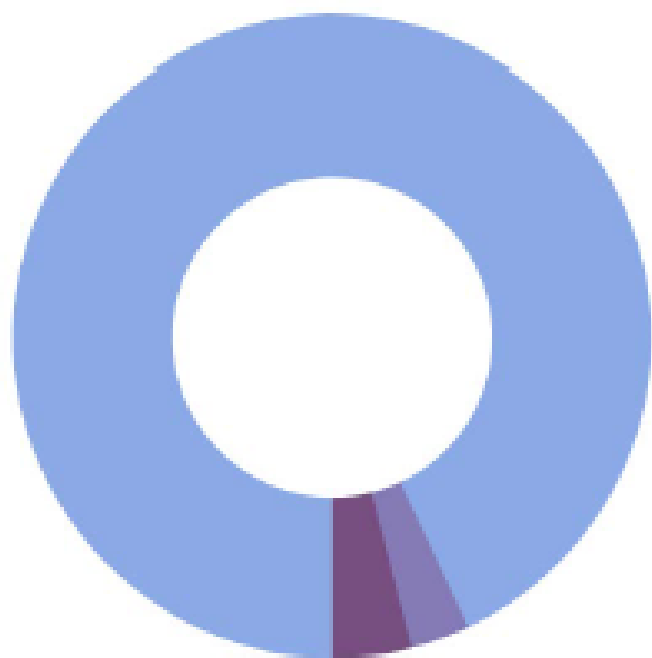
Voda



Výroba vodíka

90 mil. ton / 2021

93% fosílna palivá



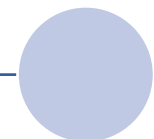
4% elektrolýza
vody

3% biomasa a
odpadový plyn

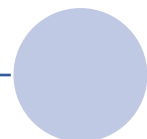


- 1 krakovanie uhľovodíkov parou
- 2 čiastočná oxidácia uhľovodíkov
- 3 konverzia vodného syntézneho plynu
- 4 degradácia biomasy baktériami
- 5 rozklad chloridov pomocou vodnej pary
- 6 reformovanie benzínu
- 7 reformovanie koksárenského plynu
- 8 elektrolýza vody a kyselín
- 9 štiepenie fotokatalytickej vody - extrakcia vodíka z molekúl vody
- 10 rozklad vodnej pary železom, resp. FeO
- 11 rozklad vodnej pary v plazme (ionizácia)
- 12 rozklad amoniaku alebo metanolu

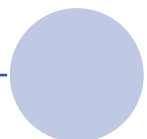
Využitie vodíka (90 mil. ton / 2021)



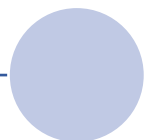
amoniak



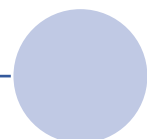
rafinácia ropy



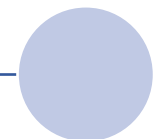
výroba energie a tepla



priemysel



doprava



ostatné



70 %



10 %



5 %



4 %



11 %

Možnosti využitia vodíka v metalurgii

- Obohatenie vysokopecného vetra o H_2
- Využitie syntézneho plynu ($CO + H_2$) pri výrobe DRI
- **Priama redukcia rúd s využitím 100 % H_2 ako redukčného činidla**
- Výroba H_2 z koksárenského plynu
- Využitie ochranných atmosfér na báze H_2
- **Redukcia železnej rudy vo vodíkovej plazme**

