



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: 3. časť - rok 2024)



Číslo projektu : APVV-21-0142

Trvanie projektu: 1.7. 2022 – 30.6. 2025

Zámer projektu APVV



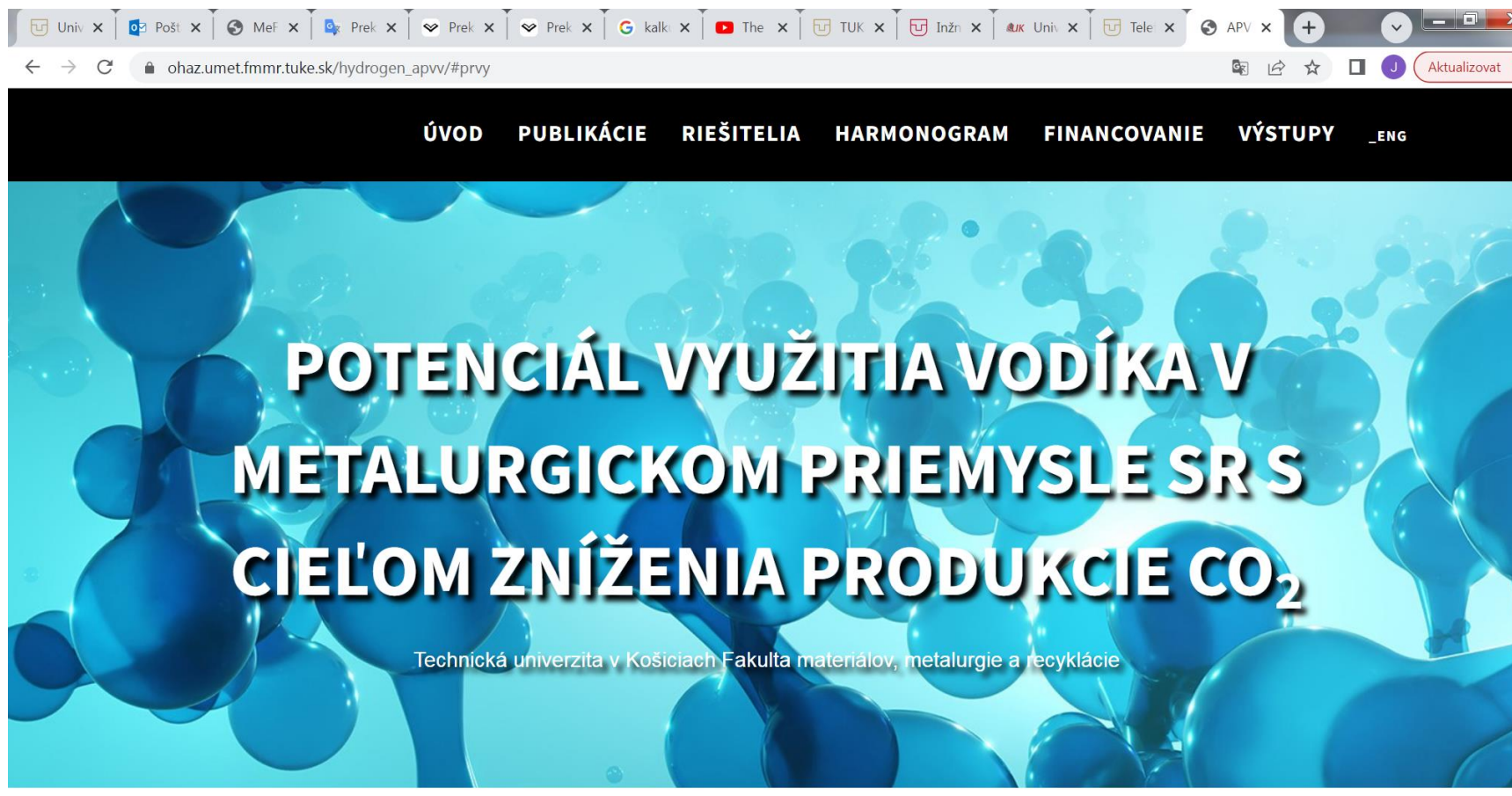
AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

