



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: 2. časť - rok 2023)



Číslo projektu : APVV-21-0142

Trvanie projektu: 1.7. 2022 – 30.6. 2025

Zámer projektu APVV



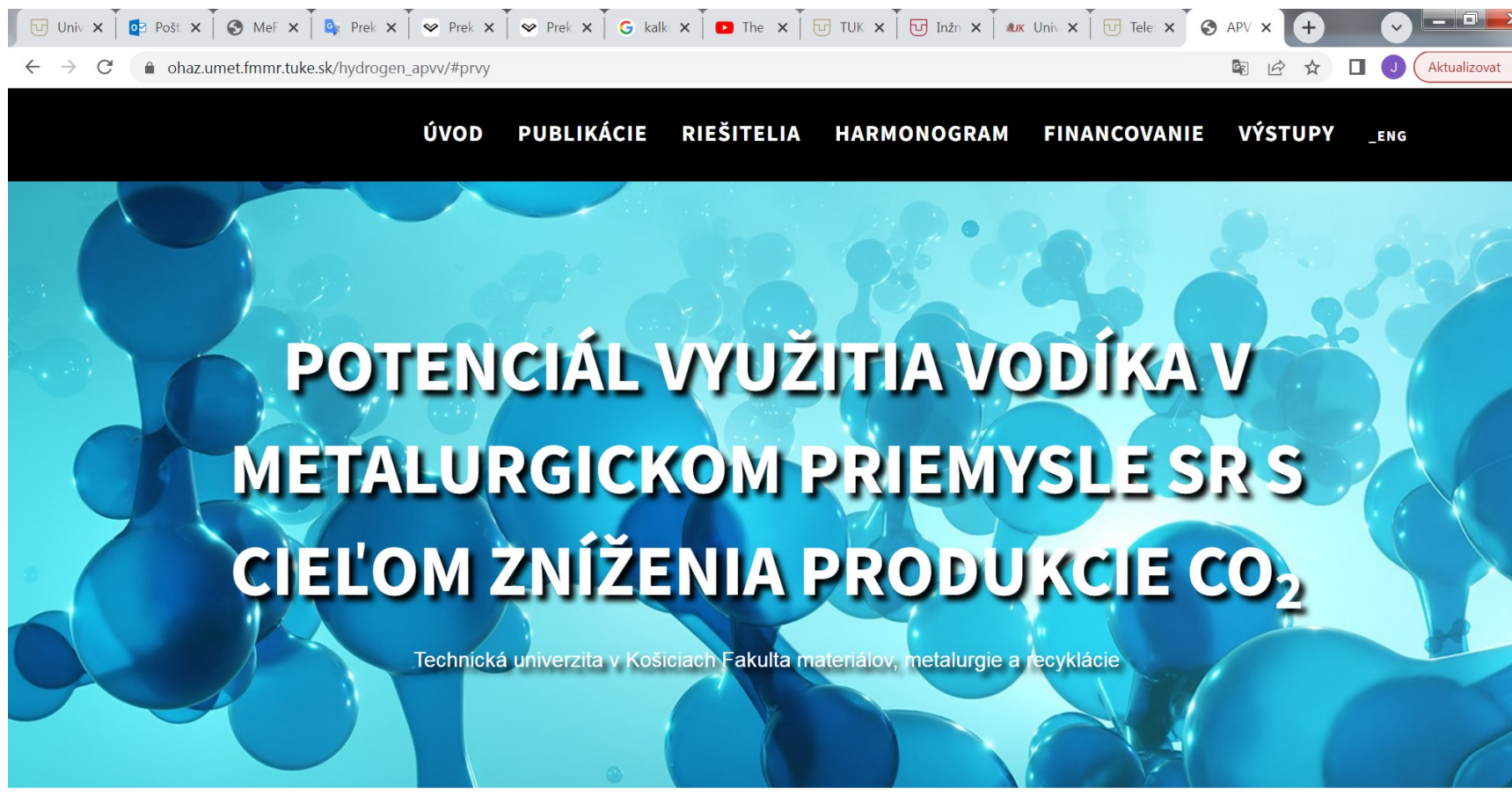
AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

- 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

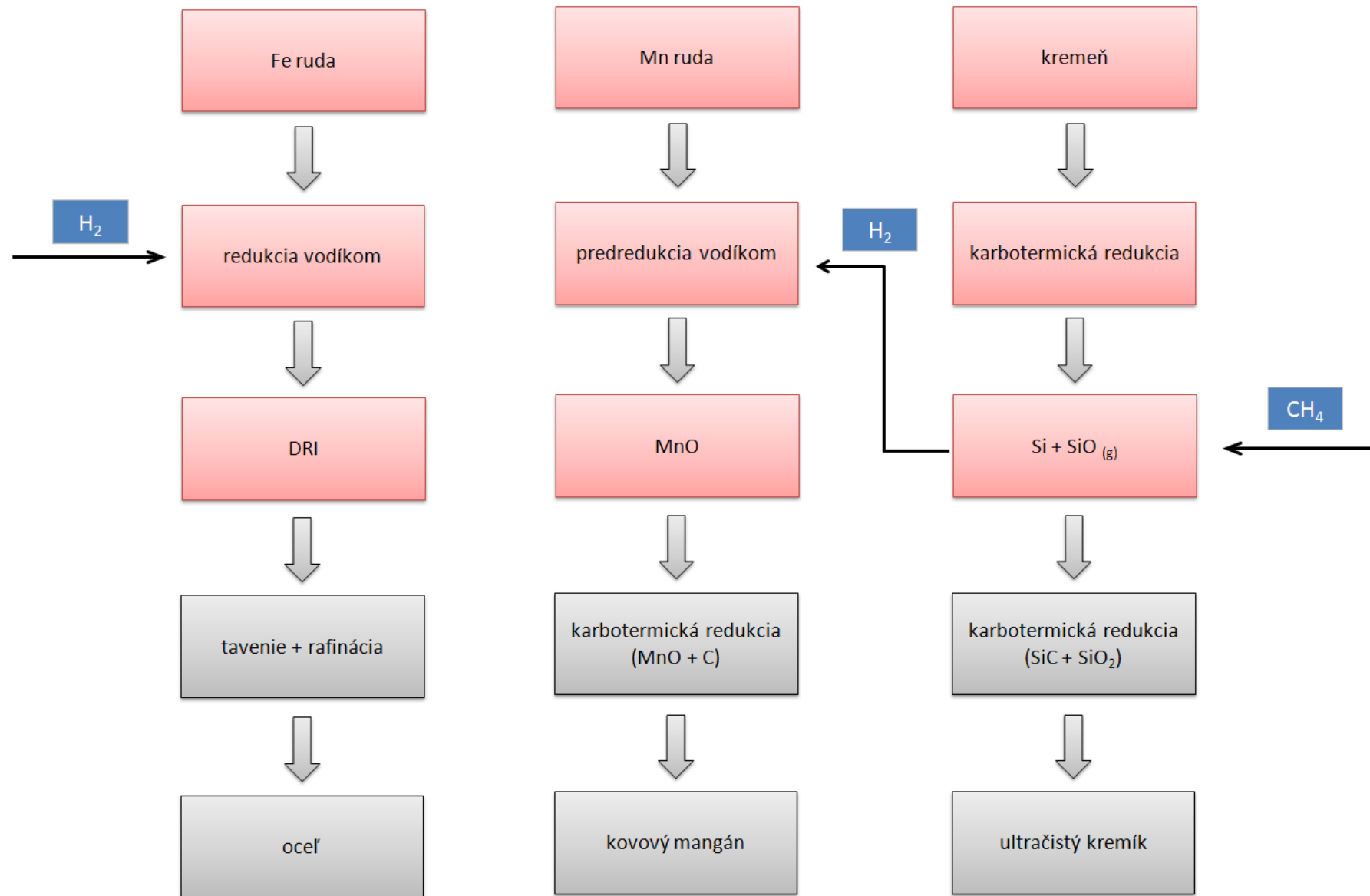


AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

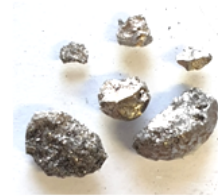


https://ohaz.umet.fmmr.tuke.sk/apvv_21_0142/

Zameranie projektu APVV



 nosné úlohy v rámci laboratórnych experimentov



Štruktúra projektu - 2. rok riešenia (1/2023 – 12/2023)

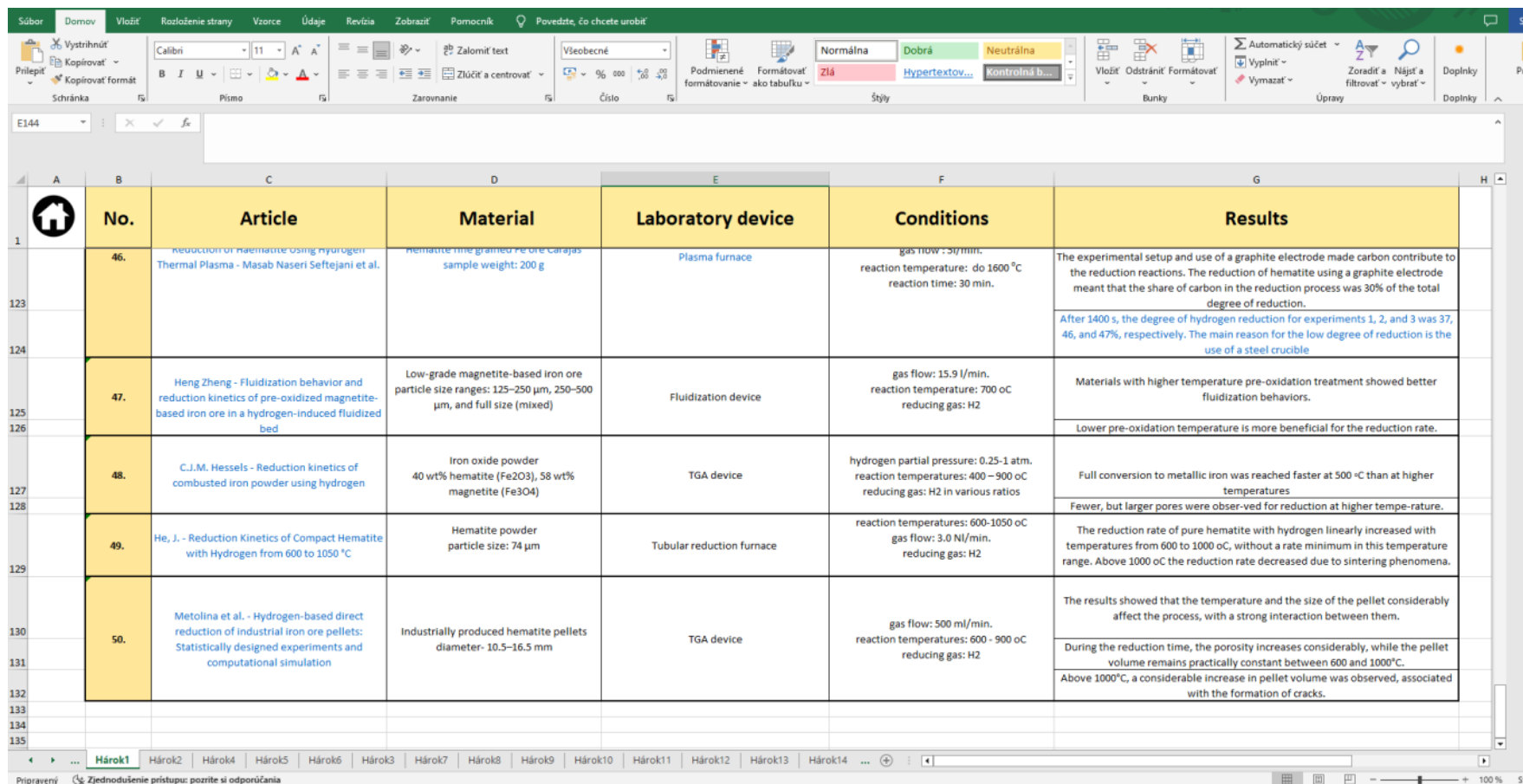
- vytvorenie termodynamických modelov pre redukciu oxidov železa a mangánu vodíkom
- tvorba termodynamického modelu reakčného mechanizmu CH_4 s procesným plynom z výroby kremíka, pri ktorom vznikne vodík a karbid kremíka
- návrh experimentálnych metodík na realizáciu laboratórnych experimentov výroby DRI a ocele, mangánu, karbidu kremíka a kremíka za použitia vodíka
- realizácia laboratórnych experimentov v zmysle navrhnutých metodík

Realizované úlohy v roku 2023

- doplnenie interaktívneho dokumentu zo spracovania vedeckých publikácií + vytvorenie ENG jazykovej verzie
- materiálový výskum Fe peliet
- tvorba termodynamických modelov v programe HSC Chemistry, tvorba fyzikálnych modelov
- návrh experimentálnych metodík na realizáciu laboratórnych experimentov
- redukcia Fe a Mn surovín pomocou uhlíkatých redukoviadiel – vytvorenie referenčného rámca
- pilotné experimenty redukcie Fe rúd vodíkom v Marshovej peci
- výstavba Laboratória testovania redukovateľnosti rudných materiálov
- príprava prezentácií a aktívne príspevky na konferenciách v Brne a v Košiciach
- príprava vedeckých článkov a publikovanie v karentovaných časopisoch (Applied Sciences, Metals a Processes)
- propagácia projektu a výsledkov projektu

Štúdium súčasných poznatkov z oblasti využitia vodíka
v metalurgických technológiách.

Teoretické štúdium – ukážka vytvoreného interaktívneho dokumentu



No.	Article	Material	Laboratory device	Conditions	Results
46.	Reduction of hematite using hydrogen Thermal Plasma - Masab Naseri Seftajani et al.	Hematite fine grained Fe ore Canajas sample weight: 200 g	Plasma furnace	gas flow: 3l/min. reaction temperature: do 1600 °C reaction time: 30 min.	The experimental setup and use of a graphite electrode made carbon contribute to the reduction reactions. The reduction of hematite using a graphite electrode meant that the share of carbon in the reduction process was 30% of the total degree of reduction. After 1400 s, the degree of hydrogen reduction for experiments 1, 2, and 3 was 37, 46, and 47%, respectively. The main reason for the low degree of reduction is the use of a steel crucible
47.	Heng Zheng - Fluidization behavior and reduction kinetics of pre-oxidized magnetite-based iron ore in a hydrogen-induced fluidized bed	Low-grade magnetite-based iron ore particle size ranges: 125–250 µm, 250–500 µm, and full size (mixed)	Fluidization device	gas flow: 15.9 l/min. reaction temperature: 700 oC reducing gas: H2	Materials with higher temperature pre-oxidation treatment showed better fluidization behaviors. Lower pre-oxidation temperature is more beneficial for the reduction rate.
48.	C.J.M. Hessels - Reduction kinetics of combusted iron powder using hydrogen	Iron oxide powder 40 wt% hematite (Fe2O3), 58 wt% magnetite (Fe3O4)	TGA device	hydrogen partial pressure: 0.25-1 atm. reaction temperatures: 400–900 oC reducing gas: H2 in various ratios	Full conversion to metallic iron was reached faster at 500 °C than at higher temperatures Fewer, but larger pores were observed for reduction at higher temperature.
49.	He, J. - Reduction Kinetics of Compact Hematite with Hydrogen from 600 to 1050 °C	Hematite powder particle size: 74 µm	Tubular reduction furnace	reaction temperatures: 600-1050 oC gas flow: 3.0 Nl/min. reducing gas: H2	The reduction rate of pure hematite with hydrogen linearly increased with temperatures from 600 to 1000 oC, without a rate minimum in this temperature range. Above 1000 oC the reduction rate decreased due to sintering phenomena.
50.	Metolina et al. - Hydrogen-based direct reduction of industrial iron ore pellets: Statistically designed experiments and computational simulation	Industrially produced hematite pellets diameter- 10.5–16.5 mm	TGA device	gas flow: 500 ml/min. reaction temperatures: 600 - 900 oC reducing gas: H2	The results showed that the temperature and the size of the pellet considerably affect the process, with a strong interaction between them. During the reduction time, the porosity increases considerably, while the pellet volume remains practically constant between 600 and 1000°C. Above 1000°C, a considerable increase in pellet volume was observed, associated with the formation of cracks.