Metalurgické projekty na vodík - svet

Projekt

ULCOS

Hybrit

SALCOS

H₂ FUTURE

POSCO

COURSE 50

AISI

HYL/ENERGIRON

Štát

Štáty EÚ

Švédsko

Nemecko

Rakúsko

Južná Kórea

Japonsko

USA

USA

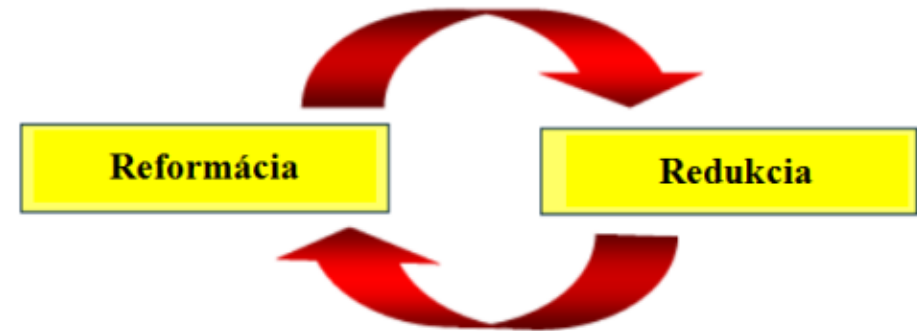
Proces Hyl/Energiron



prevádzková technológia



predchodca vodíkovej redukcie



Reformácia



Redukcia

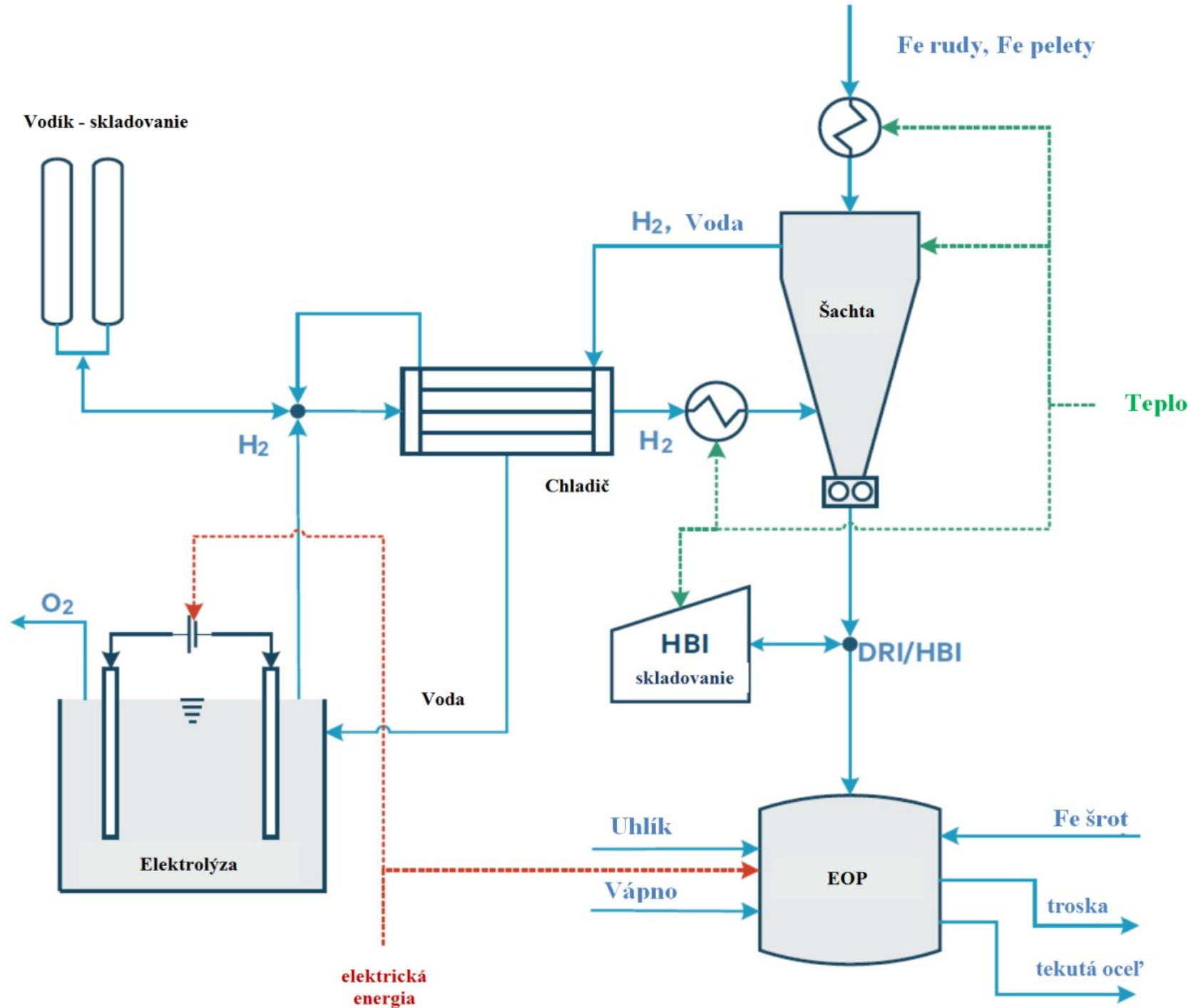


Proces Hybrit



poloprevádzková technológia

OZE



Teoretické štúdium – rešerš a spracovanie článkov

- **SPOLU : 172**
- európske dokumenty: 10
- všeobecné: 49
- štatistiky – oceľ: 3
- výroba vodíka/skladovanie: 5
- energetické články: 15
- SK dokumenty: 5
- knihy – zbierky: 6
- plazma: 9
- technológie: 22
- vysoká pec – injektáž vodíka: 5
- laboratórny výskum: 43