- 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

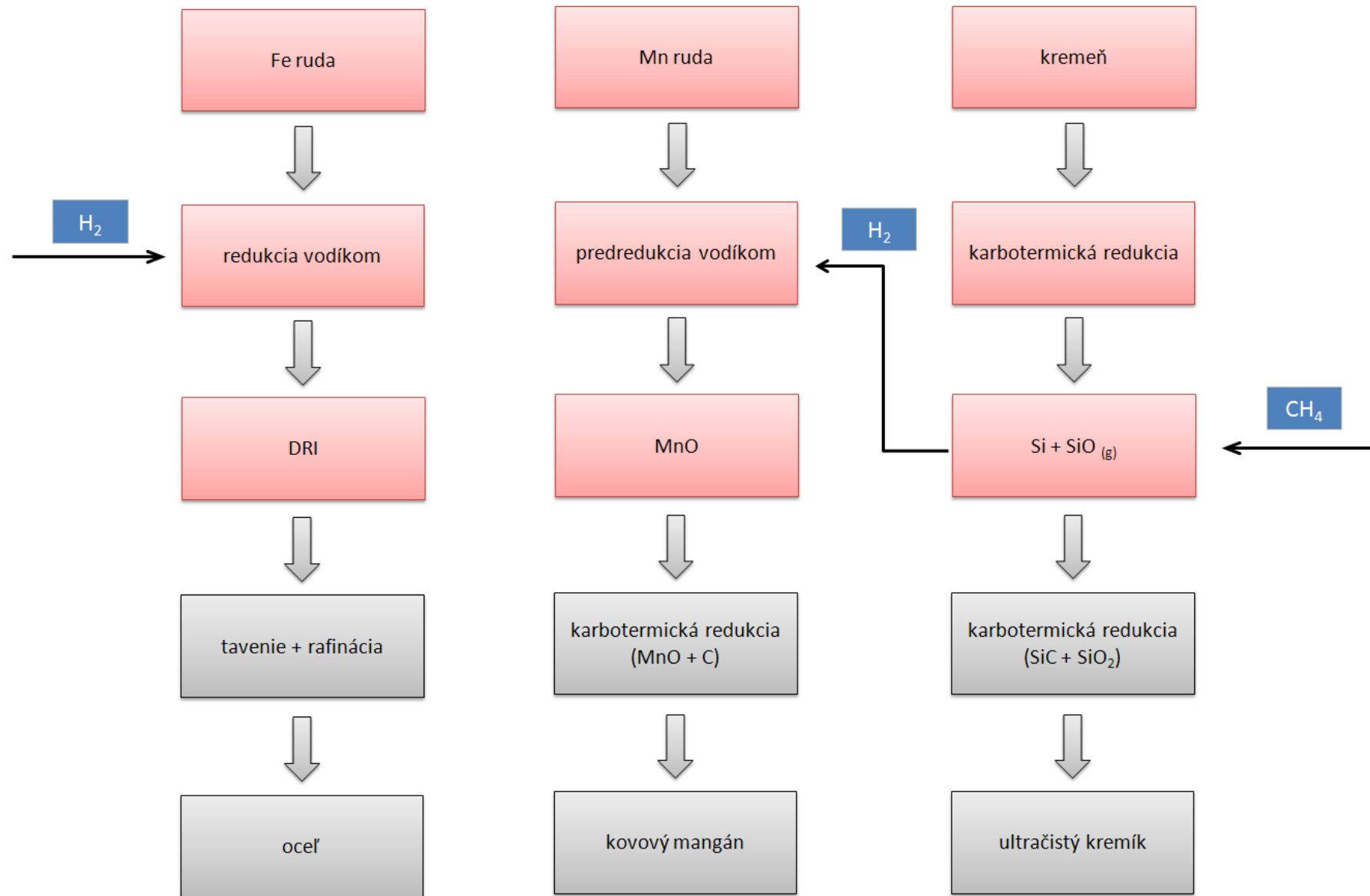


AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



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

Zameranie projektu APVV



 nosné úlohy v rámci laboratórnych experimentov



Štruktúra projektu - 3. rok riešenia (1/2024 – 12/2024)

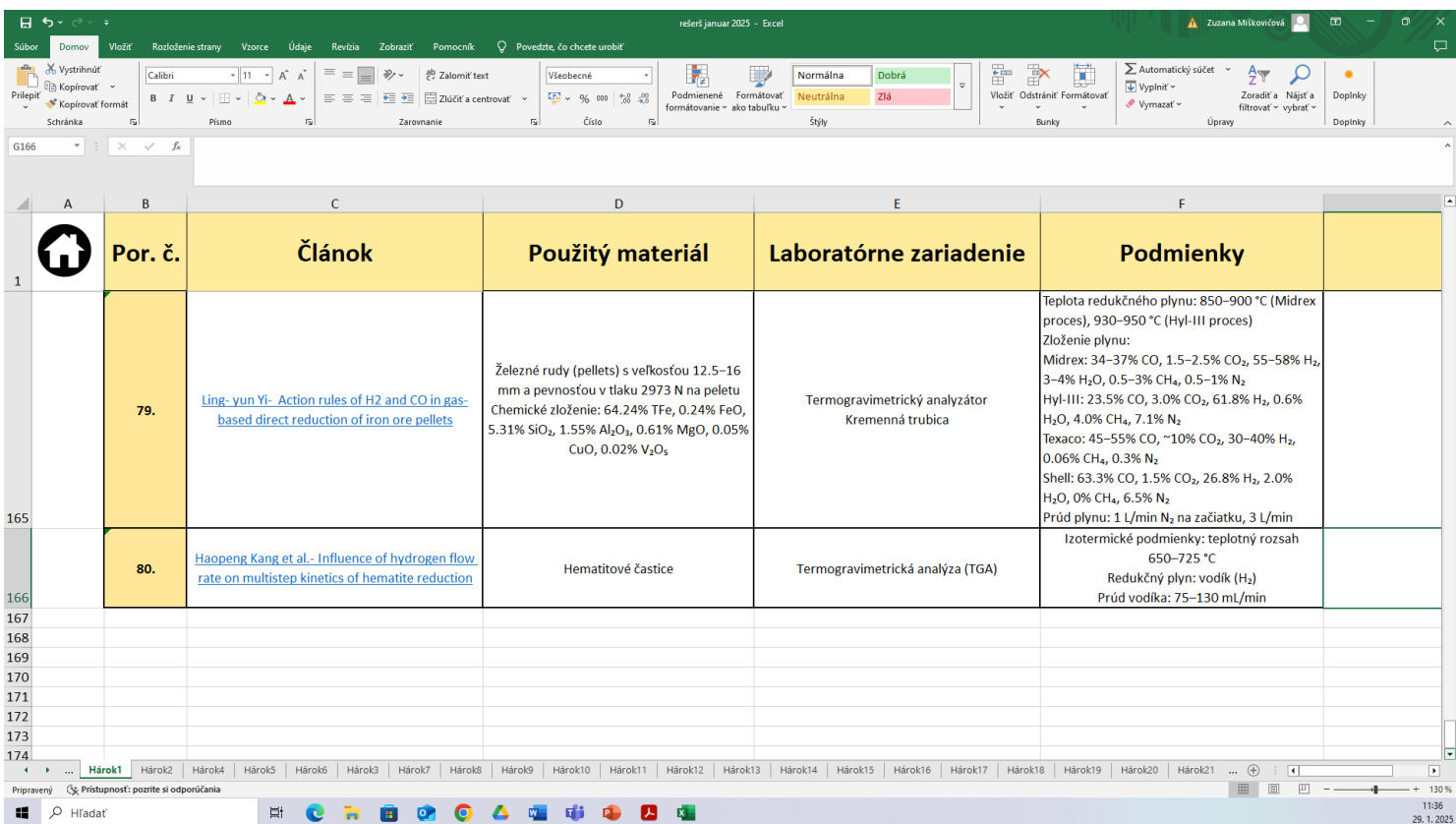
- analýza dosiahnutých výsledkov v rámci laboratórnych experimentov:
 - analýza vplyvu vodíka na chemické, fyzikálne a mechanické vlastnosti vyrobených produktov,
 - analýza vplyvu vodíka na technologické aspekty redukčných procesov,
 - analýza vplyvu vodíka na ekologické ukazovatele redukčných procesov.
- optimalizácia podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov
 - optimalizácia teplotných pomerov v reakčnej zóne,
 - optimalizácia tlakových pomerov v reakčnej zóne,
 - optimalizácia množstva vodíka v reakčnej zóne,
 - optimalizácia prietoku vodíka v reakčnej zóne,
 - optimalizácia reakčných časov,
 - optimalizácia charakteristík vstupných materiálov použitých pri redukcii.