Databáza bola v roku 2023 doplnená o nové odborné publikácie z oblasti redukcie Fe rúd, peliet a syntetických práškov pomocou vodíka, ktoré boli publikované v rokoch 2022 – 2023.

Databáza aktuálne existuje v dvoch jazykových verziách (v slovenskom a v anglickom jazyku – preložené v roku 2023).

Materiálový výskum Fe peliet.

Spolupráca medzi FMMR TUKE a U. S. Steel Košice, s.r.o.

V priebehu roka 2023 sa vytvorilo partnerstvo medzi riešiteľským pracoviskom FMMR TUKE a metalurgickým podnikom U. S. Steel Košice, s.r.o. v rámci riešenia výskumnej úlohy:

„Návrh novej metodiky hodnotenia redukčného potenciálu VP peliet“

zodpovedný riešiteľ: doc. Ing. Róbert Findorák, PhD.

Preto sú v tejto ročnej správe uvedené aj tie výsledky materiálového výskumu VP peliet, ktoré súvisia s aktuálne riešeným APVV projektom (t.j. fyzikálno-chemické a metalurgické vlastnosti VP peliet, ktoré sa využijú na redukciiu vodíkom).

Vlastnosti VP peliet

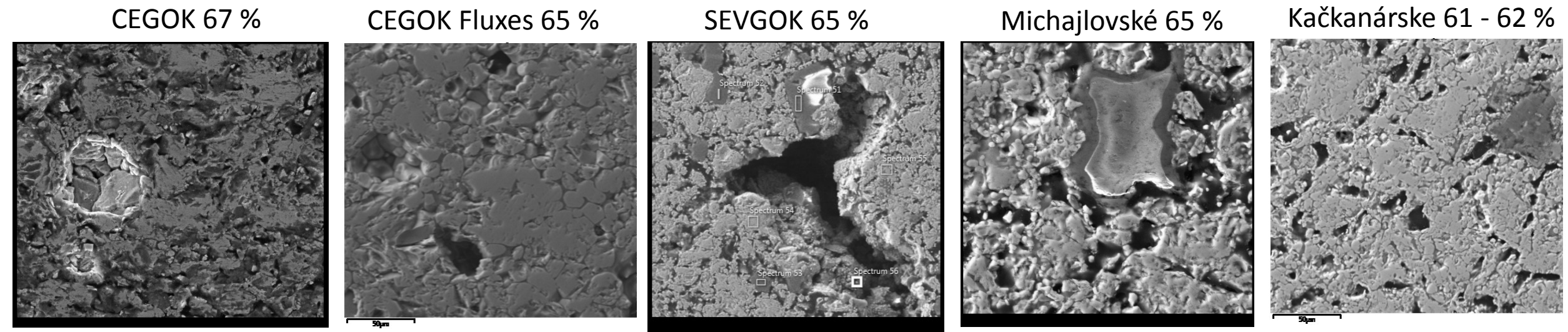
Pelety CEGOK 67% sú najkvalitnejšie. Obsahujú najvyšší obsah Fe_{CELK} (68.6 hm.%), najnižší obsah hlušínových zložiek, najnižší obsah síry a alkálií.

Pelety CEGOK 67% obsahujú železo viazané majoritne vo forme hematitu (Fe_2O_3), ktorý je z pohľadu redukcie vodíkom dobre redukovateľný.

Z pohľadu fyzikálnych vlastností, ktoré majú významný vplyv na priebeh redukcie vodíkom, radíme pórovitosť. Vyššia pórovitosť by mohla v prípade peliet zvýšiť kinetiku reakcie redukcie pomocou vodíka.

Vlastnosti		Fe pelety				
		CEGOK 67%	CEGOK Fluxes 65%	Michajlovské 65%	SEVGOK 65%	Kačkanárske 61–62 %
Chemické zloženie (hm.%)	Fe_{CELK}	68.6	65.4	66.1	65.2	61.8
	Mn_{CELK}	-	0.03	-	-	0.2
	SiO_2	2.6	2.7	5.0	5.2	2.7
	Al_2O_3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.8
	CaO	0.3	1.4	0.3	0.2	0.9
	MgO	-	1.21	-	0.8	1.4
	P	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	S	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
	K_2O	0.13	0.16	0.25	0.16	0.13
	Ti	0.07	0.09	0.1	0.1	1.35
Zásaditosť	B	0.12	0.99	0.06	0.19	0.85
Granulometrické zloženie (%)	<0.5 mm	0	0	0	0.33	0
	0.5-6.3 mm	0.3	0	0	0.33	0
	6.3-10 mm	8.38	0	6.73	33.24	0
	10-12 mm	50.43	23.98	48.20	49.77	1.88
	12-16 mm	38.79	70.91	43.07	14.31	72.79
	+16 mm	2.06	5.13	2	2.01	25.34
D_{STR} (mm)	-	12.04	13.49	12.24	10.56	14.96
Sypná merná hmotnosť (g.cm^{-3})	ρ_A	2253.2	2158.6	2080.4	2105.0	2079.6
Skutočná merná hmotnosť (g.cm^{-3})	ρ	4788.5	4750.5	4624.5	4606.7	4654.2
Pórovitosť (%)	-	15.06	26.09	18.63	20.99	28.58
Teplota tavenia ($^{\circ}\text{C}$)	-	> 1500	> 1500	1505	1499	> 1500

SEM EDX mikroštruktúrna analýza peliet

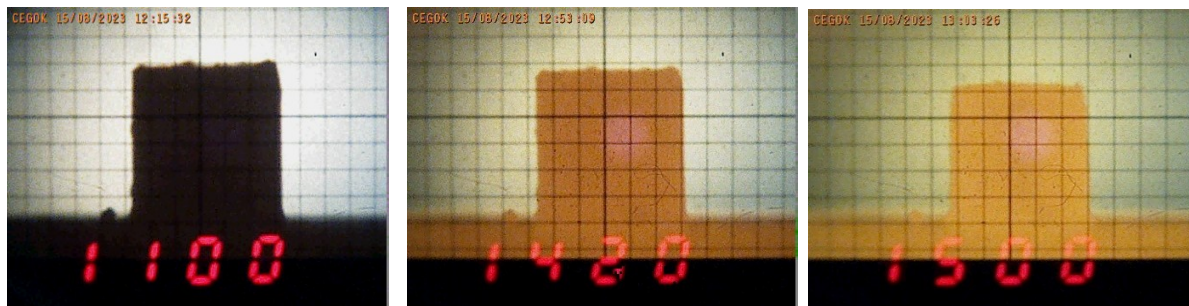


Prevládajúce mineralogické fázy na základe EDX analýzy

CEGOK 67 %	CEGOK Fluxes 65 %	SEVGOK 65 %	Michajlovské 65 %	Kačkanárske 61 – 62 %
Hematit	Hematit	Hematit	Hematit	Hematit + TiO ₂
Magnetit	Silikovápenaté ferity	Silikáty železa	Silikáty železa + komplexy	Sklovitá matrica na báze komplexov
Kremeň	Kremeň	Kremeň	Kremeň	Hlušínové minerály

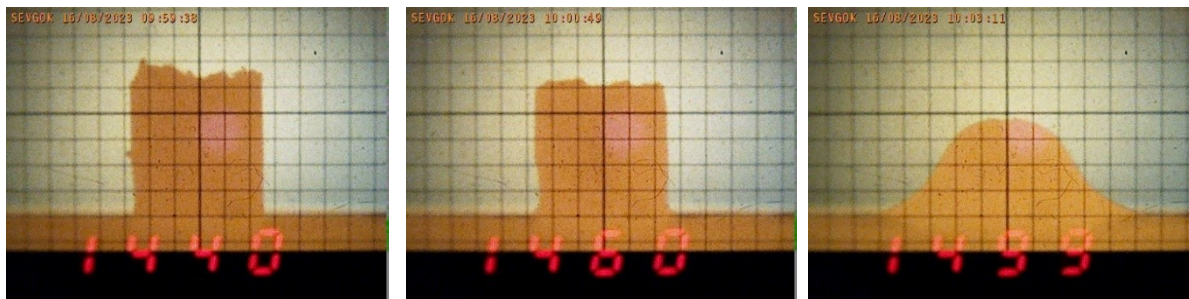
Pozorovanie na vysokoteplotnom mikroskope

CEGOK 67 %



➔ Sledovanie natavovania vzoriek peliet

SEVGOK 65 %



➔ Sledovanie objemových zmien pri zahrievaní a natavovaní vzoriek peliet

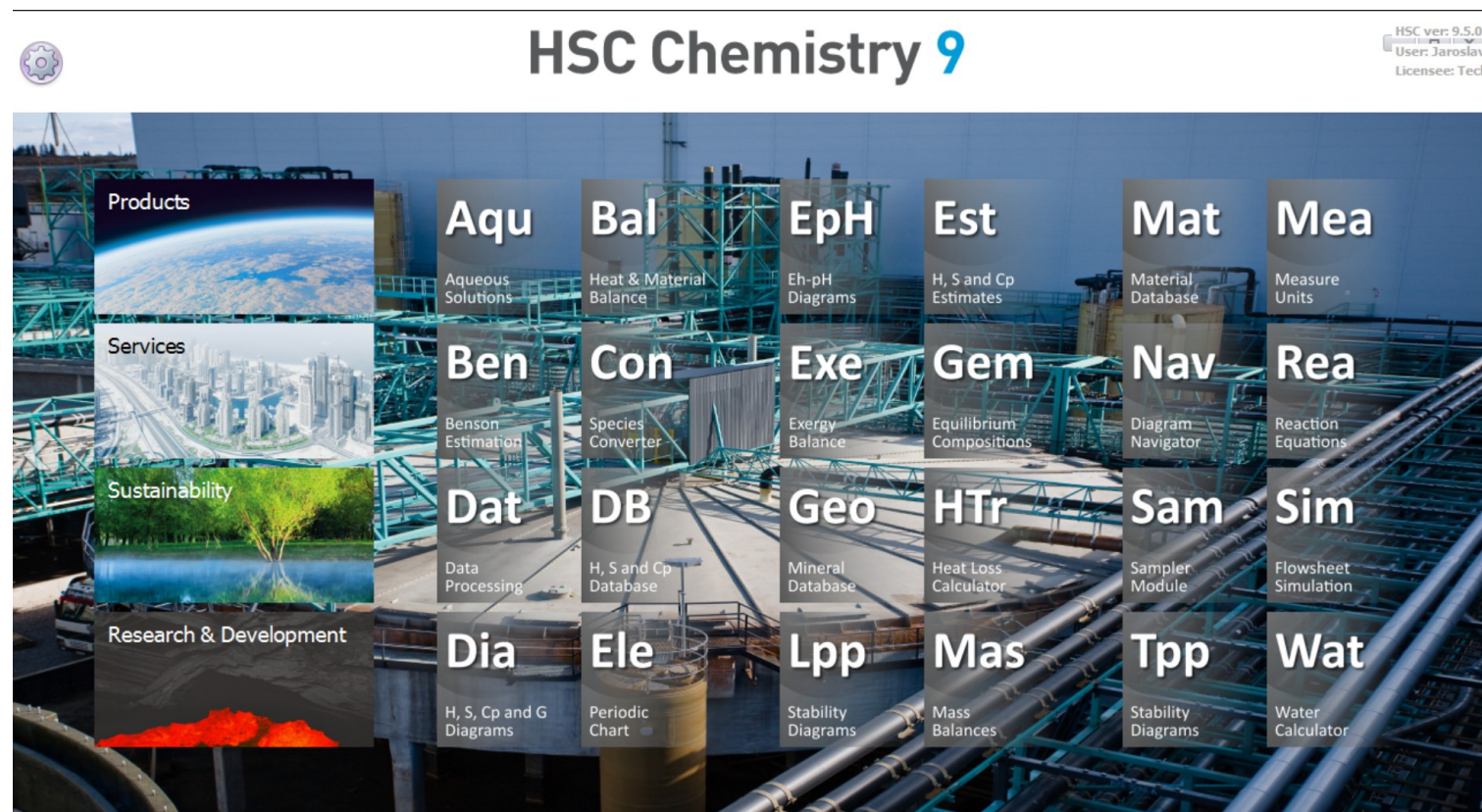
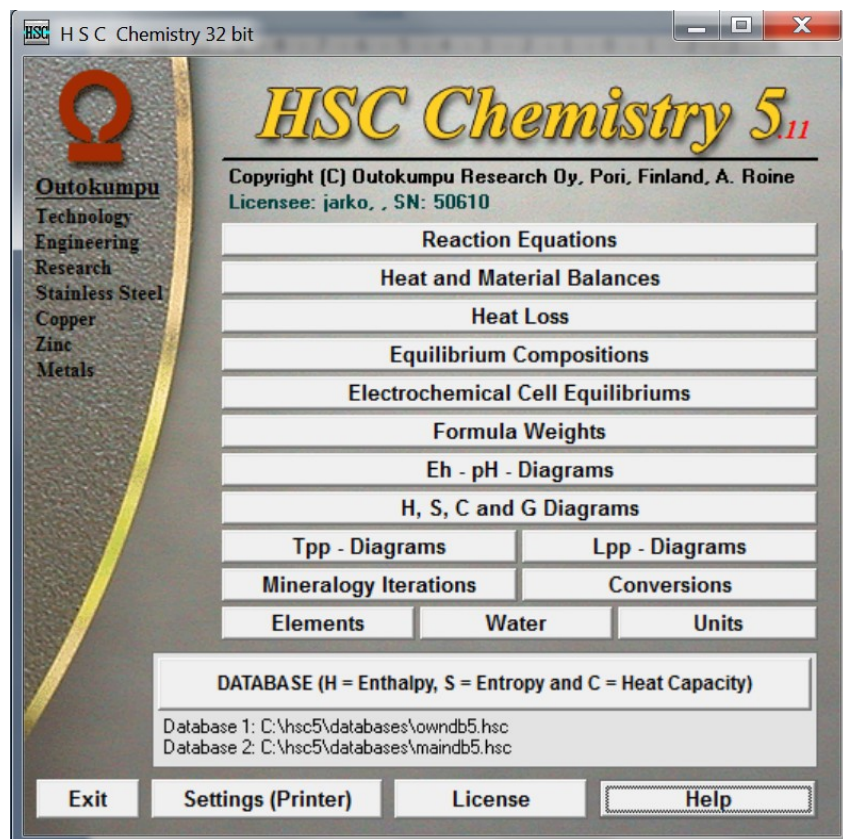
Označenie vzorky/teploty	CEGOK 67 %	CEGOK fluxes 65 %	Michajlovské 65 %	SEVGOK 65 %	Kačkanárske 61-62%
Teplota deformácie DT (°C)	1500	1480	1450	1440	1450
Teplota mäknutia ST (°C)	-	1495	1470	1460	1470
Teplota tavenia HT (°C)	-	-	1505	1499	-
Interval tavenia (°C)	-	-	1470-1505	1460-1499	-

Podmienky pri meraní:

- Teplota : 15 -1500 °C
- Atmosféra : vzduch
- Vzorka : mletá, lisový valček 3x3 mm
- Ohrev : 10 °C/min
- Metóda analýzy obrazu, norma DIN 51 730

Vytvorenie termodynamických modelov
pre redukciu oxidov železa a mangánu vodíkom.