Teoretické štúdium – rešerše, preklady

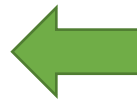
tvorba databázy odborných publikácií



tvorba a spracovanie rešerší,
štruktúrovaný preklad



interaktívny dokument
(excel)



výstup APVV projektu



teoretická časť nových publikácií



výučbový materiál

Teoretické štúdium – ukážka vytvoreného interaktívneho dokumentu

rešerš 03 - Microsoft Excel

rešerš 03 - Microsoft Excel						
Domov Vložiť Rozloženie strany Vzorce Údaje Posúdiť Zobrazíť						
Vystrihnúť Kopírovať Prilepiť Kopírovať formát Calibri 11 Zalamovať text Zlúčiť a centrovat' Všeobecné Podmienené formátovanie ako tabuľku buniek Formátovať štýly Vložiť Odstrániť Formát Automatický súčet Vyplniť Vymazať Zoradiť a Najst' & filtrovať vybrať						
A1						
	Por. č.	Článok	Skúmaný materiál	Laboratórne zariadenie	Podmienky	Výsledky
1						
2	1.	Tao Zhang et al. - Reduction of fine iron ore via a two-step fluidized bed direct reduction process	Železná ruda	Fluidizačné zariadenie	prietok plynov = 1.5 l/min. prúdenia plynov = 0.3 – 0.5 m/s reakčné časy = 4 – 60 min. teploty = 600 – 800 oC sa použili plyny H2 a N2 s čistotou 99,999 % a plynový CO s čistotou 99,99 %	Redukcia jemnozrnnnej železnej rudy prebieha intenzívnejšie pomocou čistého vodíka ako v prípade čistého CO alebo zmesi H2-CO Redukcia vodíkom prebieha intenzívnejšie pri vyšších teplotách (cca 800 oC), ale pri nižších teplotách (cca 600 oC) sú zrná železnej rudy dobre redukované, Redukcia vodíkom prebieha rýchlejšie ako v prípade čistého CO alebo zmesi H2-CO už pri nižších teplotách (cca 600 - 700 oC) . V prípade prítomnosti CO sa vytvára reakcia zrážania (precipitácie) uhlíka, ktorá brzdí rýchlosť redukcie
3						
4						
5						
6	2.	Damien Wagner et al. - A LABORATORY STUDY OF THE REDUCTION OF IRON OXIDES BY HYDROGEN	Synteticky pripravené vzorky čistého hematitu čistota = 99.9 % S1 - P1 - sintrovaná - zrnitosť 1 µm práškový hematit - zrnitosť pod 5 µm N1 - nanoprášok	Elektrická odporová pec s dvoma symetrickými trubicami s termováhami (SETARAM TAG 24)	prietok plynov = 70 cm3/min. reakčné časy = 6 – 18 min. reakčné teploty = 550 – 900 oC rýchlosť ohrevu: 50 K/min. H2 - 100 % čistota	Vyššia teplota pozitívne vplyva na rýchlosť redukcie hematitu vodíkom Redukcia hematitu na magnetit a redukcia magnetitu na wüstit sú veľmi rýchle Najpomalší krok v rámci redukčných reakcií je transformácia wüstitu na železo Experimenty s tromi typmi vzoriek hematitu ukázali rozdiely v stupni redukcie pri 800 oC
7						
8						
9						
10	3.	T.L. Schanche, and M. Tangstad - Isothermal reduction of Nchwaning Manganese ore in CO/CO2/H2 atmospheres	Mangánová ruda Nchwaning Majoritné zložky : MnO2, Mn2O3 Zrnitosť : 9.52–15 mm Vzorky : 150 g Veľkosť	Termogravimetrická pec s kontrolovateľnou atmosférou	plyny CO, CO2, H2 - čistota 95 % príetok plynov = 4 l/min. reakčné časy = 210 min. reakčné teploty = 600 – 800 oC	Redukcia mangánovej rudy prebieha intenzívnejšie pridaním vodíka do zmesi CO a CO2 Pridanie vodíka výrazne zlepšilo kinetiku redukcie Nchwaningovej rudy, čím sa rýchlosť reakcie zvýšila kvôli nižšiemu parciálnemu tlaku kyslíka
11						
12	4.	Emmanuel Nyankson, Leiv Kolbeinsen - Kinetics of Direct Iron Ore Reduction with CO-H2 Gas Mixtures	KRPS pelety CVRD pelety Vzorky : 250 g Veľkosť	TGA pec	reakčné teploty = 812 oC / 822 oC reakčný čas = 120 min. plynov = 5l/min. Prietok Redukčné plyny = 100 % CO, 100 % H2, 20 % CO a 80	Počiatočná fáza procesu redukcie je riadená medzifázovou chemickou reakciou zatiaľ čo neskoršia časť procesu je riadená difúziou Pelety redukované v H2 fahko puchnú dôsledku rýchlej fázeovej transformácie

Hárok1 Hárok2 Hárok4 Hárok5 Hárok6 Hárok3 Hárok7 Hárok8 Hárok9 Hárok10 Hárok11 Hárok12 Hárok13

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

- na redukcii vodíkom sa používajú rudy, pelety a syntetické prášky
- veľkosť redukovanej vzorky je od 10 mg – 500 g
- vo svete **neexistuje zjednotená metodika** na redukcii vodíkom
- väčšina experimentálnych zariadení je postavená na báze vlastnej originálnej metodiky
- najčastejšie sa využíva metodika **TGA, fluidnej vrstvy a redukčných retort**
- teploty pri redukcii vodíkom sú prevažne v intervale **500 – 900 °C**
- prietok vodíka je prevažne v intervale 10 – 1000 ml/min (ekvivalent k veľkosti vzorky 10 mg – 500 g)
- reakčný čas je prevažne v intervale **10 – 60 minút**
- experimentálne zariadenia nevyžadujú drahé materiály
- je potrebný **dôsledný monitoring** plynných zložiek