Realizované úlohy v roku 2024

- doplnenie interaktívneho dokumentu zo spracovania vedeckých publikácií
- doplnenie materiálového výskumu o niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti Fe a Mn surovín (rúd a peliet)
- doplnenie termodynamických modelov v programe HSC Chemistry
- vývoj a upresnenie matematických modelov
- redukcia Fe a Mn surovín pomocou vodíka v Marshovej peci
- výstavba Laboratória testovania redukovateľnosti rudných materiálov (LTRM)
- príprava prezentácií a aktívne príspevky na konferenciách (Slovensko, Bulharsko)
- príprava vedeckých článkov a publikovanie v karentovaných časopisoch (Metals, Materials, Processes, Heliyon)
- propagácia projektu a výsledkov projektu (Slovensko, Poľsko, Česká republika, Nórsko)

Štúdium súčasných poznatkov z oblasti využitia vodíka
v metalurgických technológiách.

Teoretické štúdium – ukážka vytvoreného interaktívneho dokumentu



	A	B	C	D	E	F
		Por. č.	Článok	Použitý materiál	Laboratórne zariadenie	Podmienky
1						
165		79.	Ling-yun Yi - Action rules of H2 and CO in gas-based direct reduction of iron ore pellets	Železné rudy (pellets) s veľkosťou 12.5–16 mm a pevnosťou v tlaku 2973 N na peletu Chemické zloženie: 64.24% TFe, 0.24% FeO, 5.31% SiO ₂ , 1.55% Al ₂ O ₃ , 0.61% MgO, 0.05% CuO, 0.02% V ₂ O ₅	Termogravimetrický analyzátor Kremenná trubica	Teplota redukčného plynu: 850–900 °C (Midrex proces), 930–950 °C (Hyl-III proces) Zloženie plynu: Midrex: 34–37% CO, 1.5–2.5% CO ₂ , 55–58% H ₂ , 3–4% H ₂ O, 0.5–3% CH ₄ , 0.5–1% N ₂ Hyl-III: 23.5% CO, 3.0% CO ₂ , 61.8% H ₂ , 0.6% H ₂ O, 4.0% CH ₄ , 7.1% N ₂ Texaco: 45–55% CO, ~10% CO ₂ , 30–40% H ₂ , 0.06% CH ₄ , 0.3% N ₂ Shell: 63.3% CO, 1.5% CO ₂ , 26.8% H ₂ , 2.0% H ₂ O, 0% CH ₄ , 6.5% N ₂ Prúd plynu: 1 L/min N ₂ na začiatku, 3 L/min
166		80.	Haopeng Kang et al. - Influence of hydrogen flow rate on multistep kinetics of hematite reduction	Hematitové častice	Termogravimetrická analýza (TGA)	Izotermické podmienky: teplotný rozsah 650–725 °C Redukčný plyn: vodík (H ₂) Prúd vodíka: 75–130 mL/min
167						
168						
169						
170						
171						
172						
173						
174						

Databáza bola v roku 2024 doplnená o nové odborné publikácie z oblasti redukcie Fe rúd, peliet a syntetických práškov pomocou vodíka, ktoré boli publikované v rokoch 2023 – 2024.

Doplnenie materiálového výskumu peliet

Vlastnosti Fe peliet

Boli realizované ďalšie analýzy na Fe peletách z pohľadu ich fyzikálno-chemických vlastností.

Vlastnosti boli doplnené o hodnoty pórovitosti stanovené dvoma metodikami, hodnoty pevnostných charakteristík v tlaku a detailnejšiu analýzu mikroštruktúry. Tieto ďalšie analýzy a štúdie vyplývajú zo špecifík redukcie rúd vodíkom, ktorá sa líši od karbotermických redukcií.

Železozorudné pelety		A	B	C	D
					
Chemické zloženie (hm %)	Fe _{TOT}	67.34	65.32	65.04	65.42
	FeO	0.43	2.16	0.43	0.86
	SiO ₂	2.6	2.673	5.18	5.04
	Al ₂ O 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 ₂ O	0.133	0.155	0.16	0.25
	Others *	29.37	30.40	30.97	30.53
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
Sypná merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _A	2253	2158	2150	2080
Skutočná merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _t	4788	4750	4606	4624
Objemová merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _t	4067	3510	3639	3762
Pórovitosť – Pyknometrická analýza (%)	P _{PA}	15.06	26.09	20.99	18.83
Pórovitosť – Mikroskopická analýza (%)	P _{MAO}	2.53	9.19	6.86	5.13
Pevnosť v tlaku (N/pellet)	Mean value	2255	2308	1898	2033
Melting point Teplota tavenia (°C)		-	-	1505	1499
Mineralogické zloženie	XRD	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite	Hematit Magnetit Kremeň	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite

Nová metodika na stanovenie pórovitosti Fe peliet

Z pohľadu fyzikálnych vlastností, ktoré majú významný vplyv na priebeh redukcie vodíkom, zaradujeme medzi najvýznamnejšiu pórovitosť.