Počítačové simulácie – termodynamické modelovanie

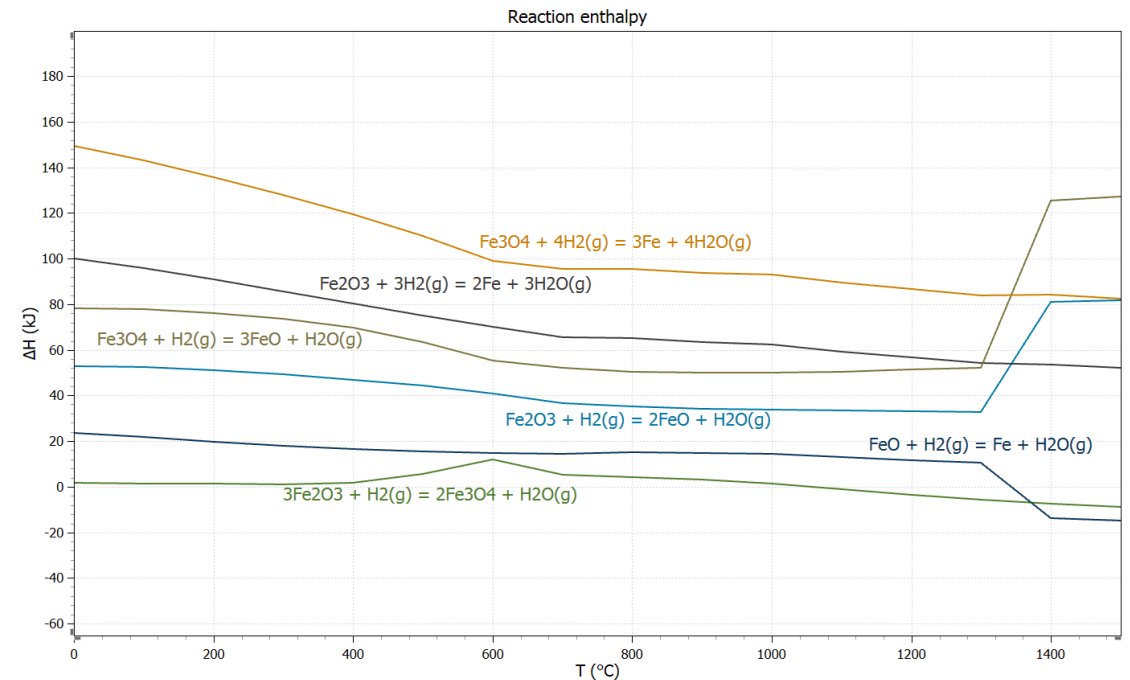
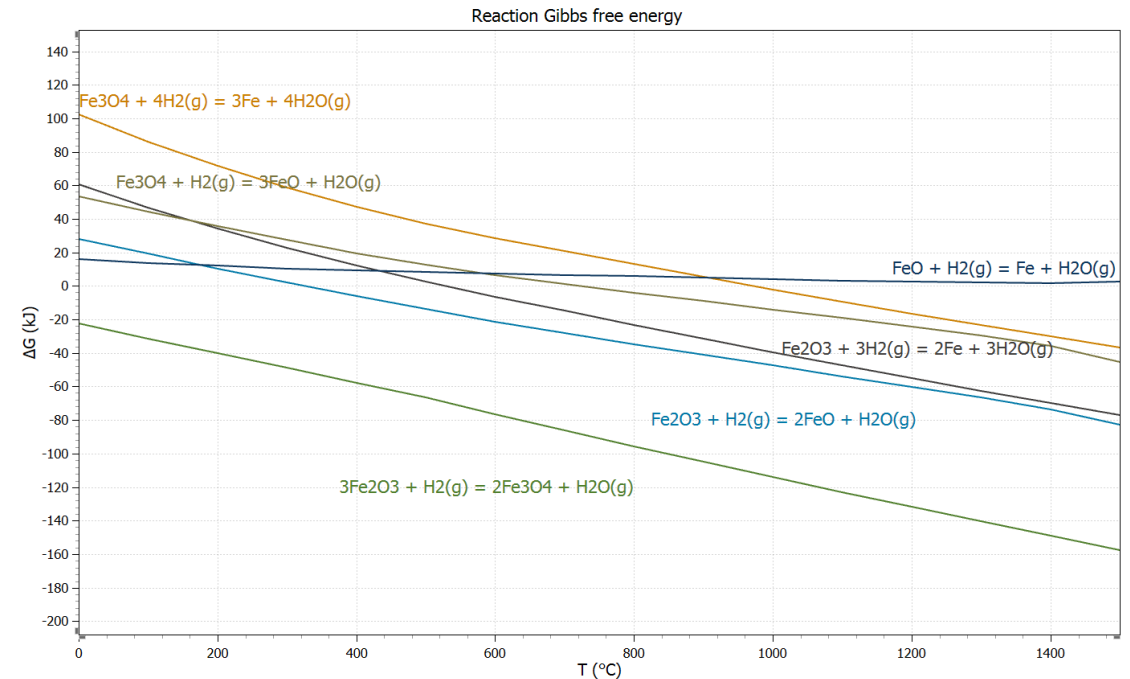


Predikcia podmienok redukcie, simulácia rovnováhy sústavy za definovaných podmienok, predikcia vplyvu teploty, koncentrácie a prietoku H_2 na výsledné zloženie redukovaných produktov.

Redukcia oxidov železa vodíkom

Redukcie hematitu (Fe_2O_3) na Fe_3O_4 , FeO a Fe pomocou vodíka sú v teplotnom intervale 0 – 1500°C schodné. Najschodnejšou reakciou je reakcia Fe_2O_3 na Fe_3O_4 , ktorá je schodná v celom skúmanom teplotnom intervale.

Všetky uvedené redukčné reakcie vykazujú majoritne endotermický efekt, na ich priebeh je potrebné dodávať teplo. Reakcia Fe_2O_3 na Fe_3O_4 vykazuje mierny exotermický efekt od teploty 1050°C. Taktiež reakcia FeO na Fe vykazuje exotermický efekt od teploty 1380°C.



Redukcia oxidov železa vodíkom

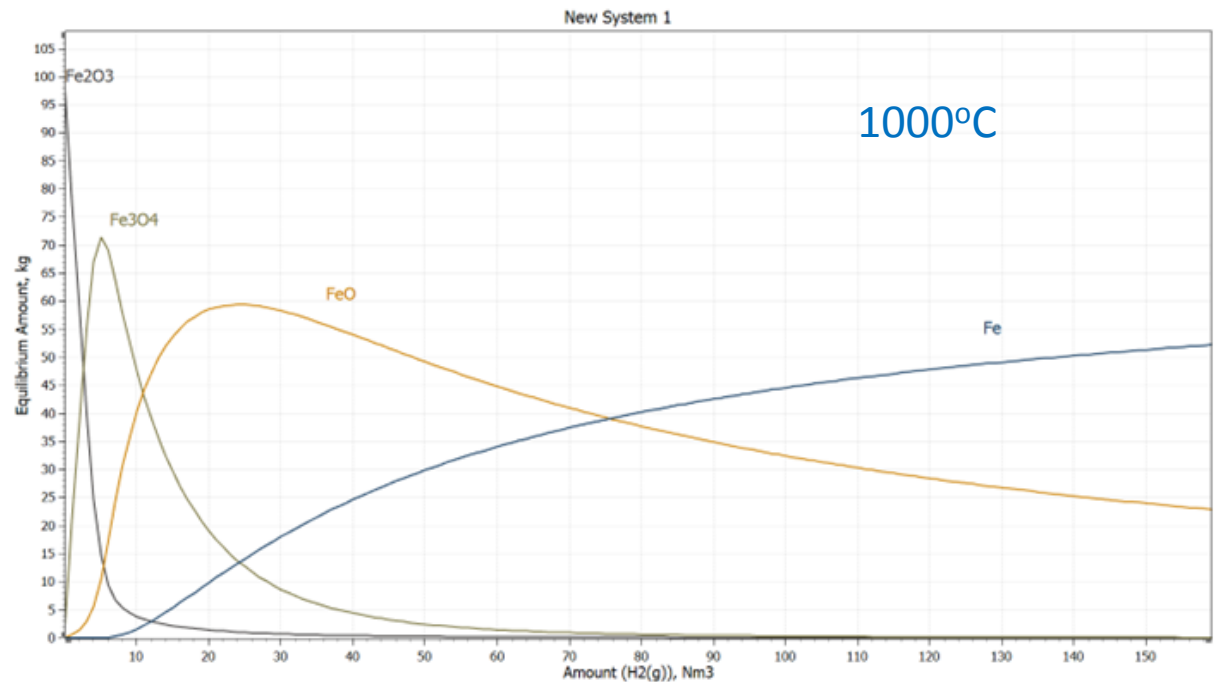
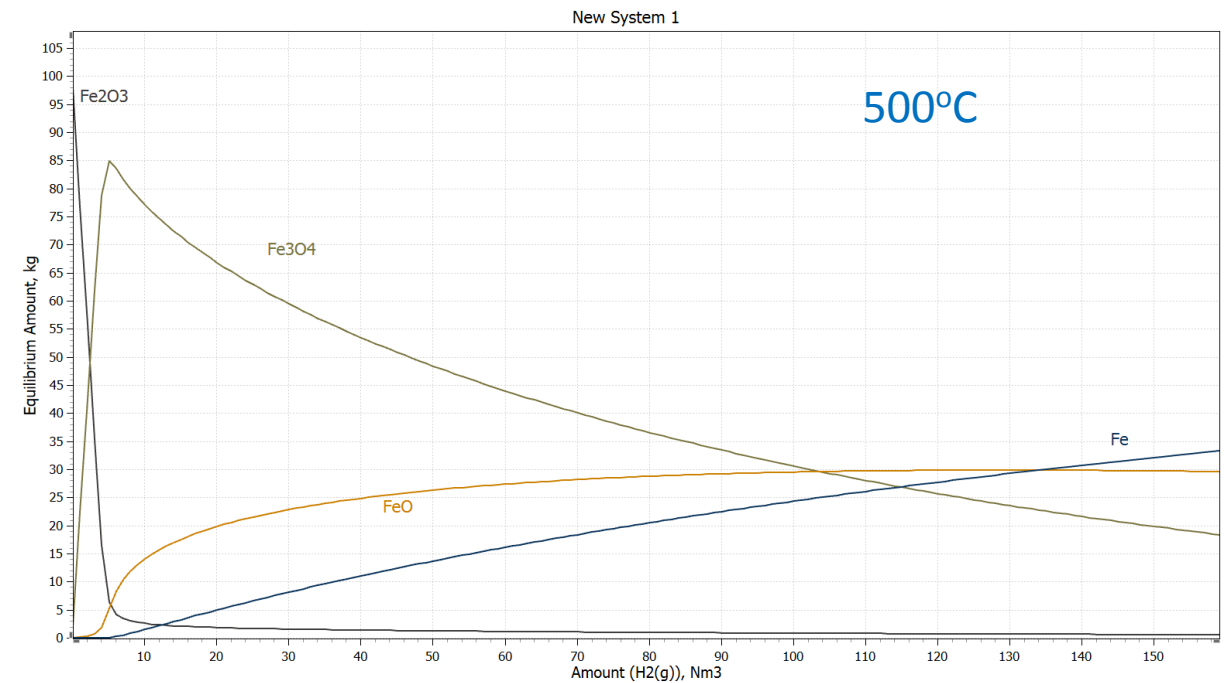
(prepočet na 100 kg Fe_2O_3)

Postupným zvyšovaním množstva vodíka na redukcii dochádza k redukcii hematitu postupne na magnetit, wüstit až na kovové železo.

Pri teplote 500°C nedochádza k úplnej redukcii Fe_3O_4 ani pri množstve 160 m^3 vodíka.

Pri teplote $1\,000^\circ\text{C}$ a množstve vodíka 160 m^3 dochádza k úplnej redukcii Fe_3O_4 na FeO a kovové Fe .

Teplota má zásadný vplyv na redukcii oxidov železa vodíkom.



Redukcia oxidov mangánu vodíkom

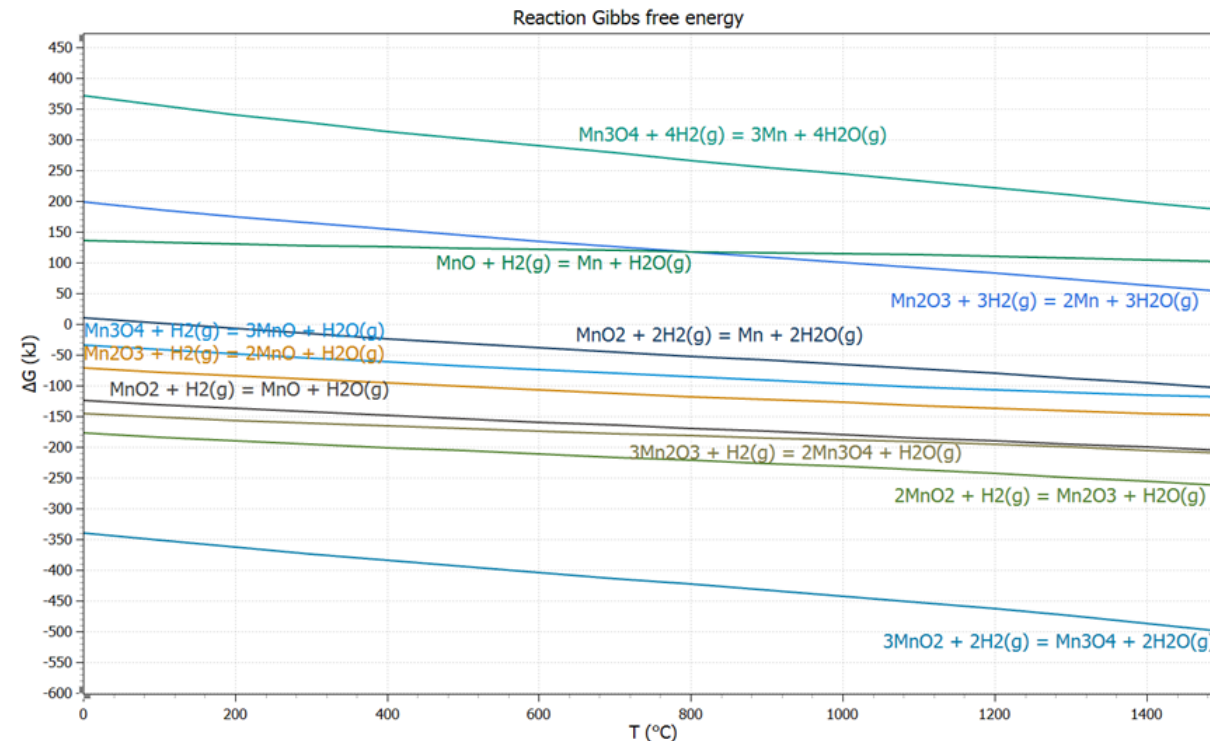
V danom teplotnom intervale 0 - 1500°C sú schodné reakcie redukcie vyšších oxidov Mn na nižšie oxidy. Najschodnejšou je reakcia MnO_2 na Mn_3O_4 .

Reakčný mechanizmus pri redukcii oxidov mangánu vodíkom je nasledovný:



Tieto redukčné reakcie sú schodné v celom sledovanom teplotnom intervale.

Neprebiehajú reakcie redukcie oxidov Mn na kovový Mn.