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

- najlepšie (vysoké stupne redukcie na úrovni cca 95 – 99 %) sa vodíkom redukujú **čisté syntetické prášky**
- redukčné reakcie sa spomaľujú v prípade rúd s vyšším obsahom hlušiny
- **mineralogické zloženie** má zásadný vplyv na redukciiu vodíkom
- najvýhodnejšie je redukovať materiály v oxidickej forme (napr. hematit v železnej rude, alebo pyroluzit v mangánovej rude)
- vodík má vyššiu redukčnú a difúznú kapacitu ako CO
- redukcia vodíkom prebieha **intenzívnejšie pri vyšších teplotách** (cca 800°C)
- reakčná rýchlosť a stupeň redukcie sa zvyšuje so zvýšením teploty redukcie
- aj pri nižších teplotách (cca 600°C) sú niektoré zrná Fe rudy dobre redukované
- redukcia hematitu na magnetit a redukcia magnetitu na wüstit sú veľmi rýchle
- **najpomalší krok** v rámci redukčných reakcií je transformácia wüstitu na železo
- redukcia vodíkom je najintenzívnejšia pri peletách s **vysokou pórovitosťou**

Teoretické štúdium – závery pre skúmané materiály

- **Skúmané materiály** : Fe rudy/koncentráty, Fe pelety, Fe syntetické prášky, Mn rudy, Mn nodule
- **Rudy** :
 - ❖ Použité zariadenia : reaktor s fluidným lôžkom (zrinitosť : 10 μm - 500 μm) , laboratórne zariadenia
 - ❖ Teploty : 400 – 900 $^{\circ}\text{C}$
 - ❖ Redukčná atmosféra : 100 % H_2 , rôzny pomer $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$
- **Pelety (8-15 mm)** :
 - ❖ Použité zariadenia : TGA zariadenie, laboratórne zariadenia
 - ❖ Teploty: 700 – 1000 $^{\circ}\text{C}$
 - ❖ Redukčná atmosféra : 100 % H_2 , rôzny pomer $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2$
- **Syntetické prášky na báze čistých oxidov (nanoprášky , 1 - 5 μm):**
 - ❖ Použité zariadenia : TGA zariadenia, laboratórne zariadenia
 - ❖ Teploty : 25 – 1300 $^{\circ}\text{C}$
 - ❖ Redukčná atmosféra : 100 % H_2 , rôzny pomer $\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2/\text{Ar}$

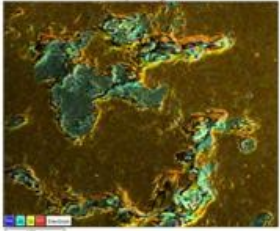
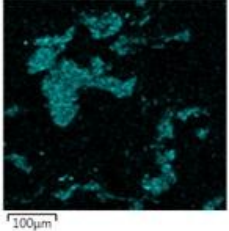
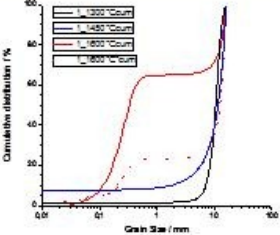
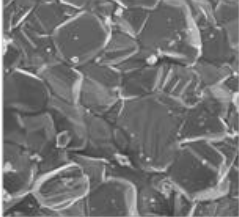
Teoretické štúdium – závery z experimentov

- študované syntetické prášky boli na báze čistých oxidov vo forme **nanopráškov**
- ako redukčné činidlo bol v štúdiách použitý buď **čistý H_2** alebo v **zmesi plynov $H_2/CO/N_2/Ar$** v rôznych pomeroch
- Ar a N_2 boli používané ako inertné plyny
- redukcia jemnozrnných Fe rúd prebieha intenzívnejšie pomocou čistého vodíka ako v prípade čistého CO alebo zmesi H_2 -CO už pri nižších teplotách (cca 600 - 700 °C)
- v prípade prítomnosti CO v zmesi s H_2 sa vytvára **reakcia zrážania (precipitácie) uhlíka**, ktorá brzdí rýchlosť redukcie
- preukázaný bol aj pozitívny vplyv prídavku **biomasy** do peliet čím sa **zvýšila celková pórovitosť**
- bol zistený pozitívny vplyv pridania H_2 do zmesi CO- CO_2 pri redukcii Mn rúd – reakcia prebiehala intenzívnejšie
- potenciál redukcie Fe materiálov bol potvrdený aj použitím **vodíkovej plazmy**
- celková redukcia je rýchlejšia vo vodíkovej plazme (alebo kombináciou DR procesu a vodíkovej plazmy) než pri DR procese

Komplexný materiálový výskum
východiskových Fe, Mn a Si materiálov
a posúdenie možností pre redukciu vodíkom.