V rámci hodnotenia pórovitosti Fe peliet boli použité 2 metodiky:

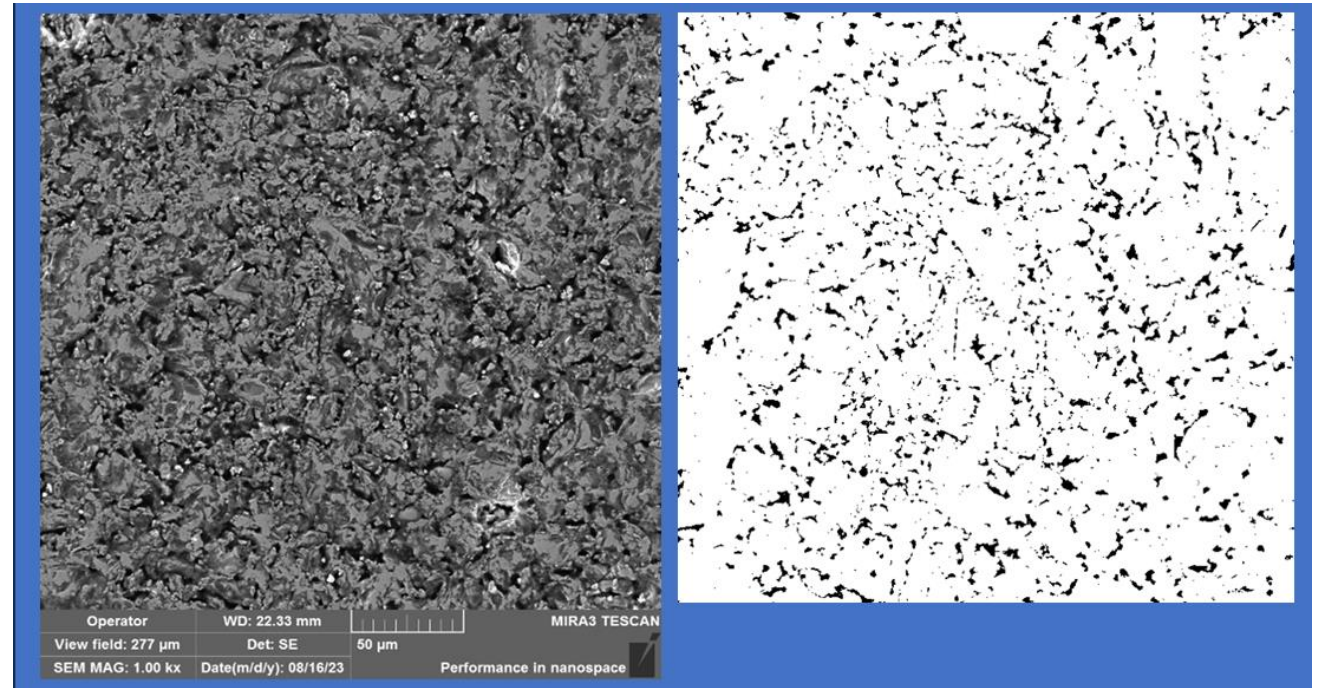
- Analýza obrazu mikroštruktúry na stanovenie pórovitosti
- Stanovenie pórovitosti peliet na základe merných hmotností

Výpočet pórovitosti na základe pyknometrickej a objemovej skutočnej mernej hmotnosti prebieha pomocou vzťahu :

$$P_K = \frac{\rho_s - \rho_z}{\rho_s} \cdot 100$$

Kde: ρ_s a ρ_z je skutočná a objemová merná hmotnosť [kg/m³]

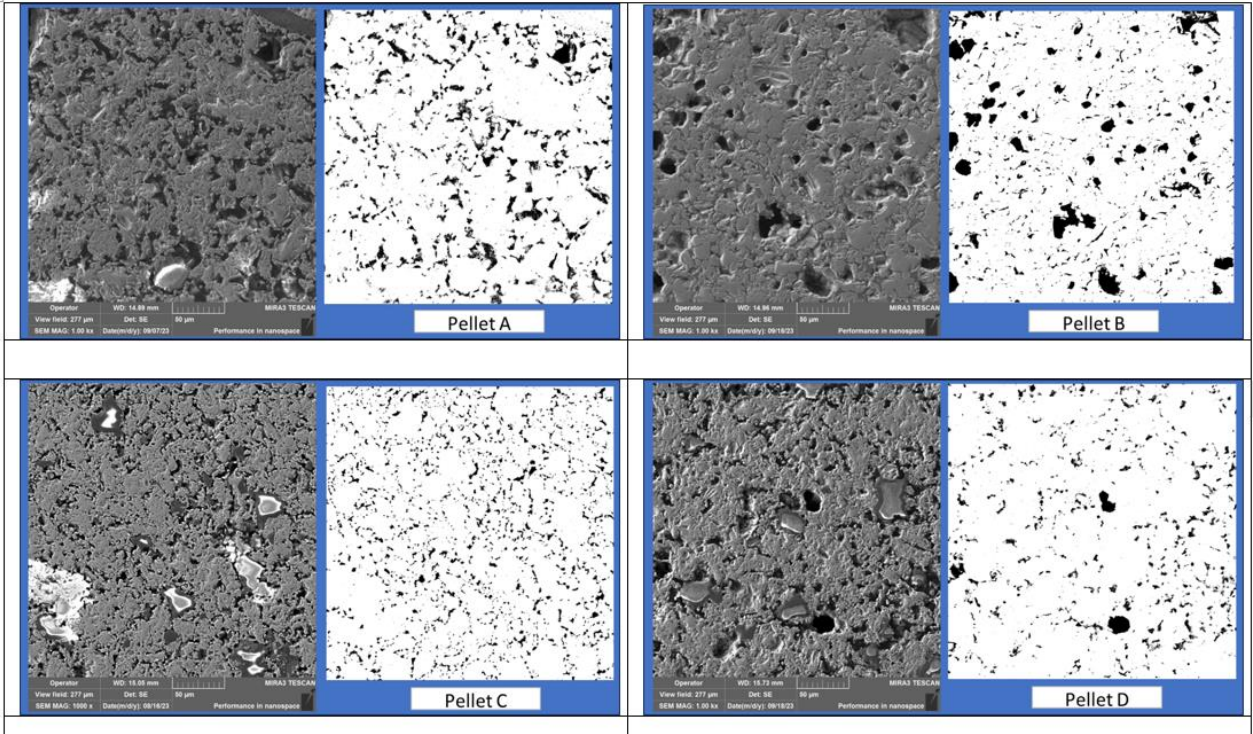
Metóda stanovenia pórovitosti na základe analýzy obrazu mikroštruktúry využitím programu ImageJ 1.54f