Redukcia oxidov mangánu vodíkom

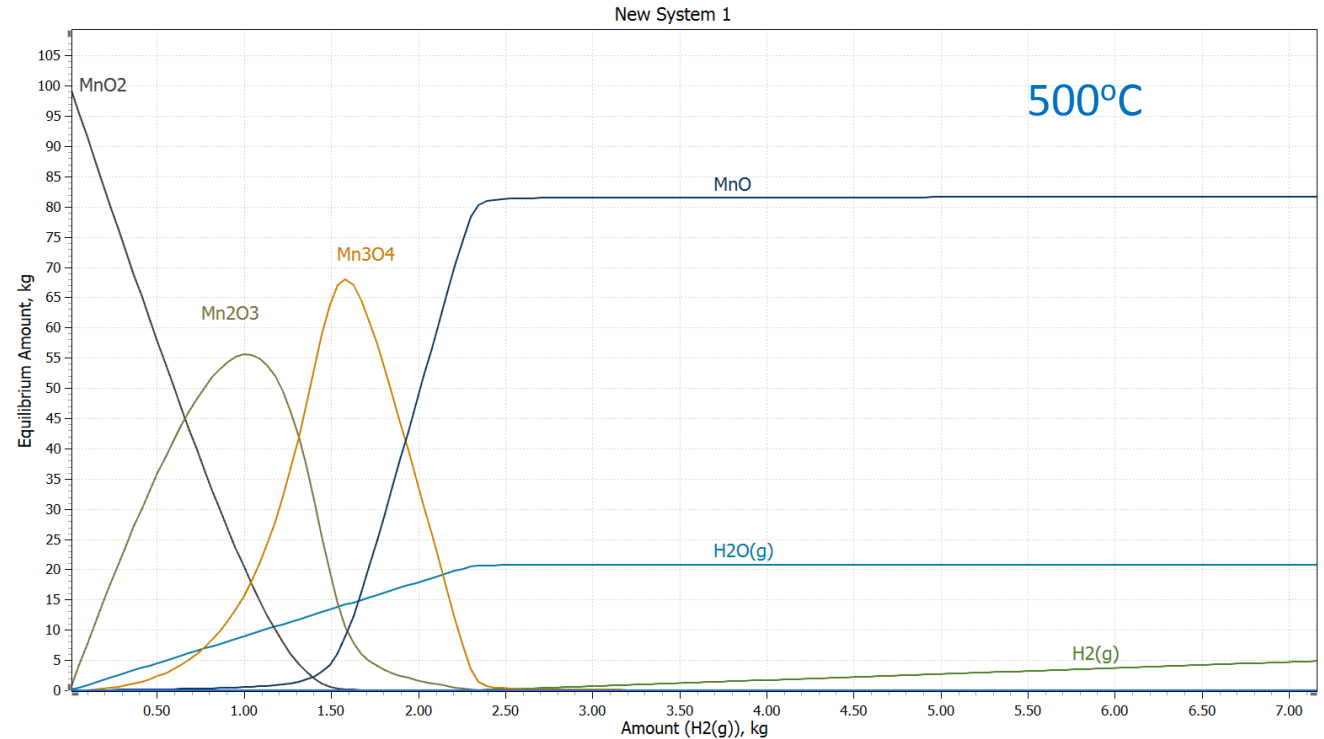
(prepočet na 100 kg MnO_2)

Vplyv množstva vodíka na redukcii pyroluzitu (MnO_2) je výrazný.

Z pohľadu množstva vodíka, je potrebných 2,3 kg vodíka na kompletnú redukcii 100 kg MnO_2 na MnO .

Redukcia prebieha v celom rozsahu z MnO_2 na MnO pri rovnakom množstve vodíka aj pri vyšších teplotách.

Na redukcii oxidov mangánu budú potrebné nižšie teploty ako v prípade redukcii oxidov železa.



Návrh experimentálnych metodík a realizácia
laboratórnych experimentov.

Redukcia Fe rúd pomocou tuhých uhlíkatých redukovadiel

Vychádzajúc z doterajšieho rozboru teoretických poznatkov a štúdií v rámci aplikácie vodíka ako redukčného činidla a alternatívnej náhrady za klasické redukovadlá na báze uhlíka, boli realizované prvotné experimentálne práce.

Prvé experimenty vysokoteplotnej redukcie boli uskutočnené na známych komoditách, ktoré boli súčasťou predošlej etapy projektu APVV (rok 2022) v rámci materiálového výskumu. Konkrétne sa jednalo o dve ukrajinské aglorudy (Krivbas, Rudomain) a brazílsku rudu Carajas.

Ako redukčné činidlo sa z hľadiska porovnávania použilo tuhé redukovadlo na báze uhlíka (drevné uhlie). Použitie uhlíkatých redukovadiel na prvé experimenty bolo dôležité z hľadiska vytvorenia referenčného rámca, aby bolo možné porovnať a vyhodnotiť redukciu vodíkom nielen z hľadiska technologických, ale aj ekologických parametrov.

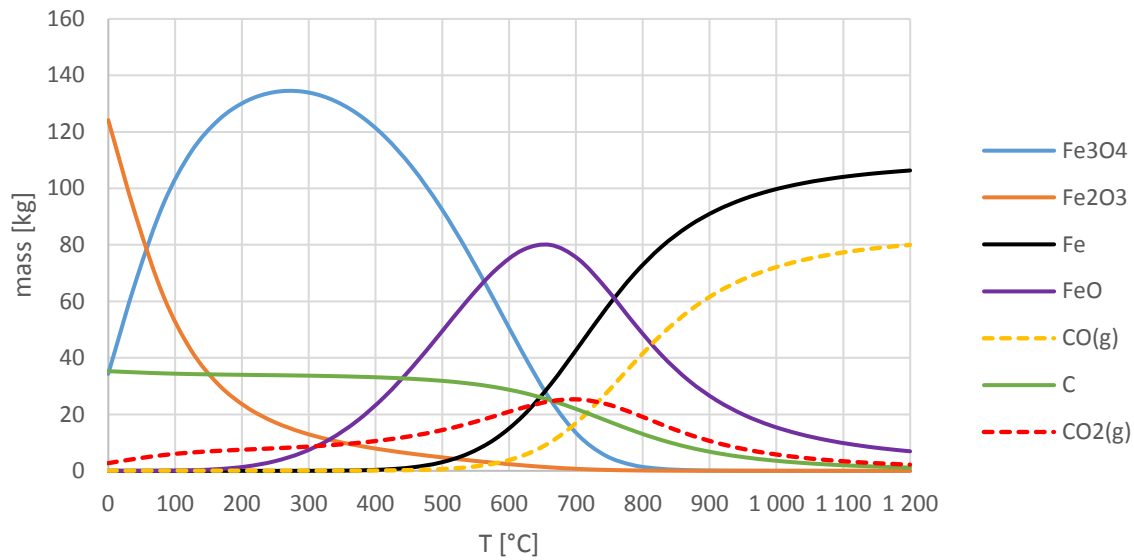
Materiálový výskum Fe rúd

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	+	+	+

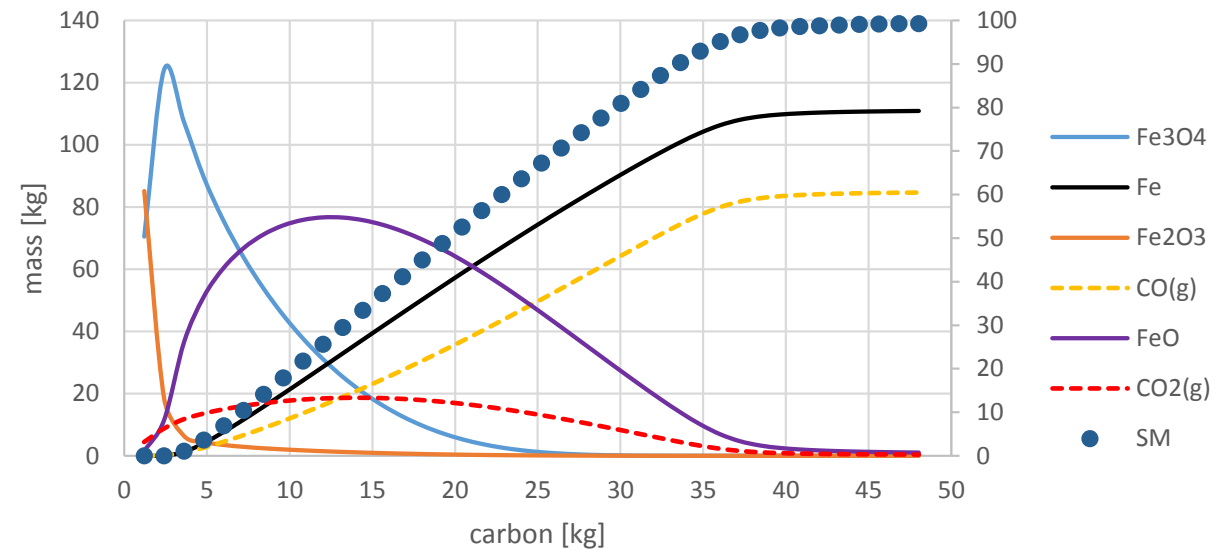
Železná agloruda				
		Krivbas (Ukrajina)	Rudomain (Ukrajina)	Carajas (Brazília)
Chemické zloženie (hm.%)	Fe _{CELK}	62.25	58.20	65.23
	Mn _{CELK}	0.07	0.04	0.57
	SiO ₂	7.80	13.40	2.21
	Al ₂ O ₃	1.33	1.08	1.05
	CaO	0.28	0.13	0.10
	MgO	0.60	0.24	0.10
	P	0.03	0.06	0.05
	S	0.03	0.01	0.01
	Na ₂ O	0.180	0.150	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

Termodynamické modelovanie karbotermickej redukcie Fe rudy.

Vplyv T na redukcii 1mol Fe₂O₃ pri 3mol C

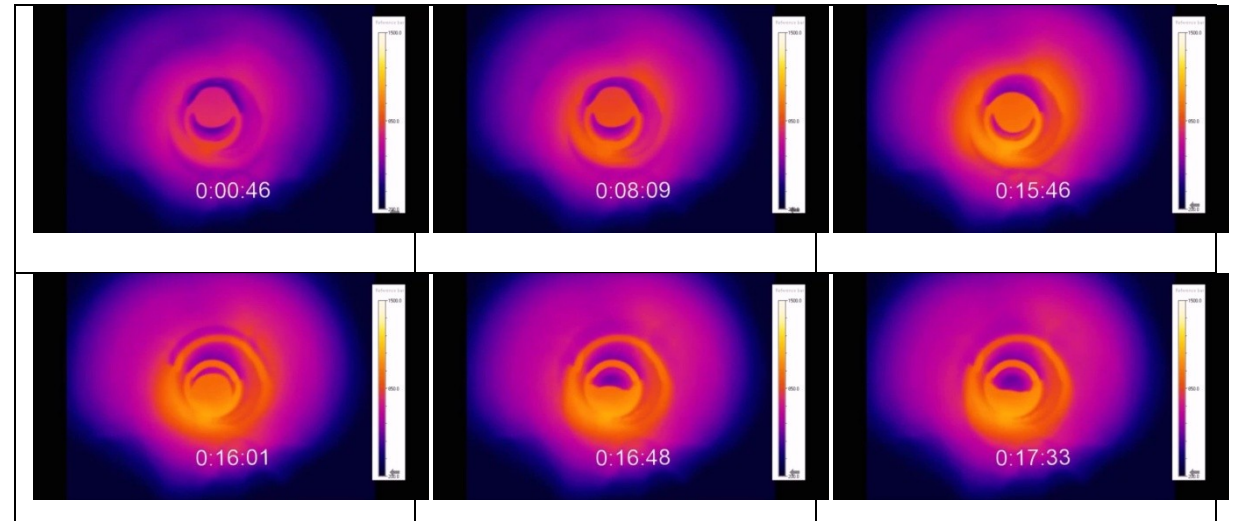
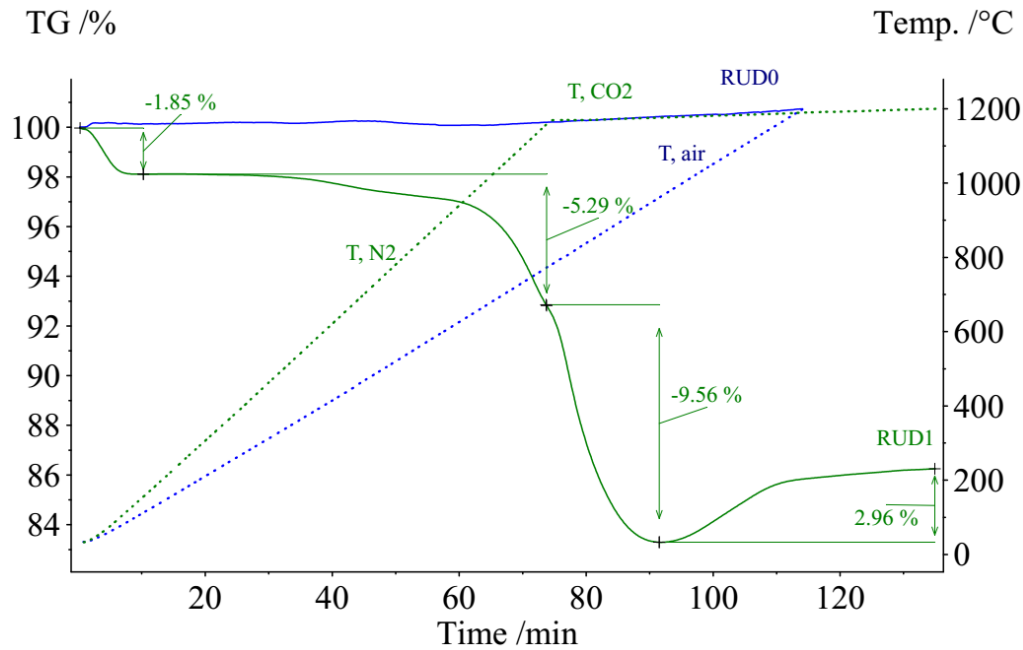


Vplyv C na redukcii a metalizácii Fe₂O₃ pri 1200°C



Vplyv teploty na priebeh redukcie hematitu naznačuje nutnosť použitia vyššieho množstva redukčného činidla (cca 35 kg C na 1 mol Fe₂O₃, alebo cca **22.5 kg C na 100 kg Rudomain**) pre dosiahnutie vysokého stupňa metalizácie.