1. rok riešenia (7/2022 – 12/2022)

Materiálový výskum Si surovín

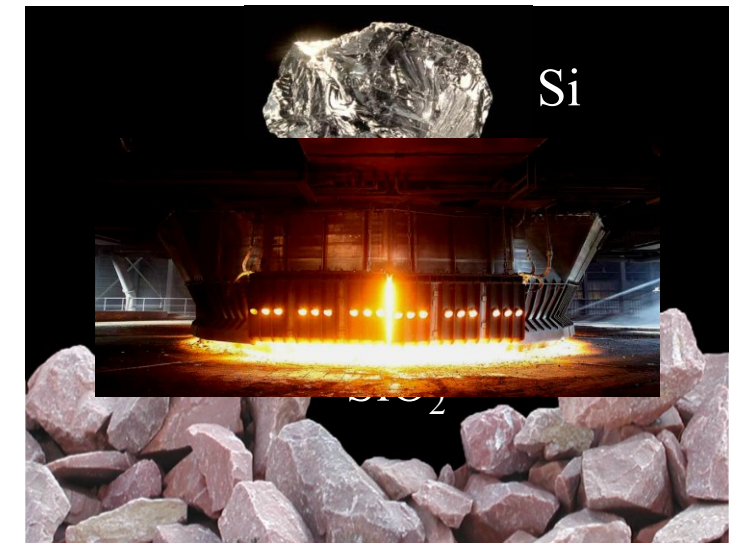
				
chemické zloženie	homogenita	mikroštruktúra zín	charakter prímеси	vysokoteplotná stabilita
				váha kritéria (%) poradie skupiny
HI a TSI index	redukovateľnosť – mletý stav	redukovateľnosť – zrnitý stav	mikroštruktúra SiC	

CIEL



potenciál využitia H₂ pre výrobu ultračistého Si

predikcie a modely



kremene



Slovensko



Španielsko



Rusko



Macedónsko

kremence



Slovensko



Švédsko



Poľsko



Ukrajina

Materiálový výskum Si surovín

Kremeň, kremenec					
		Švedlár (Slovensko)	Erimsa (Španielsko)	Dalbo (Švédsko)	Ovruč (Ukrajina)
Chemické zloženie (hm.%)	SiO ₂	99.254	99.324	98.612	97.041
	Fe _{CELK}	0.263	0.24	0.281	0.572
	CaO	0.12	0.024	0.06	0.068
	Al ₂ O ₃	0.174	0.121	0.721	1.41
	K ₂ O	0.005	0.005	0.211	0.018
	TiO ₂	0.007	0.005	0.007	0.049
	P	0.005	0.011	0.005	0.015
	Cl	0.015	0.008	0.021	0.015
	S	0.015	0.011	0.013	0.033
Granulometrické zloženie (%)	< 5 mm	0.00	0.00	0.00	0.00
	< 10 mm	3.55	7.12	0.88	4.73
	< 20 mm	25.35	31.45	8.07	24.66
	< 50 mm	98.15	95.33	65.01	89.34
	< 100 mm	100.00	100.00	88.12	98.18
Vlhkosť (%)		0.12	0.57	0.33	0.17
Sypná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ _A	0.98	0.85	0.88	1.07
Skutočná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ	2.64	2.57	2.61	2.85
Termická stabilita (%)	HI	59.22	30.29	67.21	88.21
Mechanická odolnosť (%)	TSI	47.28	24.47	61.68	95.17
Mikroštruktúra		jemná izotropická	jemná izotropická	hrubá izotropická	hrubá izotropická