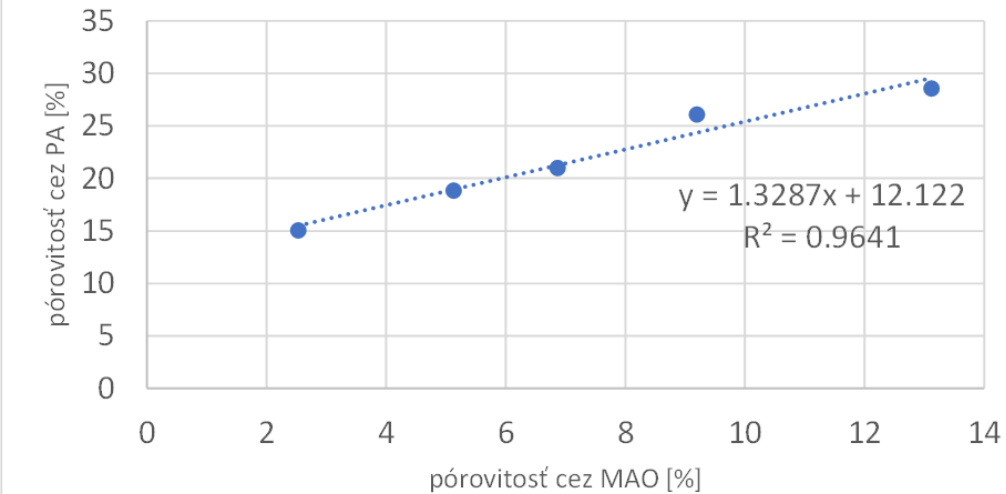
Konverzia obrazu snímok pre hodnotenie pórovitosti
(čierne oblasti na snímke vpravo)

Pórovitosť Fe peliet

Pórovitosť analyzovaná pomocou metódy konverziu obrazu z mikroštruktúrnych snímok



Korelácia stanovených pórovitosti peliet



Najväčšie póry boli pozorované vo vzorke B. Najvyššia homogenita rozloženia pórov bola zistená vo vzorke C.

Najvyššiu pórovitosť majú na základe oboch metodík pelety B.

Najnižšiu pórovitosť majú na základe oboch metodík pelety A.

Vzorka	Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Pyknometrická analýza (PA) (%)	15.06	26.09	20.99	18.83
Mikroskopická analýza (MAO) (%)	2.53	9.19	6.86	5.13

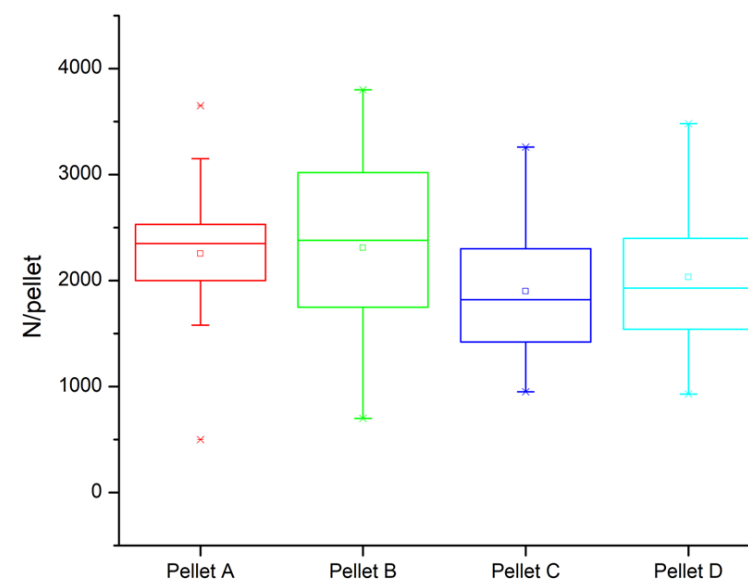
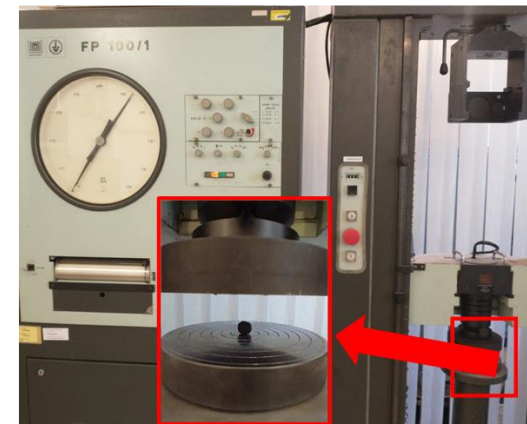
Pevnostné charakteristiky Fe peliet

Testovanie peliet v tlaku bolo vykonané pomocou zariadenia FP100 pri konštantných podmienkach zaťažovania (posun pojazdu 2-3 mm/min), pričom bola hodnotená maximálna pevnostná odolnosť do porušenia.

Na obrázku sú uvedené výsledky testovania peliet v tlaku.

Pelety A majú najvyššiu pevnosť s minimálnym intervalom nameraných pevností.

Pelety B majú nameraný široký interval pevností, čo svedčí o menej homogénnej štruktúre.