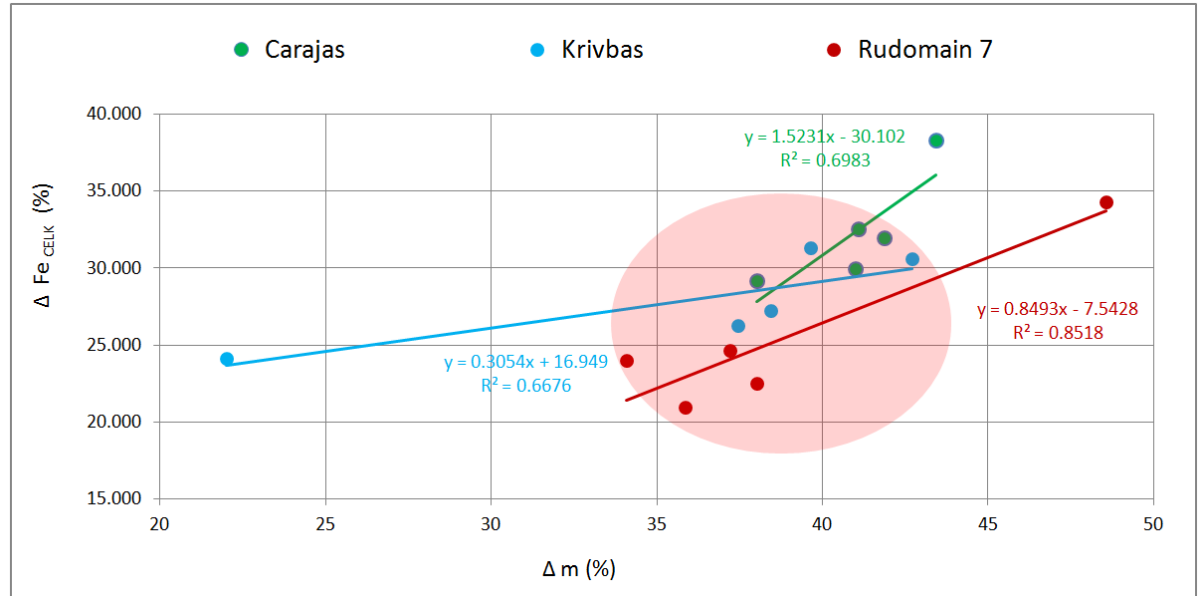
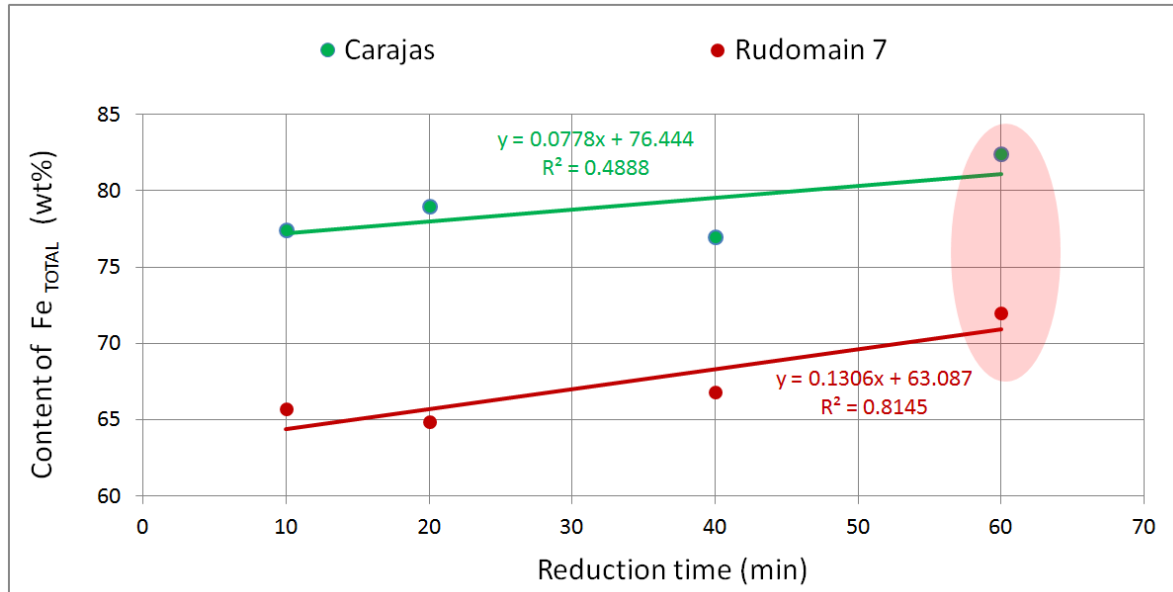
Vysokoteplotná stabilita zbalkov.



Záznam TG kriviek jednotlivých vzoriek za uvedených podmienok potvrdil termickú stabilitu rudy Rudomain bez hmotnostných zmien do 1200°C. Zmeny hmotnosti v intervale 800 – 1000°C súvisia s tvorbou CO a redukciou rudy.

Zo záznamu termovízneho merania je možné vidieť reálny priebeh procesu mäknutia a tavenia vzorky pri teplote cca 1200°C.

Vysokoteplotná redukcia Fe rúd – Marshova pec (1200 °C).

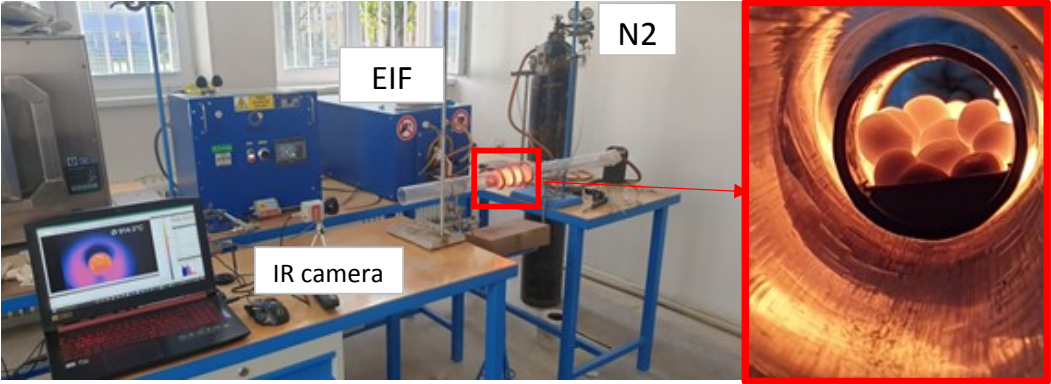
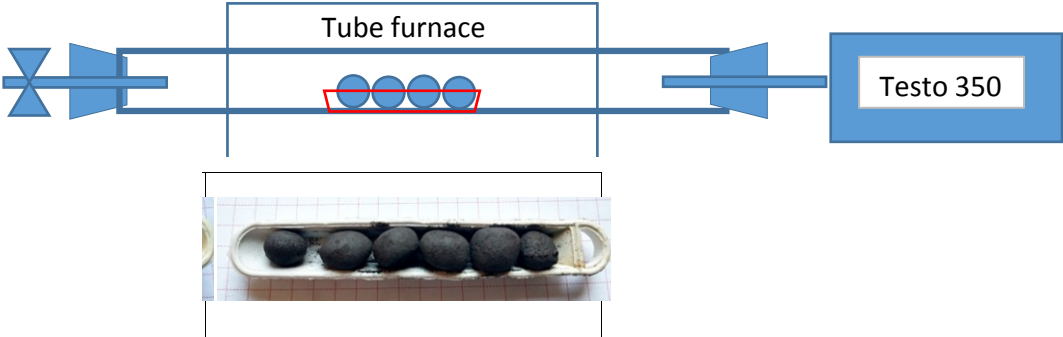


V priebehu experimentov v odporovej peci bola sledovaná súvislosť medzi zmenou hmotnosti a zmenou Fe_{CELK} vo vzorkách metalizovaných peliet.

Z výsledkov stanovenia vplyvu času redukcie na obsah Fe_{CELK} a ΔFe_{CELK} vo vzorkách metalizovaných peliet bola zistená lineárna závislosť pre vzorky Carajas a Rudomain.

Pri metalizácii bola zistená aj pomerne vysoká korelácia medzi zmenou hmotnosti a zmenou Fe_{CELK} vo vzorkách metalizovaných peliet.

Vysokoteplotná redukcia – porovnanie na rude Rudomain.



Vzorka	Stupeň redukcie R_d [%]	Chemické zloženie [hm.%]							Foto	Metodika redukcie
		Fe _{CELK}	SiO ₂	Al ₂ O ₃	C	N	S	P		
ruda Rudomain	-	58.90	13.80	1.12	-	-	0.01	0.02		-
DRI 1	95.6	78.08	19.05	1.70	0.68	0.33	0.02	0.02		Marshova pec (t = 1150°C, τ = 150 min.)
DRI 3	79.3	72.04	17.21	2.31	-	-	0.05	0.03		Elektrická indukčná pec (t = 1040°C, τ = 90 min.)

Najvyšší obsah Fe_{CELK} na úrovni 78.08 % (stupeň redukcie 95.6 %) bol dosiahnutý v Marshovej peci.
Obsah Fe_{CELK} pri experimentoch v EIP bol na úrovni 72.04 % (stupeň redukcie 79.3 %).

Zbalky vnútri ocelevej trubice, ktorá bola umiestnená v kremennej retorte, sa redukovali nerovnomerne aj z dôvodu statickej vrstvy, v ktorej boli umiestnené. Statická vrstva nedovoľuje jej obmývanie inertom rovnomerne ako aj odvádzanie odstráneného kyslíka vo forme reakčnej splodiny CO.

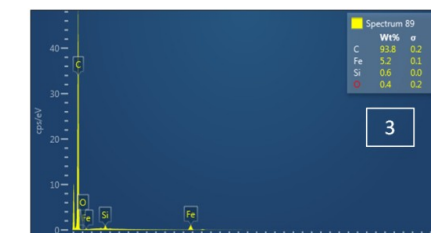
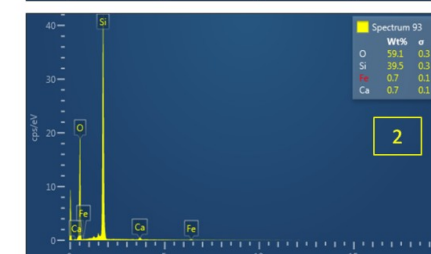
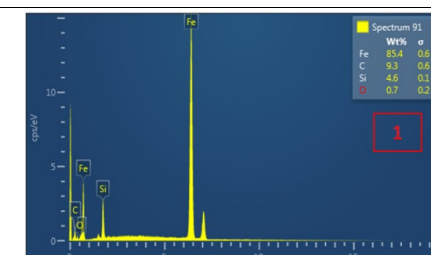
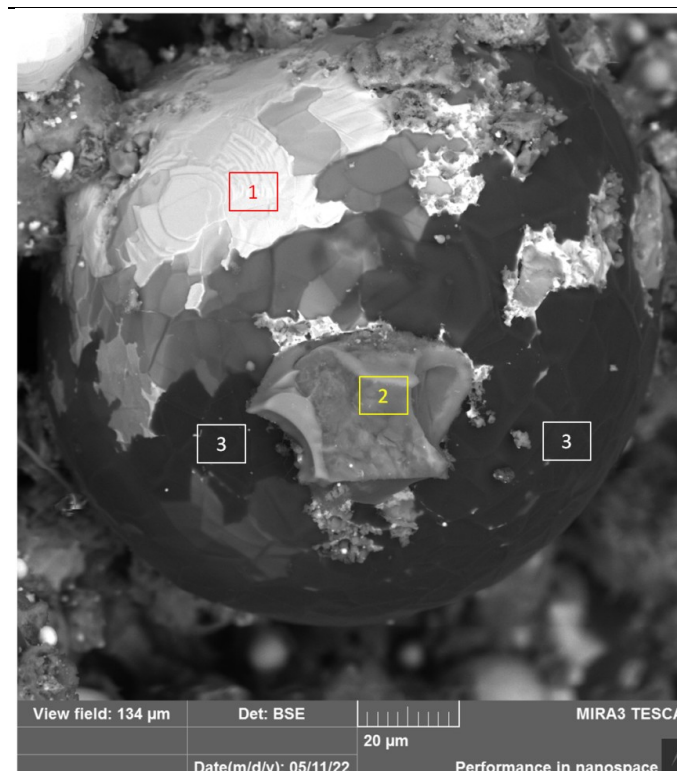
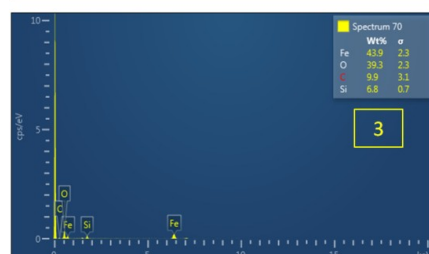
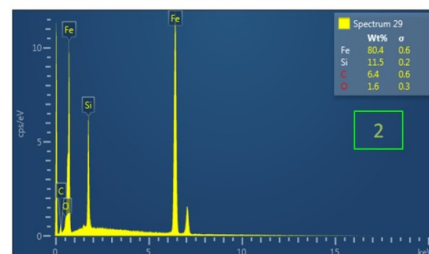
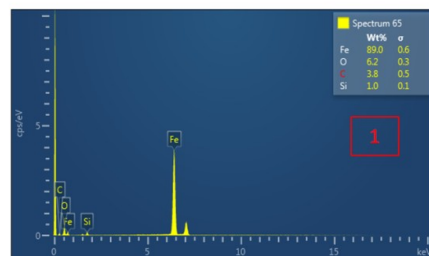
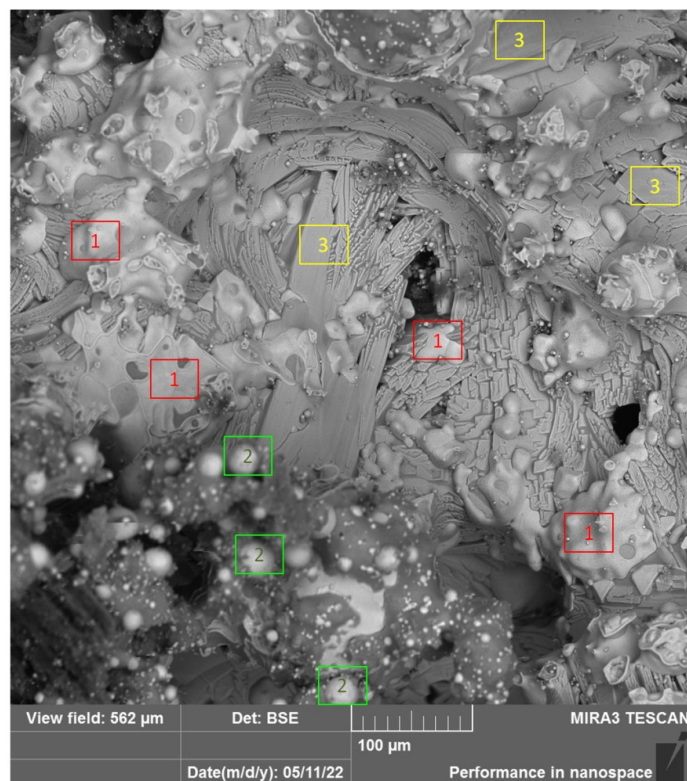
Mikroštruktúra metalizovaných produktov na báze Fe rudy Rudomain.



DRI 1

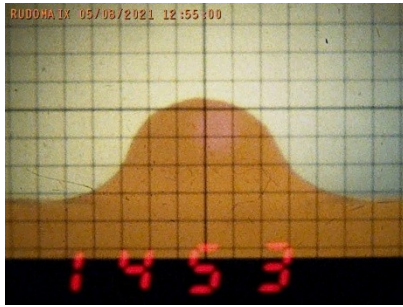
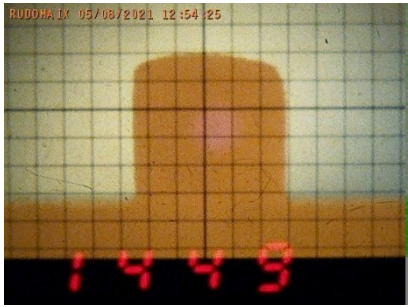


DRI 3



V mikroštruktúre DRI peliet vyrobených v Marshovej peci (vzorka DRI 1) je vidieť výrazne viac vyredukovaných zŕn ako v DRI peletách vyrobených v elektrickej indukčnej peci (vzorka DRI 3). Majoritné časti vzorky DRI 1 boli tvorené súvislými vyredukovanými oblasťami kovového železa, nízkouhlíkového karbidu železa ($\text{Fe}_2\text{C}_{0.05}$) a ferosilícia s nízkym obsahom kremíka (Fe_3Si).