Materiálový výskum Mn rúd



predikcie a modely



CIEL



potenciál využitia H_2 v predredukcii Mn rúd

podsitné Mn rudy



BaH



Gabon



Bulharsko



Turecko

kusové Mn rudy



Burkina Faso



Gabon



Ghana



JAR

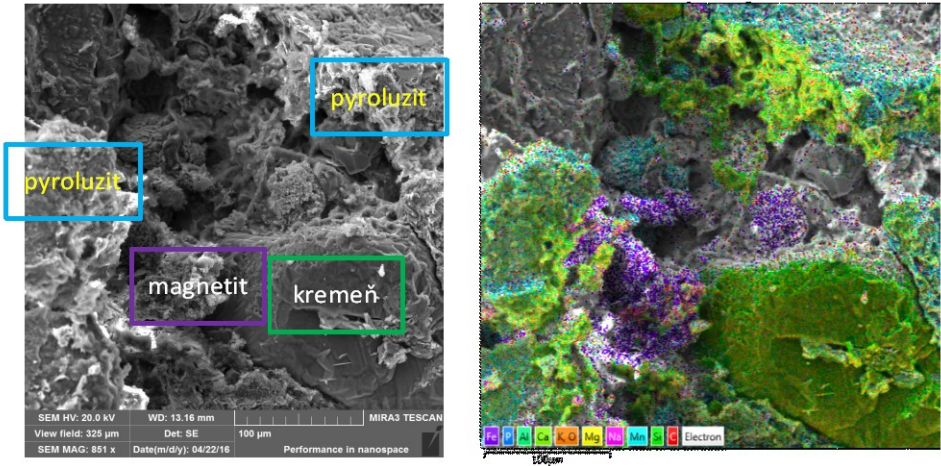


Austrália



Rumunsko

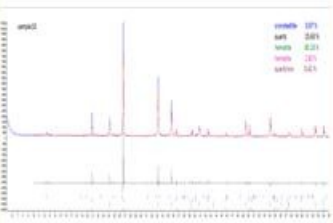
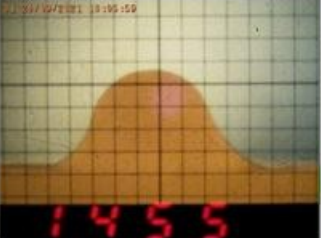
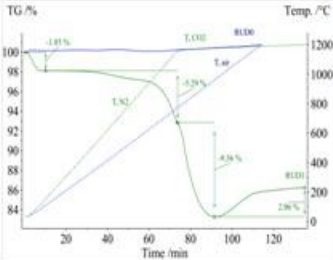
Materiálový výskum Mn rúd



Mn ruda Gabun

Mangánová ruda					
		Burkina Faso (Afrika)	Gabun (Afrika)	Ghana (Afrika)	JAR (Afrika)
Chemické zloženie (hm.%)	Mn _{CELK}	52.05	53.09	37.73	34.32
	Fe _{CELK}	0.94	1.39	1.13	14.35
	SiO ₂	4.66	3.94	5.02	5.61
	Al ₂ O ₃	2.97	6.70	1.52	0.42
	CaO	0.22	0.11	3.07	9.25
	MgO	0.07	0.09	4.43	3.01
	P	0.07	0.04	0.08	0.03
	S	0.04	0.03	0.12	0.21
	Na ₂ O	0.07	0.05	0.28	0.16
	K ₂ O	0.90	0.71	0.21	0.05
Granulometrické zloženie (%)	< 5 mm	0.00	0.05	0.00	0.00
	< 10 mm	2.21	0.46	1.62	7.45
	< 20 mm	15.24	10.33	12.02	21.07
	< 40 mm	49.84	38.41	41.55	65.24
	< 80 mm	85.84	78.74	81.35	99.73
Vlhkosť (%)		3.54	5.22	1.07	6.34
Sypná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ _A	2.65	2.61	2.03	2.12
Skutočná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ	5.05	4.78	3.65	3.72
Teplota tavenia (°C)		> 1550	> 1550	1470	1410
Mineralogické zloženie	XRD	pyroluzit, manganit, pyrochroit, kremeň	pyroluzit, kremeň, magnetit	rodochroit, kremeň	rodochroit, braunit, kremeň, hematit

Materiálový výskum Fe rúd

				
chemické zloženie	fyzikálne vlastnosti	povrchové vlastnosti	RTG fázové zloženie	intervaly tavenia
			optimalizácia vlastností využitie pre výrobu produktu s vyššou pridanou hodnotou	
DTG, DTA analýza	termodynamické modely	vysokoteplotná redukcia	DRI	

predikcie a modely



DRI

CIEL



potenciál využitia H_2 na redukciu Fe rúd

Materiálový výskum Fe rúd

 vysoko kvalitné rudy
 nižšia kvalita rudy



Rudomain



Carajas



Krivbas

Materiálový výskum Fe rúd

Špecifikácia stanovených minerálov			Identifikácia minerálov		
Mineralogický názov	Označenie	Chemický vzorec	Krivbas	Rudomain	Carajas
Iron Oxide	hematit	Fe ₂ O ₃	+	+	+
Iron Hydrogen Oxide	hydrohematit	Fe _{1.67} H _{0.99} O ₃	+	+	
Iron Oxide	magnetit	Fe _{2.936} O ₄		+	
Iron Silicate hydroxide	hydrátovaný silikát železa	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		+	
Iron Silicate Hydroxide	cronstedtit	Fe ₃ (Si,Fe) ₂ O ₅ (OH) ₄		+	
Silicon Oxide	kremeň	SiO ₂	+	+	+

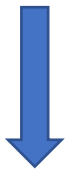
Železná agloruda				
		Krivbas (Ukrajina)	Rudomain (Ukrajina)	Carajas (Brazília)
Chemické zloženie (hm.%)	Fe _{CELK}	62.25	58.20	65.23
	Mn _{CELK}	0.07	0.04	0.57
	SiO ₂	7.80	13.40	2.21
	Al ₂ O ₃	1.33	1.08	1.05
	CaO	0.28	0.13	0.10
	MgO	0.60	0.24	0.10
	P	0.03	0.06	0.05
	S	0.03	0.01	0.01
	Na ₂ O	0.180	0.150	0.005
	K ₂ O	0.040	0.028	0.006
Granulometrické zloženie (%)	< 0.1 mm	1.55	6.05	0.35
	< 0.5 mm	23.64	41.75	12.85
	< 1 mm	35.13	57.48	28.54
	< 5 mm	62.18	86.84	55.03
	< 10 mm	81.36	97.04	78.35
Vlhkosť (%)		2.35	1.75	1.55
Sypná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ _A	2.82	2.60	2.68
Skutočná merná hmotnosť (g.cm ⁻³)	ρ	4.46	4.42	4.71
Teplota tavenia (°C)		1472	1453	1540
Mineralogické zloženie (majoritné fázy Fe)	XRD	hematit, hydrohematit	hematit, hydrohematit	hematit