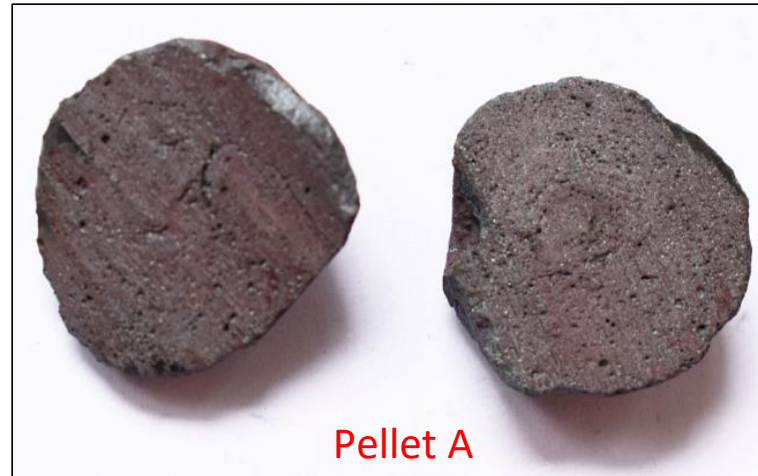
Sample	N total	Mean	Standard Deviation	Lower 95% CI of Mean	Upper 95% CI of Mean	Minimum	Median	Maximum
Pelety D	25	2033	672	1756	2310	930	1930	3480
Pelety A	25	2255	647	1988	2522	500	2350	3650
Pelety C	25	1898	654	1628	2168	950	1820	3260
Pelety B	25	2308	867	1950	2666	700	2380	3800

Vizuálne hodnotenie štruktúry Fe peliet

Na obrázku sú zobrazené prierezy štyroch druhov železných peliet (A, B, C, D), ktoré poukazujú na rozdiely v ich makroštruktúre a trhlinatosti.

Pelety A vykazujú homogénnu a jemnozrnnú štruktúru s minimálnymi prasklinami a pórmí. Naopak, pelety B majú menej homogénnu štruktúru s väčšími pórmí.

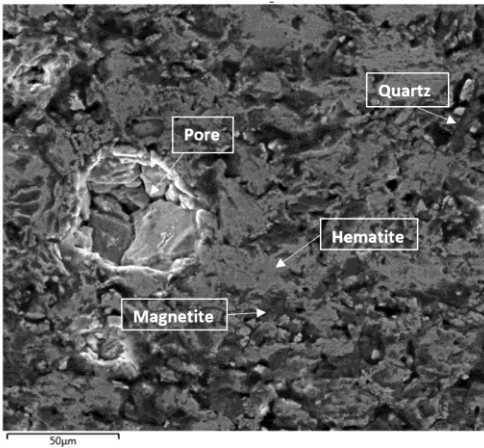
Pelety D vykazujú prítomnosť väčších prasklín a nerovností, čo môže mať zhoršený vplyv na ich mechanickú stabilitu počas redukcie.



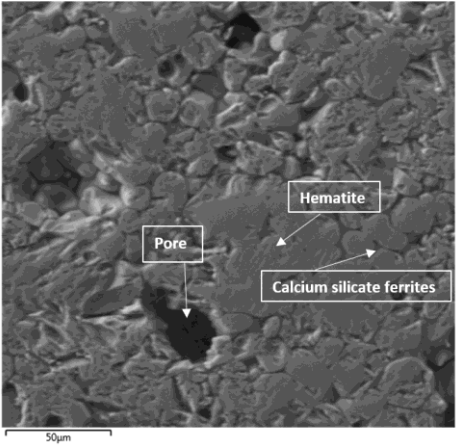
Mikroštruktúry vzoriek Fe peliet

Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Hematit	Hematit	Hematit	Hematit
Magnetit	Silikovápenaté ferity + vápenaté kremičitany	Silikáty železa	Silikáty železa + komplexy
Kremeň	Kremeň	Kremeň	Kremeň
Homogénne vzorky	Miernu nehomogenita vzoriek	Homogénne vzorky	Homogénne vzorky

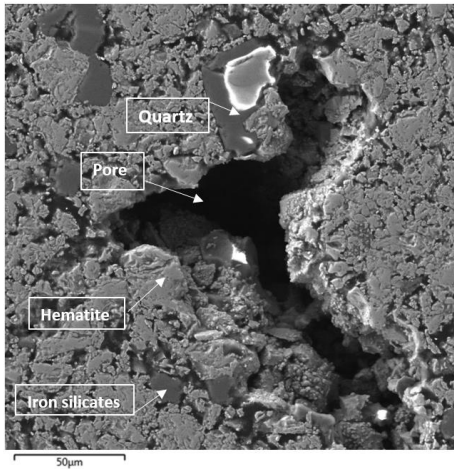
Z pozorovania SEM EDX analýzy vyplýva, že pelety sú majoritne na báze hematitu, pričom boli detegované aj ďalšie typické fázy. Pri A bol pozorovaný prítomný magnetit. Fluxované pelety B obsahujú silikovápenaté ferity a vápenaté kremičitany. Pelety C popri hematite a kremeni obsahujú silikáty Fe a pelety D obsahujú okrem silikátov železa aj fázy na báze rôznych komplexných zlúčenín.



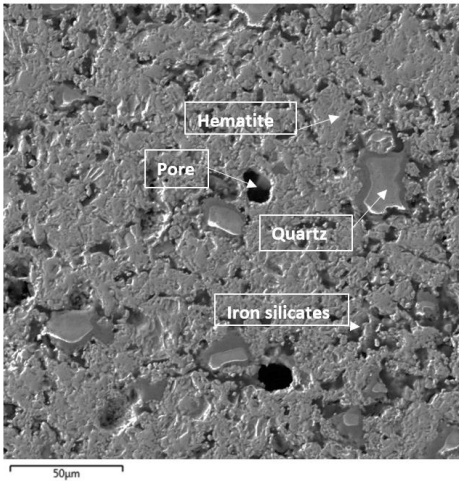
a)



b)