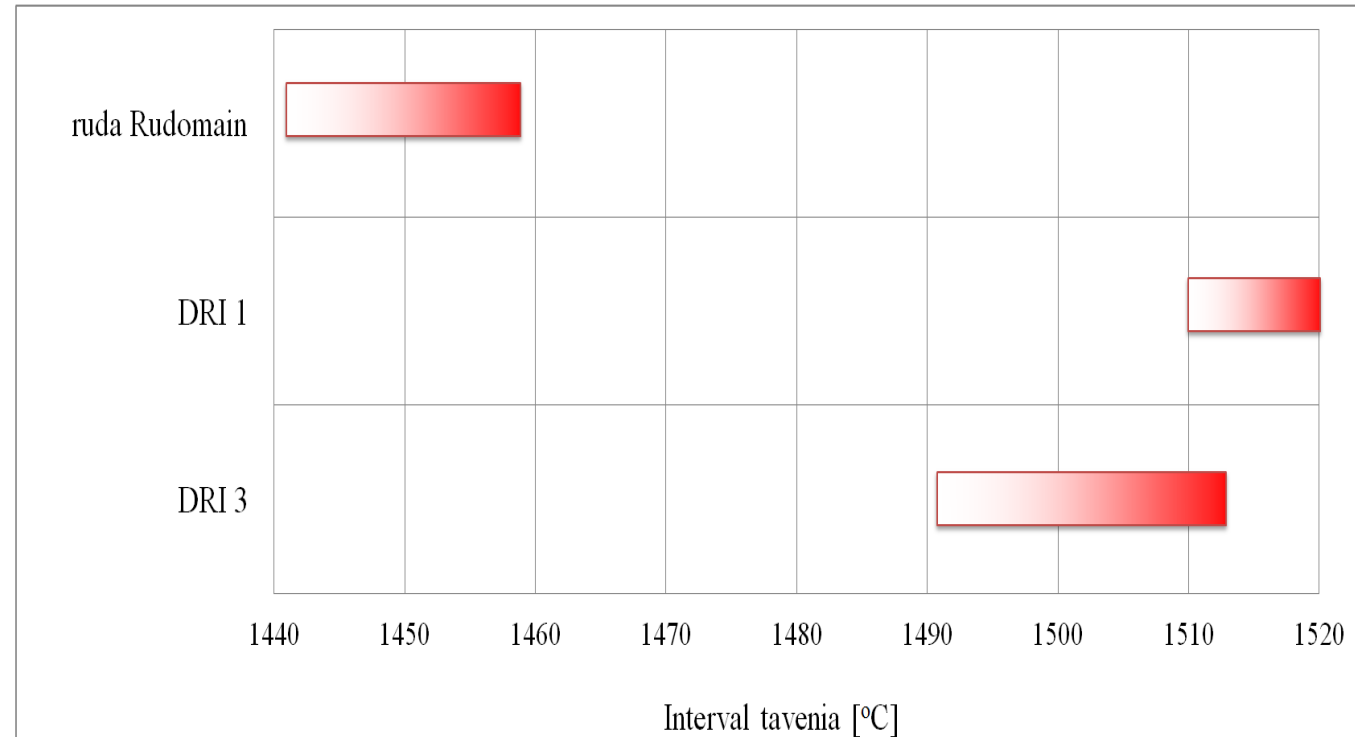
Vysokoteplotné pozorovanie.



ruda

DRI 1

DRI 3

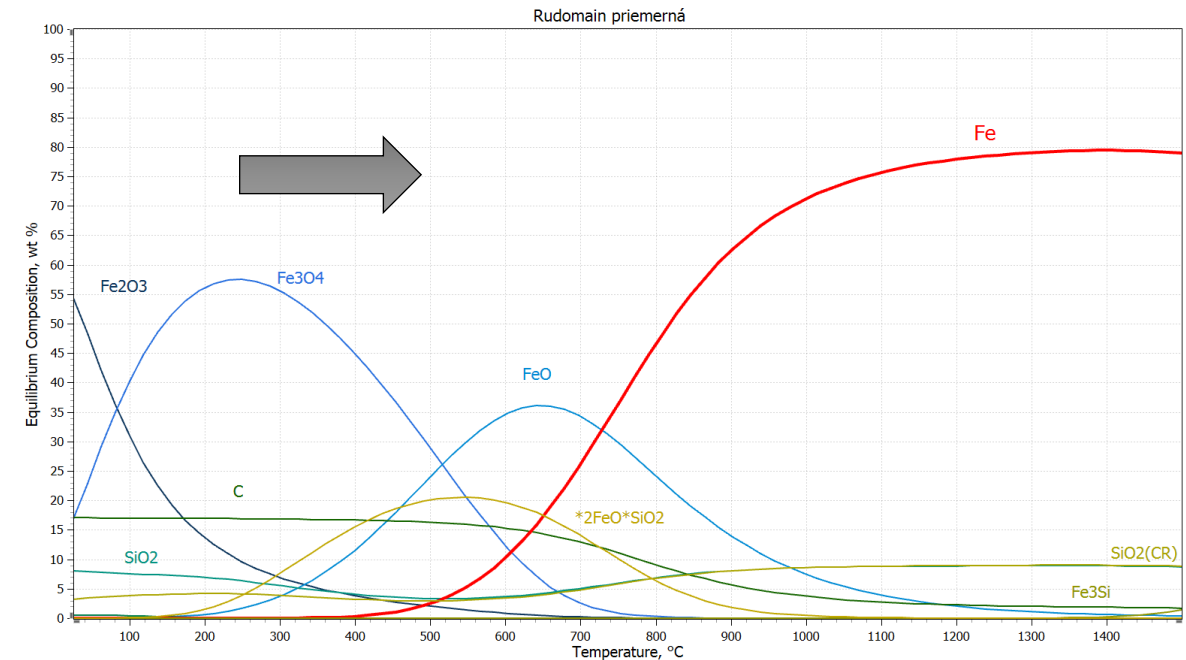


Metalizované produkty DRI obsahujú majoritne kovové Fe a vysokoteplotnú formu kremeňa (cristobalit), ktoré majú teploty tavenia nad 1500 °C. Menej redukovaná vzorka DRI 3 sa roztavila v teplotnom intervale 1492 - 1513 °C, čo potvrdzuje, že sa vo vzorke nachádzali aj nedoredukované oxidy Fe.

Korelácia laboratórneho experimentu so simuláciou.



Parameter	Jednotka SI	Metalizovaná peleta DRI 1 (experiment)	Metalizovaná peleta DRI 1 (HSC simulácia)
Fe _{CELK}	[hm.%]	78.08	78.00
SiO ₂	[hm.%]	19.05	18.00
C	[hm.%]	0.68	2.00
ostatné	[hm.%]	2.19	2.00
Stupeň redukcie R _d	[%]	95.6	97.1



Výsledky laboratórnych experimentov úzko korelujú s termodynamickou simuláciou v programe HSC Chemistry.

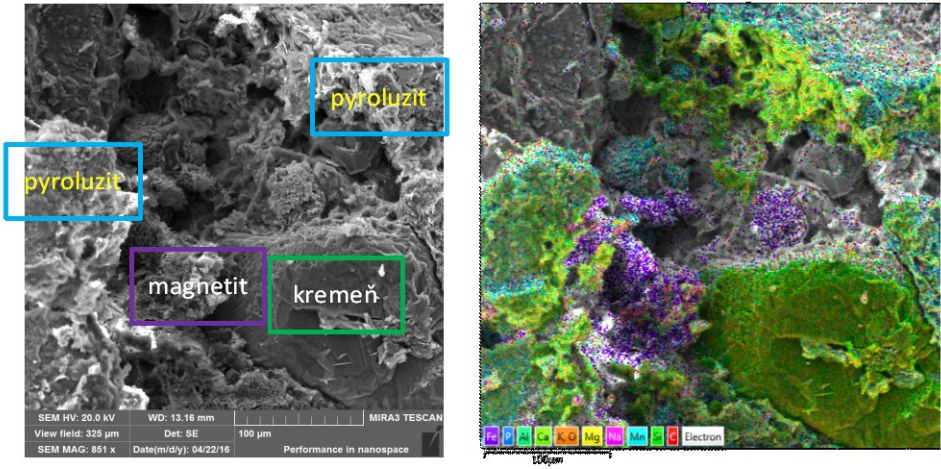
Redukcia Mn rúd pomocou uhlíkatých redukovadiel

Vychádzajúc z doterajšieho rozboru teoretických poznatkov a štúdií v rámci aplikácie vodíka ako redukčného činidla a alternatívnej náhrady za klasické redukovadlá na báze uhlíka, boli realizované prvotné experimentálne práce.

Prvé experimenty vysokoteplotnej redukcie boli uskutočnené na známych komoditách, ktoré boli súčasťou predošlej etapy projektu APVV (rok 2022) v rámci materiálového výskumu. Konkrétne sa jednalo o štyri mangánové rudy (Burkina Faso, Gabun, Ghana a JAR), ktoré patria medzi najlepšie na svete.

Ako redukčné činidlo sa z hľadiska porovnávania použilo tuhé redukovadlo na báze uhlíka (drevné uhlie). Použitie uhlíkatých redukovadiel na prvé experimenty bolo dôležité z hľadiska vytvorenia referenčného rámca, aby bolo možné porovnať a vyhodnotiť redukciu vodíkom nielen z hľadiska technologických, ale aj ekologických parametrov:

Materiálový výskum Mn rúd

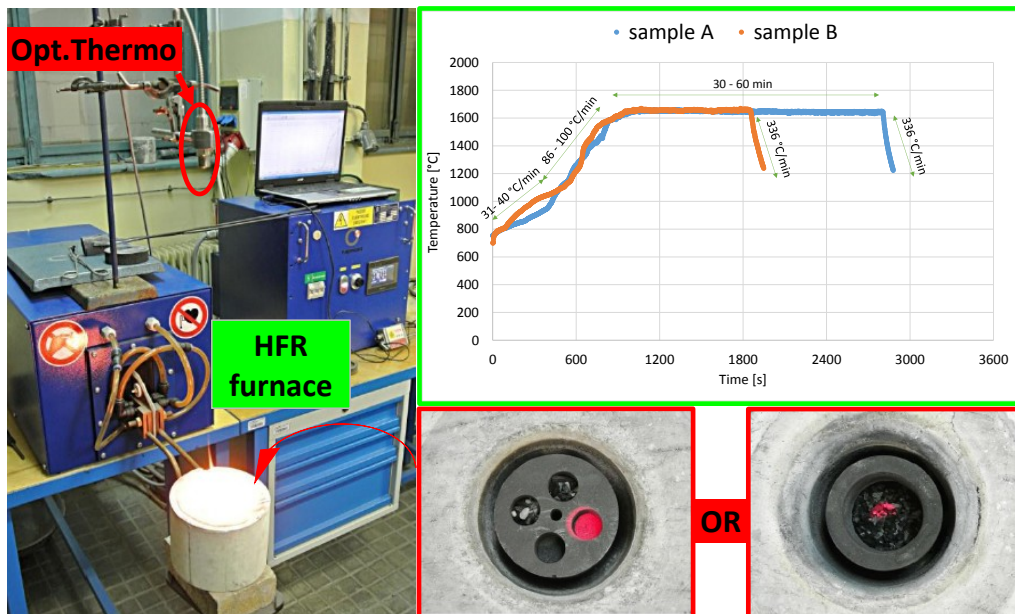


Mn ruda Gabun

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

Vysokoteplotná redukcia Mn rudy Gabun

Vzorka	Chemické zloženie [hm.%]					Foto	Teplota redukcie [°C]
	Mn	Fe	Si	C	P		
Gabun (kov)	96.15	2.01	0.54	1.2	0.02		1600
Gabun (kov)	93.14	3.38	1.22	1.6	0.05		1500



Mn ruda Gabun je z analyzovaných Mn rúd 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. To sa prejavilo aj pri referenčnej vzorke, ktorá bola vyredukovaná pomocou uhlíkatého redukovača a po vysokoteplotnej redukcii pri teplote 1600°C bol dosiahnutý obsah Mn na úrovni 96 %.

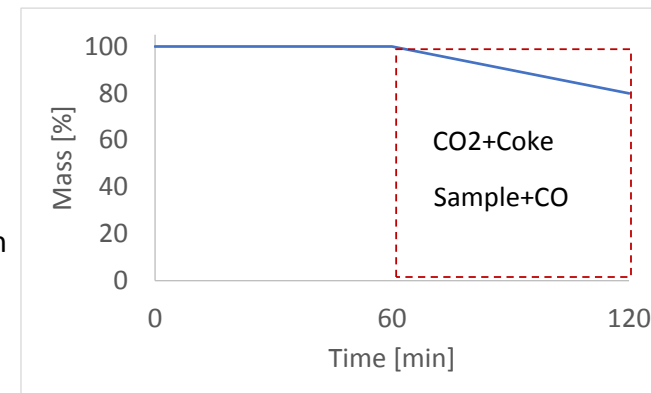
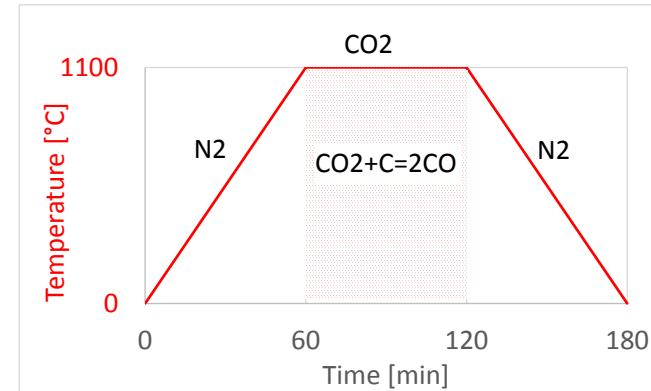
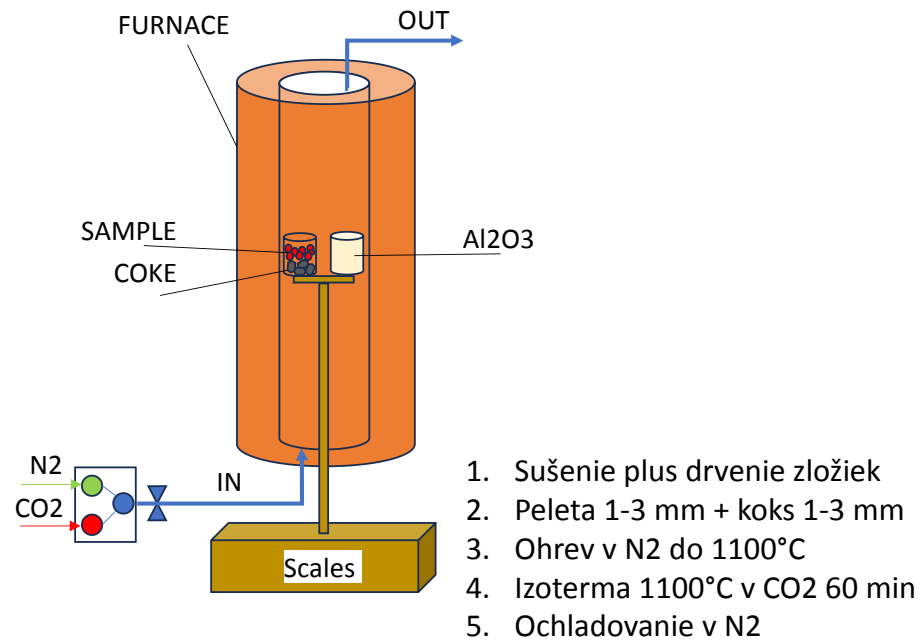
Redukcia Fe peliet pomocou plynných uhlíkatých redukovadiel

V rámci projektu boli taktiež realizované testy komerčných VP peliet metodikami TGA a Marshovej pece. Rozdiel oproti predošlým experimentom na báze Fe rúd bol v tom, že sa nejednalo o vsádzky s vnútorným redukovadlom. Cieľom bolo priblížiť sa vysokoteplotnej redukcii vodíkom tak, aby redukcia prebiehala plynným redukovadlom. Pre získanie referenčného rámca sa použila atmosféra CO.

Použitie atmosféry CO na prvé experimenty bolo dôležité z hľadiska vytvorenia referenčného rámca, aby bolo možné porovnať a vyhodnotiť redukciiu vodíkom nielen z hľadiska technologických, ale aj ekologických parametrov.