Výber vzoriek na experimenty

Fe rudy



Rudomain (Ukrajina)
Carajas (Brazília)



použitie rôznej kvality

Mn rudy



Comilog (Gabon)



potrebná vysoká čistota,
výborná redukovateľnosť,
oxidický stav

kremene a kremence



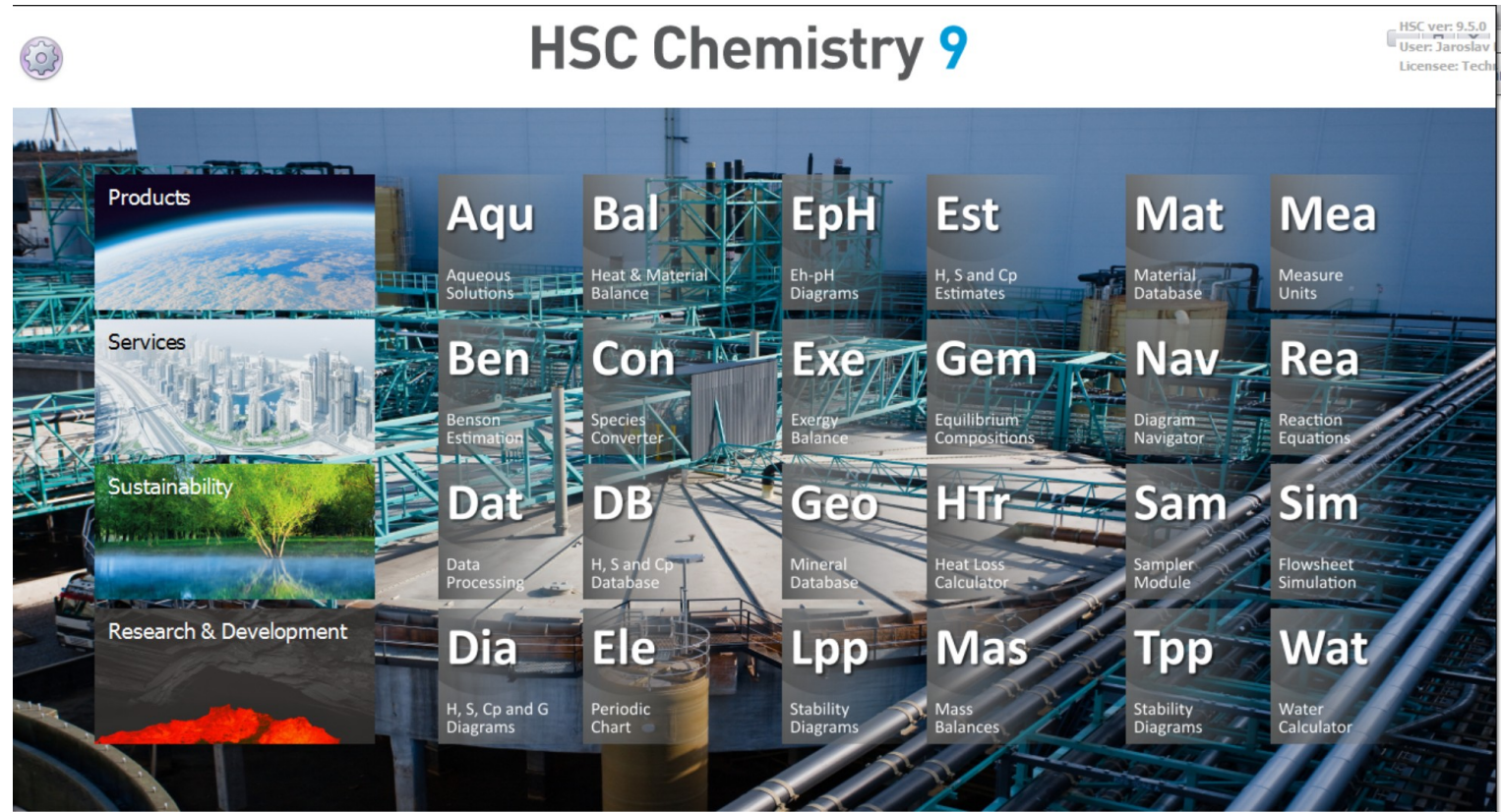
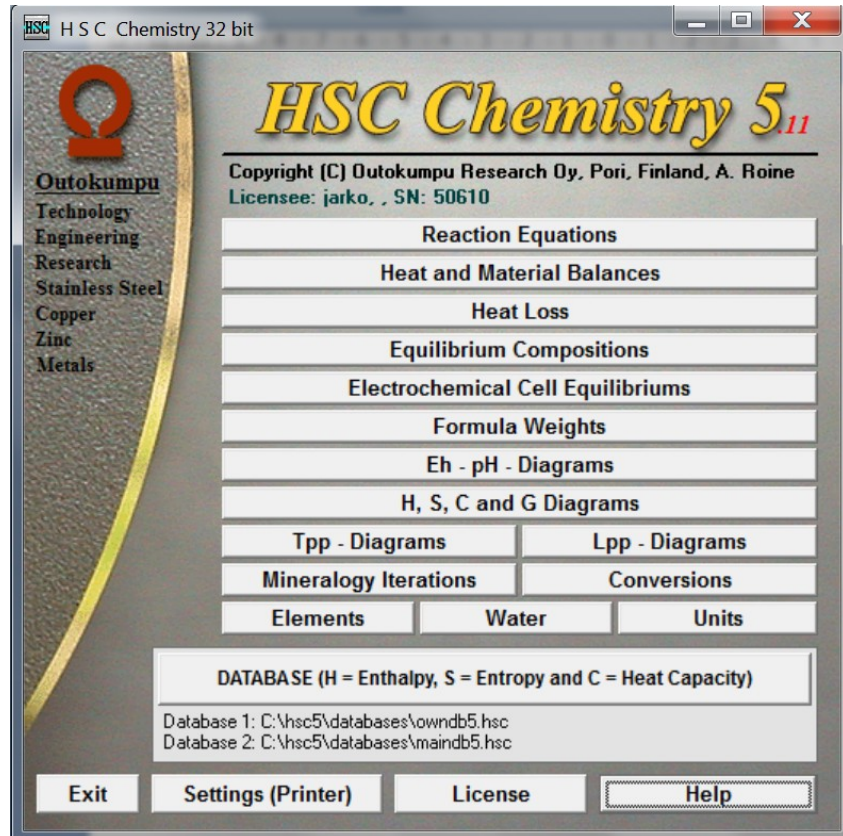
kremeň Švedlár (Slovensko)