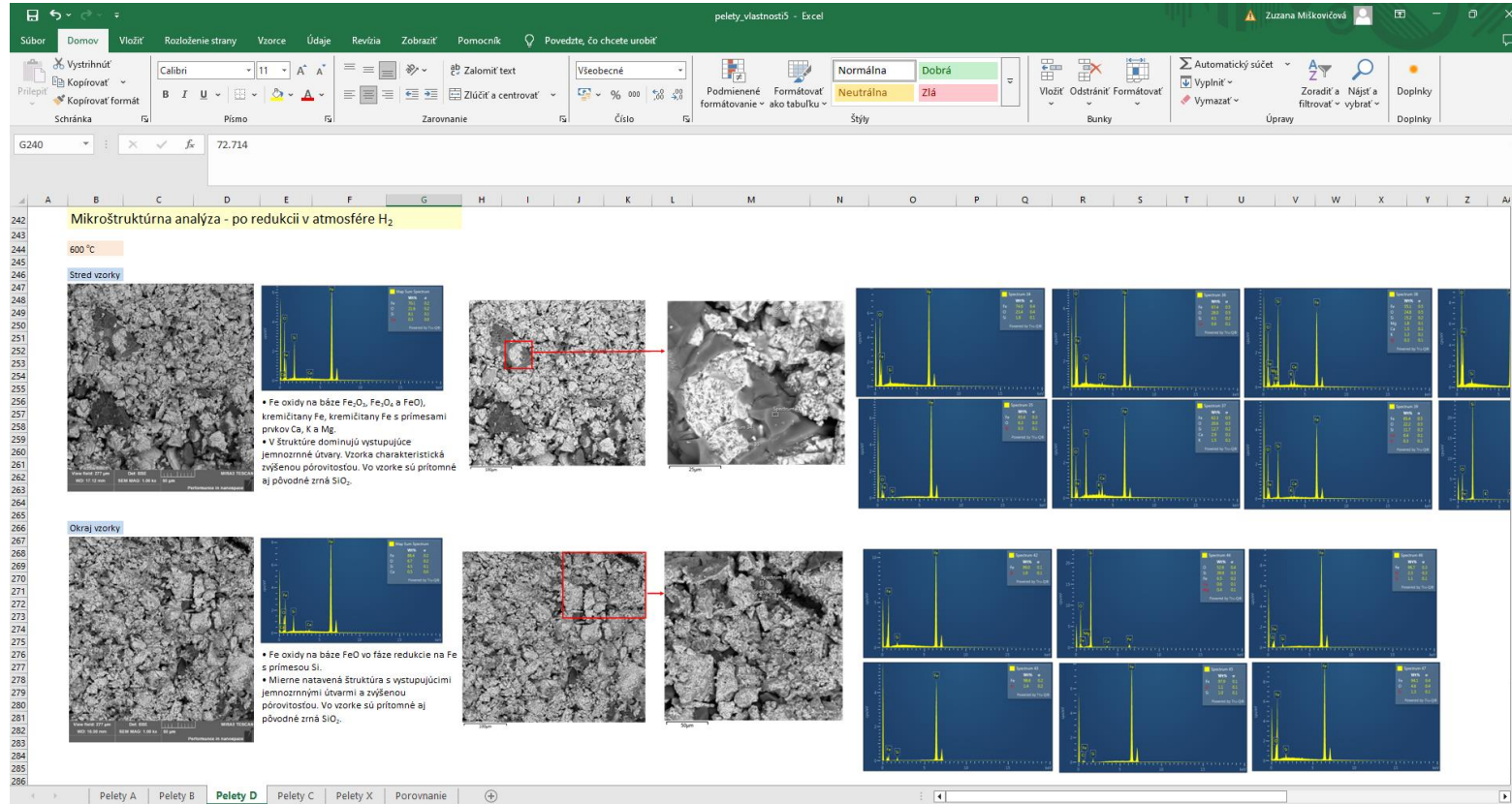


c)



d)