Redukcia Fe peliet v atmosfére generovaného CO

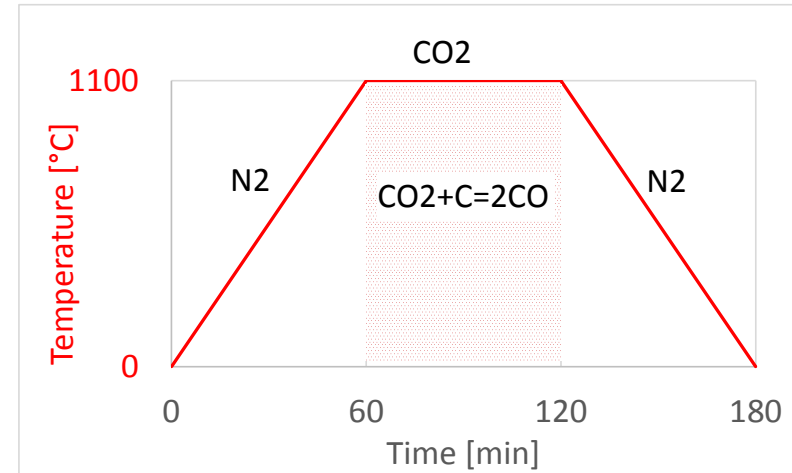
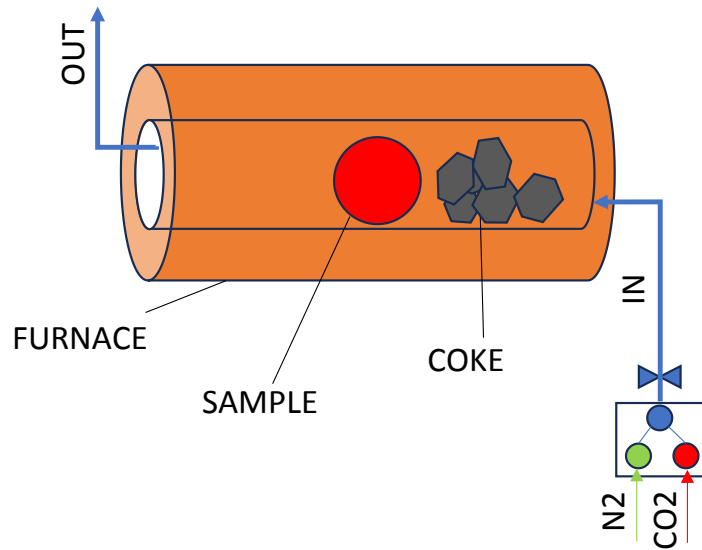
Redukcia v podmienkach TGA analýzy



V prípade TGA metodiky boli vzorky peliet uložené na redukčné lôžko koksu a po dosiahnutí požadovanej teploty redukcie v inertnej atmosfére N₂ bol privádzaný do reakčnej sústavy CO₂ pre zabezpečenie tvorby redukčného plynu CO (Boudoardová reakcia). Po stanovenej dobe interakcie CO s peletou bola zavedená fáza riadeného ochladzovania v N₂.

Redukcia Fe peliet v atmosfére generovaného CO

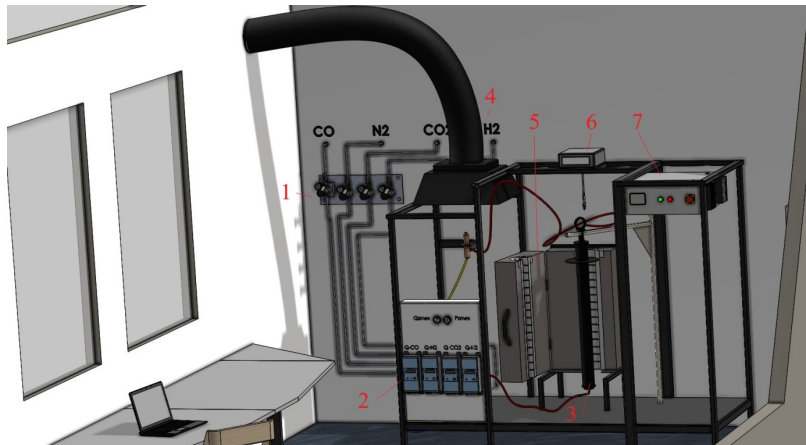
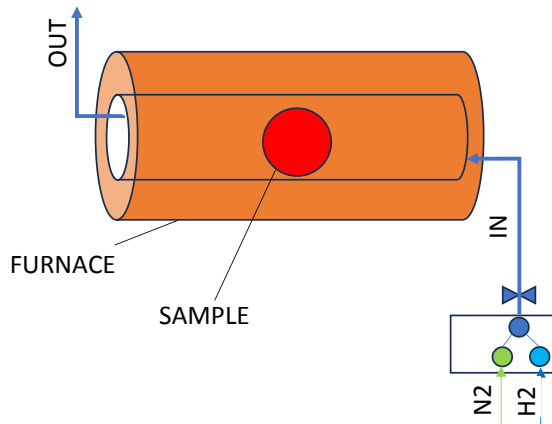
Redukcia v podmienkach Marshovej pece



1. Sušenie peliet
2. Peleta 1ks + koks 5-10 mm
3. Ohrev v N2 do 1100°C
4. Izoterma 1100°C v CO2 60 min
5. Ochladovanie v N2

V prípade testovania peliet v Marshovej peci sa jednalo o podobný princíp avšak aplikovaný na celej neporušenej pelete. Nevýhodou bol deficit záznamu zmeny hmotnosti. Výhodou však je zachovanie štruktúry pôvodnej pelety a možnosť analýzy a porovnávania optického vzhľadu, štruktúry a priebehu redukcie smerom do objemu pelety.

Redukcia Fe peliet v atmosfére H₂



Skúmaný materiál	Fe rudy a pelety		Mn rudy	
Použité zariadenie	Marshova pec	Laboratórne zariadenie (redukčná retorta)	Marshova pec	Laboratórne zariadenie (redukčná retorta)
Zrnitosť	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	5 - 60 min.	5 - 60 min.	10 - 30 min.	10 - 30 min.
Reakčná teplota	400 - 1000 °C	400 - 1000 °C	300 - 600 °C	300 - 600 °C
Redukčný plyn	rôzne pomery H ₂ :N ₂	čistý H ₂ , H ₂ :N ₂ :CO rôzne pomery	rôzne pomery H ₂ :N ₂	čistý H ₂ , H ₂ :N ₂ :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

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 bude umiestnená v novom Laboratóriu testovania redukovateľnosti rudných materiálov.

Redukcia Fe a Mn surovín v atmosfére H₂

Vzhľadom na to, že projekt APVV zameraný na využitie vodíka pri vysokoteplotných procesoch je prvý svojho druhu v podmienkach SR, prebieha aktuálne nielen realizácia laboratórnej sústavy, ale aj zabezpečenie laboratória, ktoré bude splňovať vyššie štandardy bezpečnosti v rámci riešenia projektu. Aj kvôli zabezpečeniu bezpečnosti pracoviska a riešiteľov prebieha najskôr redukcia vodíkom na malej vzorke v Marshovej peci a po certifikácii a schválení nového laboratória budú v roku 2024 realizované aj naplánované experimenty redukcie vodíkom na väčších vzorkách.

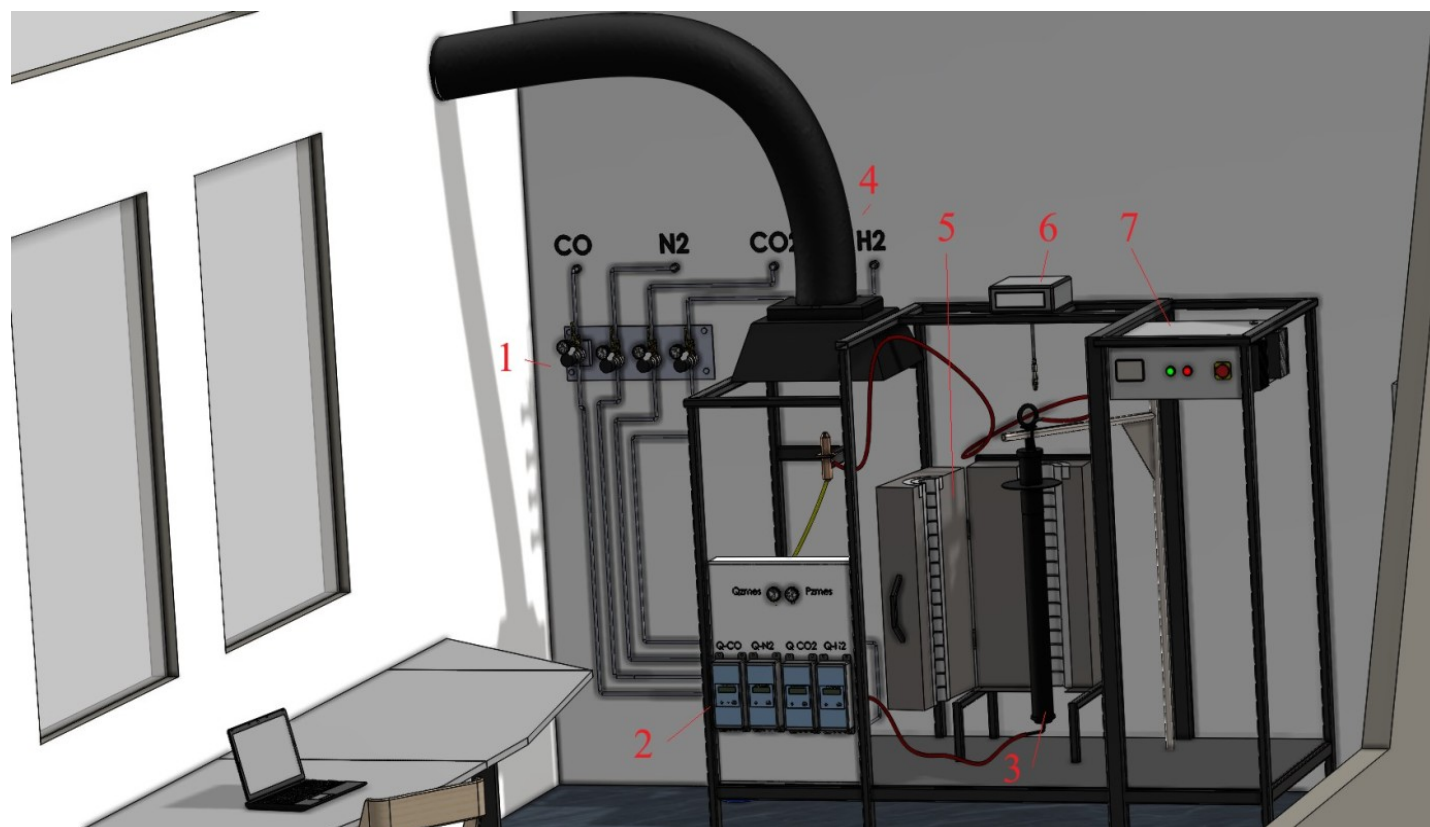
Aktuálne prebiehajú pilotné experimenty redukcie vodíkom v Marshovej peci na porovnateľných vzorkách ako v prípade karbotermických redukcí, pri ktorých sa získali referenčné vzorky.

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov

Na nasledujúcej schéme je návrh laboratórnej sústavy, ktorá bude umiestnená v Laboratóriu testovania redukovateľnosti rudných materiálov. Laboratórna sústava je aktuálne v štádiu realizácie, upresňovania a vyladžovania. Navrhnutá schéma principiálne rieši možnosť flexibility redukčných plynov (vrátane vodíka) pre rôzne typy vsádzok a monitoring podstatných parametrov, ako sú teploty, tlaky, koncentrácie či zmena hmotnosti v reálnom čase, čo sú predpoklady pre hodnotenie redukčnej práce resp. redukčného potenciálu.

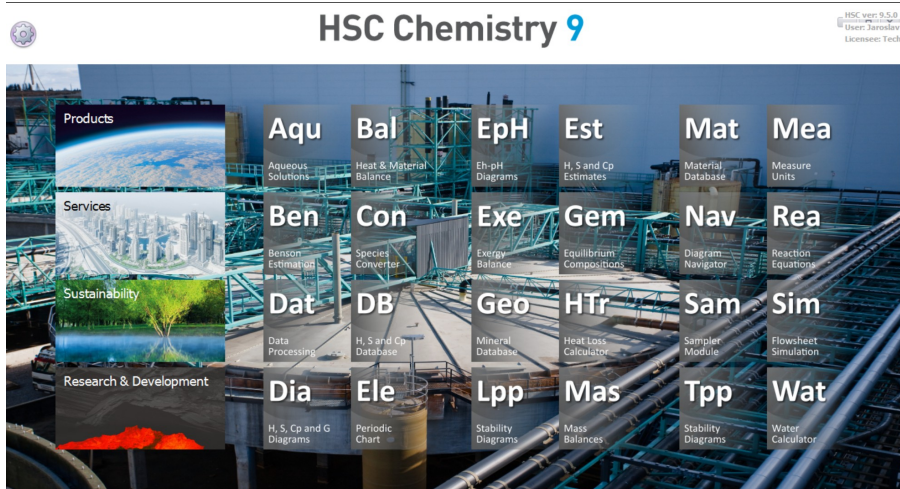
Legenda:

1- regulácia tlaku vstupných plynov, 2-regulácia prietokov a finálnej plynnej zmesi, 3-retorta s vstupno-výstupnými členmi, 4-digestor s reguláciou ťahu, 5-pecná jednotka, 6- váhy, 7- ovládacie členy a prevodníky s napojením na PC



Ďalšie výsledky riešenia projektu APVV-21-0142
v roku 2023.

Matematicko-bilančný model



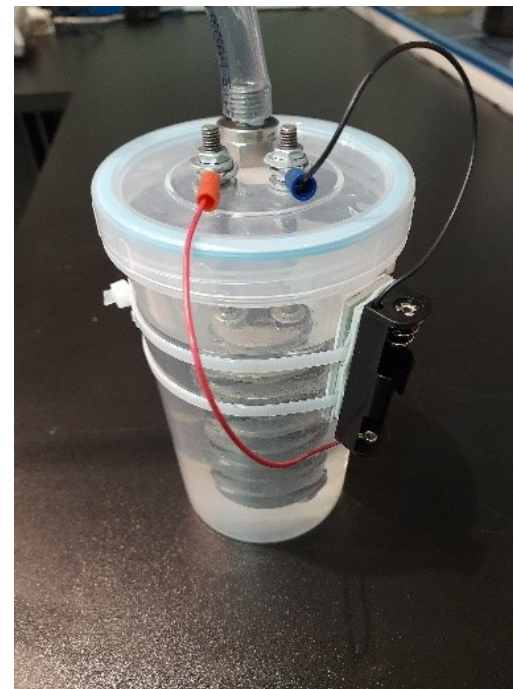
HSC Heat and Material Balance Calculator - F:\Hoje dokumenty\APV\2021\HSC\ruda_vodik.hol8												
File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Help												
Active species: K23												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	INPUT SPECIES (1)	Temper.	Pressure	Amount	Amount	Amount	Heat Content	Total H	Heat Cont	Tot H	MW	Dens
	Formula	°C	bar	kmol	kg	Nm³	MJ	MJ	MJ / kmol	MJ / kmol	kg/kmol	kg/l
2	Fe ruda:	25.000		0.892	97.859	0.024	0.00	-641.24				
3	FeO	25.000		0.000	0.019	0.000	0.00	-0.07	0.000	-265.053	71.844	6.000
4	Fe2O3	25.000		0.526	84.061	0.016	0.00	-434.17	0.000	-824.782	159.688	5.240
5	SiO2	25.000		0.139	8.366	0.003	0.00	-126.82	0.000	-910.857	60.084	2.600
6	Al2O3	25.000		0.012	1.198	0.000	0.00	-19.69	0.000	-1675.692	101.961	3.965
7	CaO	25.000		0.005	0.280	0.000	0.00	-3.17	0.000	-634.920	56.077	3.340
8	MgO	25.000		0.005	0.203	0.000	0.00	-3.03	0.000	-601.600	40.304	3.580
9	Na2O	25.000		0.001	0.039	0.000	0.00	-0.26	0.000	-415.100	61.979	2.270
10	K2O	25.000		0.000	0.024	0.000	0.00	-0.09	0.000	-363.200	94.196	2.350
11	C	25.000		0.011	0.129	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	12.011	2.260
12	Mn	25.000		0.001	0.066	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	54.938	7.430
13	P	25.000		0.002	0.050	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	30.974	1.823
14	S	25.000		0.001	0.024	0.000	0.00	0.00	0.000	0.000	32.065	2.070
15	H2O	25.000		0.189	3.400	0.004	0.00	-53.94	0.000	-285.830	18.015	0.917
16	Vodík:	25.000		2.231	4.497	50.000	0.00	0.00				
17	H2(g)	25.000		2.231	4.497	50.000	0.00	0.00	0.000	0.000	2.016	0.000

Bol vytvorený matematicko–bilančný model materiálovo-tepelnej bilancie výroby DRI za použitia vodíka. Termodynamický model bol vytvorený pomocou termodynamického programu HSC Chemistry 9 (modul Heat and Material Balance).