potrebná vysoká čistota,
výborná redukovateľnosť

Úlohy na rok 2023.

Počítačové simulácie – termodynamické modelovanie (1-6/2023)

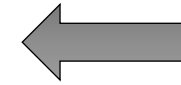


Predikcia podmienok redukcie, simulácia rovnováhy sústavy za definovaných podmienok, predikcia vplyvu teploty, koncentrácie a prietoku H_2 na výsledné zloženie redukovaných produktov.

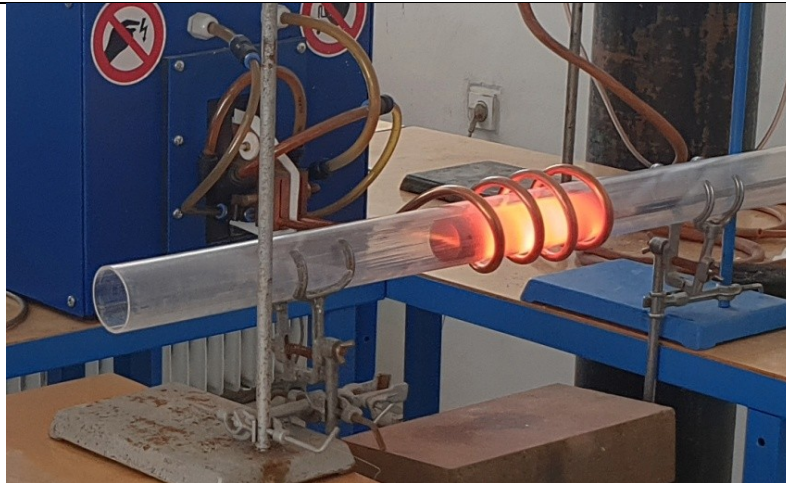
Návrh a konštrukcia experimentálneho zariadenia + laboratórne experimenty (1-12/2023)



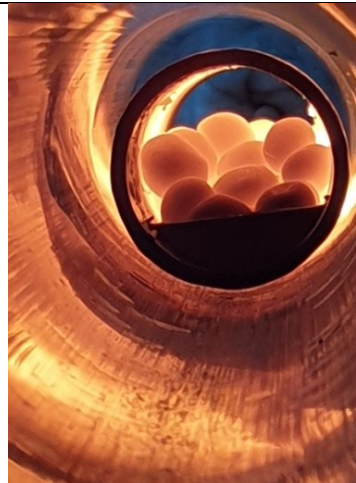
a)



vývoj novej metodiky



b)



c)

- a) laboratórna aparatúra na vysokoteplotnú redukciu rúd v EIP
- b) retorta s induktorom
- c) redukované pelety v retorte



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

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