Uvedený model umožňuje kontrolu celkového tepelného efektu redukčných reakcií, pričom pri výpočtoch pracuje s predikciou fázového zloženia Fe materiálov pri redukčných teplotách.

Výpočtový model je v súčasnosti spracovaný softvérovo, overuje a upresňuje sa aj vzhľadom na reálne výstupy laboratórnych experimentov za použitia vodíka ako redukčného činidla.

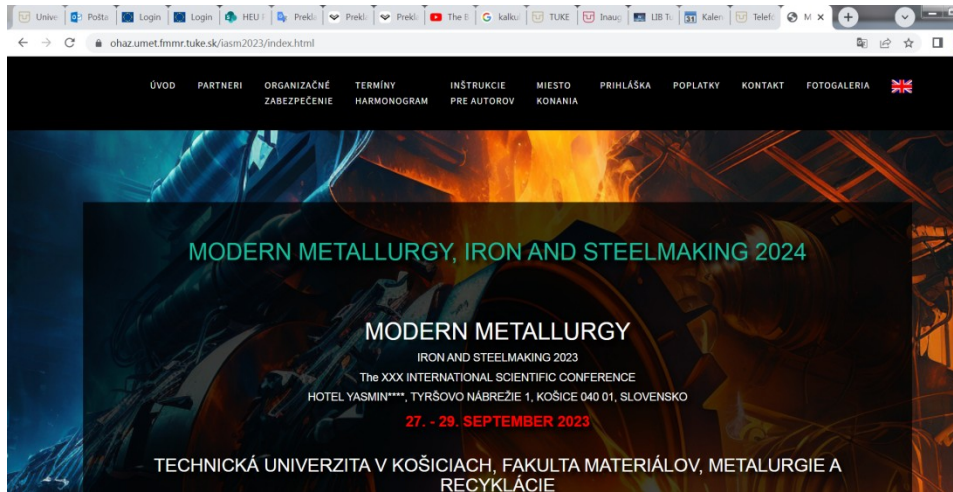
Fyzikálny model - jednoduchý generátor vodíka



Model bol vytvorený na ukážku jednoduchého generátora pre výrobu vodíka. Model je využívaný na prezentačné účely v rámci projektu.

Do vody pridáme hydroxid sodný (potassium hydroxide drain cleaner), ktorý použijeme ako elektrolyt. Zapojíme na elektrický zdroj (baterka). Následne dochádza k uvoľňovaniu vodíka, ktorý je možné zachytiť.

Aktívne príspevky na konferenciách

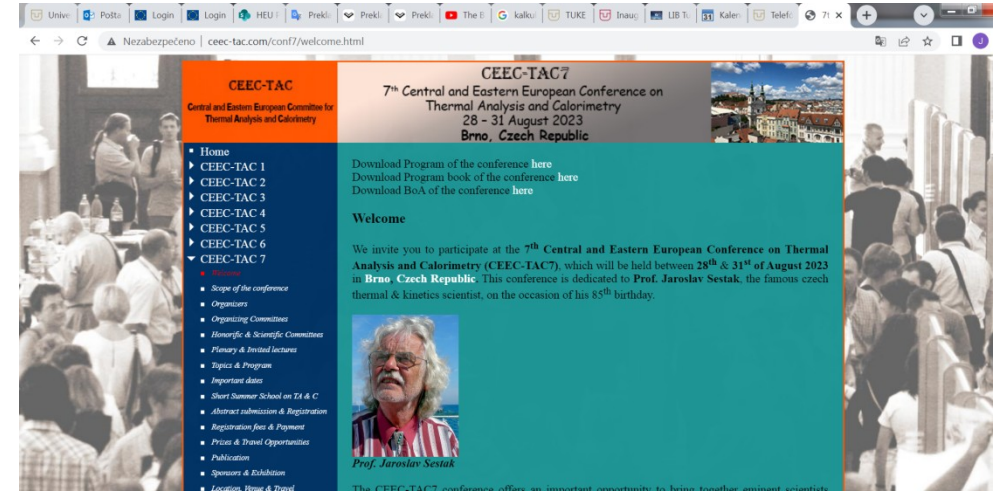


Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza, Peter Demeter, Slavomír Hubatka,
Martina Hrubovčáková, Peter Futáš:

Analysis of current knowledge of hydrogen application as a reducing agent in metallurgical processes of iron production

Jaroslav Legemza, Zuzana Miškovičová, Róbert Findorák, Peter Demeter,
Slavomír Hubatka:

Comprehensive material research of Fe and Mn ores and assessment of possibilities for their reduction with hydrogen



Róbert FINDORÁK, Jaroslav LEGEMZA:

The reactivity study of fuels for the metallurgical industry using thermogravimetry

Aktívny príspevok na medzinárodnom workshope



Jaroslav LEGEMZA, Róbert FINDORÁK , Iveta VASKOVÁ:

Alternative reducing agents for the production of ferroalloys - their properties and testing

Vedecké publikácie

Publikované

V recenznom konaní



[Submit to this Journal](#)
[Review for this Journal](#)
[Propose a Special Issue](#)

Article Menu
Academic Editor
 Ana M. Camacho
[Subscribe SciFeed](#)

IK

[Open Access](#) [Article](#)

Rudomain Iron Ore Treatment by High-Temperature Reduction
by  Jaroslav Legemza ¹  Róbert Findorák ¹  Dana Baricová ²  Branislav Buľko ^{1,*}  Peter Demeter ¹  Slavomir Hubatka ¹ and  Kostyantyn Karamanits ³ 
¹ Faculty of Metallurgy, Technical University of Košice, 042 00 Košice, Slovakia
² Výskumno-Inovačné a Technologické Centrum, n.o., Werferova 3782/6, 040 11 Košice, Slovakia
³ Rudomain, 301 Pochtovy Ave, 50001 Kryvyi Rih, Ukraine
* Author to whom correspondence should be addressed.
Appl. Sci. **2023**, *13*(19), 10698; <https://doi.org/10.3390/app131910698>
Submission received: 4 September 2023 / Revised: 21 September 2023 / Accepted: 22 September 2023 /
Published: 26 September 2023

[Order Article Reprints](#)



V príprave



Article

Material research of Fe and Mn ores and proposal of possibilities for their reduction with hydrogen

Jaroslav Legemza, Zuzana Miškovičová, Róbert Findorák, Peter Demeter, Slavomir Hubatka, Róbert Dzurňák and Iveta Vasková



Review

Analysis of current knowledge of the application of hydrogen as a reducing agent in metallurgical processes of iron production

Zuzana Miškovičová ^{1,†}, Jaroslav Legemza ¹, Peter Demeter ¹, Slavomir Hubatka ¹, Martina Hrubovčáková ¹, Peter Futáš ¹ and Róbert Findorák ¹

¹ Faculty of materials, metallurgy and recycling, 042 00 Košice, Slovakia; zuzana.miskovicova@tuke.sk (Z.M.); jaroslav.legemza@tuke.sk (J.L.); peter.demeter@tuke.sk (P.D.); slavomir.hubatka@tuke.sk (S.H.); martina.hrubovcakova@tuke.sk (M.H.); peter.futas@tuke.sk (P.F.); robert.findorak@tuke.sk (R.F.)
* Correspondence: zuzana.miskovicova@tuke.sk; Tel.: +421-55-602-3152

Abstract: The contribution is focused on the study of current knowledge focused on applications of hydrogen as a reducing agent in metallurgical processes of iron and steel production. Processes based on MIDREX, HYL and ENERGIRON technologies are gradually being developed and improved in the world. The aim of the new technologies is to increase the proportion of hydrogen in the synthesis reducing gas during the reduction of iron ores. The theoretical study was mainly fo-

Article

Not peer-reviewed version

Elimination of Shrinkage in Ductile Iron Castings Using Computer Simulation of Casting and Solidification

Peter Futas [†], Alena Pribulova, Vladimir Sabik, Jozef Petrik, Peter Blasko, Marcin Brzeziński

Posted Date: 23 January 2024

doi: 10.20944/preprints202401.1615.v1

Keywords: computer simulation; casting; foundry defects; shrinkage; gating system; feeder

Vyvolaný a podaný projekt pre výzvu „Plán obnovy“:

A	B	C	D	E	F	G	H
ÚDAJE O PROJEKTE - časť A - projekt							
				Kód výzvy:	09I04-03-V02		
				Komponent:	9. Efektívnejšie riadenie a posilnenie financovania výskumu, vývoja a inovácií		
				Investícia:	Investícia 4: Výskum a inovácie pre dekarbonizáciu ekonomiky		
				Názov projektu:	Využitie vodíka a plazmy v rámci dekarbonizácie metalurgických technológií		
				Názov projektu v anglickom jazyku	Use of hydrogen and plasma in the decarbonization of metallurgical technologies		
				Akronym projektu:	H2-Plasma Metal		
				Predpokladaný dátum začiatku realizácie projektu:	1.5.2024		
				Predpokladaný dátum ukončenia realizácie projektu:	1.5.2026		
				Predpokladaný počet mesiacov trvania projektu	24		
				Celkové oprávnené výdavky projektu bez DPH:	929 350.40 €		
				Celkové oprávnené výdavky projektu na úhradu DPH:	46 467.52 €		
				Žiadané prostriedky mechanizmu bez DPH za projekt:	929 350.40 €		
				Žiadané prostriedky mechanizmu na úhradu DPH za projekt:	46 467.52 €		
				Budú výsledky projektu vo veľkej miere rozšírené prostredníctvom konferencií, uverejnené, vo voľne prístupných úschovniach dát alebo prostredníctvom bezplatného softvéru s otvoreným zdrojom?	áno		

Team lídri za FMMR TUKE:

Jaroslav LEGEMZA, Róbert FINDORÁK

Vyvolaný projekt pre výzvu „EÚ HORIZON“:

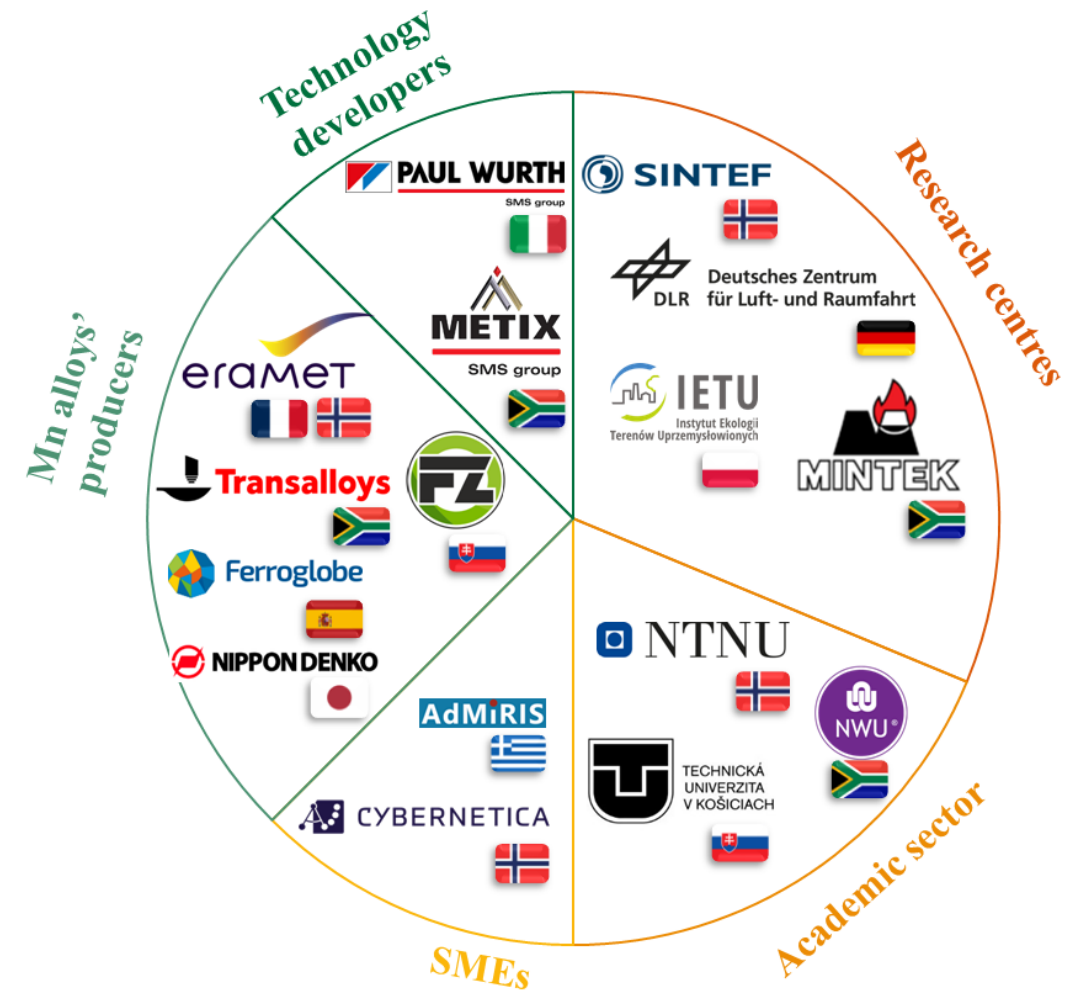


Pripravovaný projekt „New Process Routes Enabling Mn Alloy production with H₂ (PreMa 2)“ je zameraný na Zníženie emisií CO₂ a spotreby energie pri výrobe Mn-zliatin a Vývoj technológií na využitie plynného vodíka na predúpravu a výrobu Mn-zliatin. V projekte sú zastúpené najlepšie svetové výskumné centrá v oblasti výroby ferozliatin, napr. Sintef, NTNU, Swerim, Metix, Ferroglobe, Eramet, Mintek atď. TUKE pôsobí v konzorciu pripravovaného projektu ako partner bude sa podieľať na výskume predredukcie Mn rúd a v rámci využitia vodíkovej plazmy pri výrobe Mn zliatin.

Termín podania projektu: 8.2.2024

Rozpočet pre TUKE: 402 000 €

Team lídri za TUKE: Jaroslav LEGEMZA, Róbert FINDORÁK



Konzorcium projektu PreMa H₂

Úlohy na rok 2024.

Naplánované úlohy na rok 2024

V rámci etapy analýzy dosiahnutých výsledkov v rámci laboratórnych experimentov budú výstupy zamerané hlavne na:

- a) analýzu vplyvu vodíka na chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti vyrobených produktov,
- b) analýzu vplyvu vodíka na technologické aspekty redukčných procesov,
- c) analýzu vplyvu vodíka na ekologické ukazovatele redukčných procesov (TZL, emisie oxidov uhlíka, SO_2 , NO_x , H_2O , atď.).

V rámci etapy optimalizácie podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov bude dôraz kladený na presné zadefinovanie možností ďalšej optimalizácie a overenie navrhnutých optimalizačných krokov v laboratórnom merítku, ako napríklad:

- optimalizácia teplotných a tlakových pomerov v reakčnej zóne,
- optimalizácia množstva a prietoku vodíka v reakčnej zóne,
- optimalizácia reakčných časov,
- optimalizácia charakteristík vstupných materiálov použitých pri redukcii, atď.



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