Vlastnosti Fe peliet

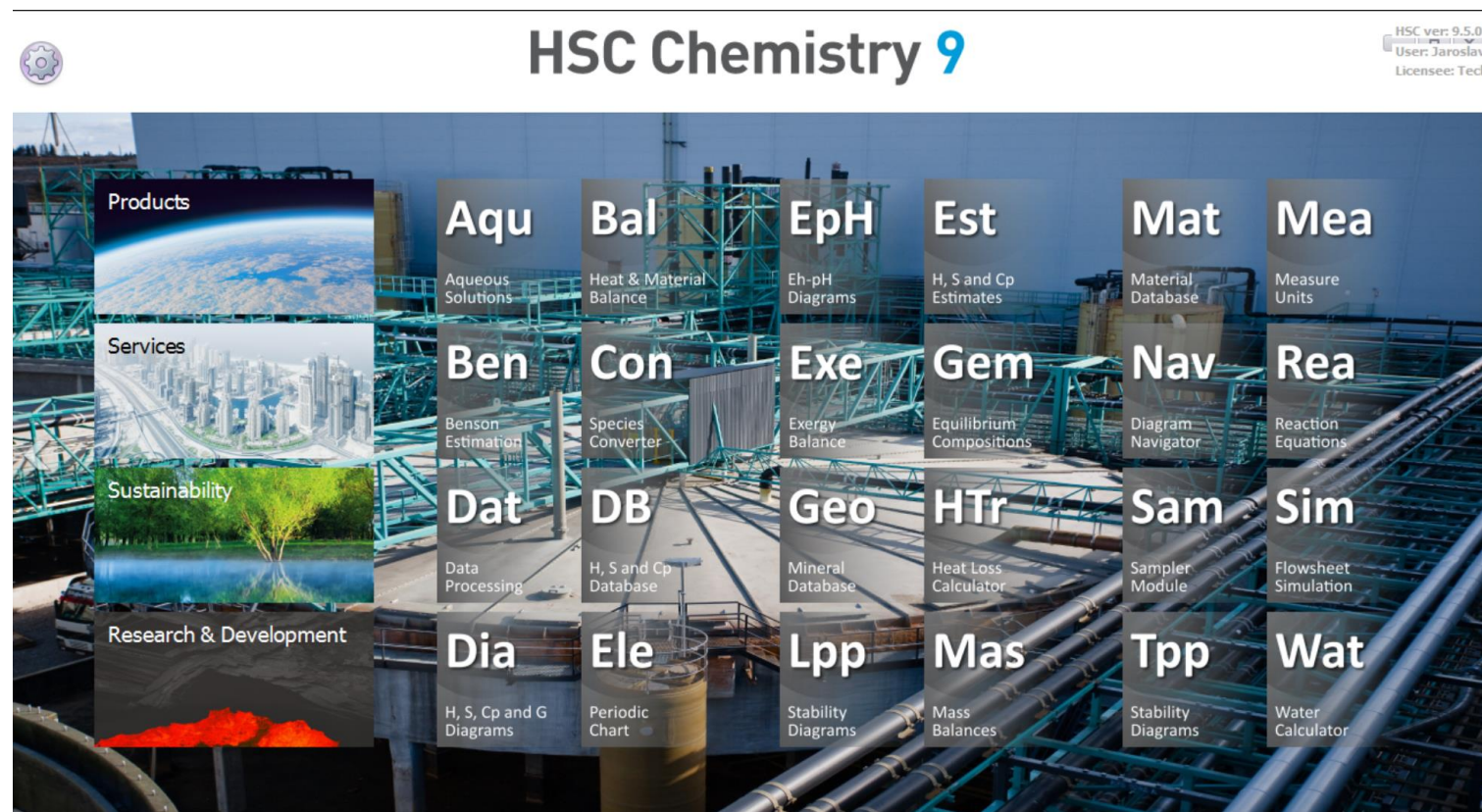
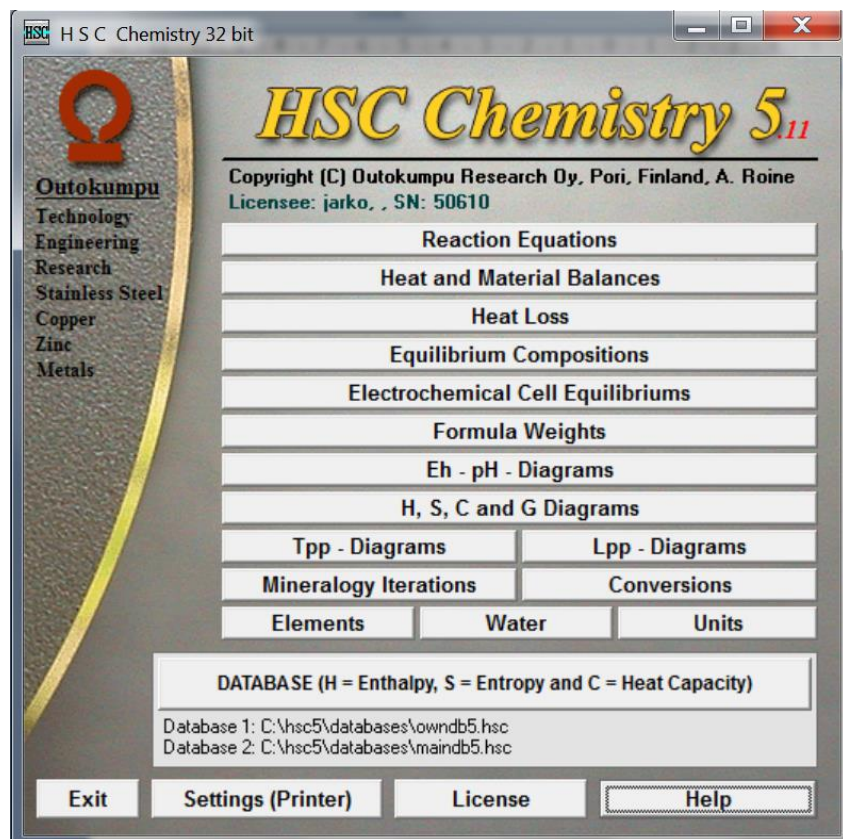


Interaktívna databáza vlastností Fe peliet bola doplnená o analýzy mechanických vlastností, pórovitosti peliet a SEM EDX analýz.

Taktiež boli doplnené analýzy redukovaných Fe peliet.

Termodynamické modely.

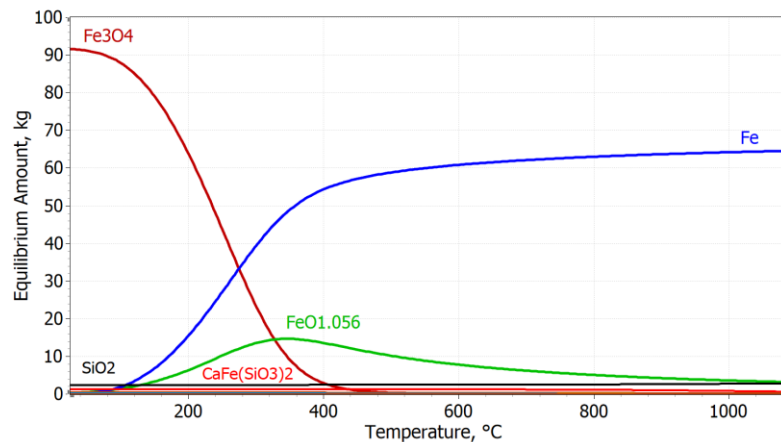
Počítačové simulácie – termodynamické modelovanie



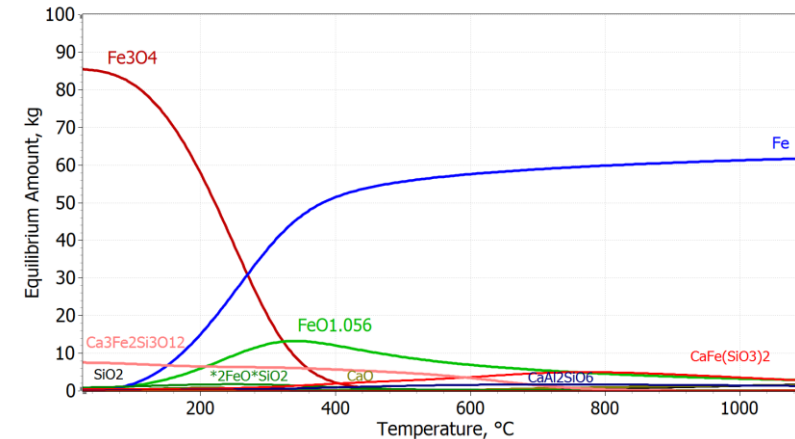
Predikcia podmienok redukcie, simulácia rovnováhy sústavy za definovaných podmienok, predikcia vplyvu teploty, koncentrácie a prietoku H_2 na výsledné zloženie redukovaných produktov.

Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka

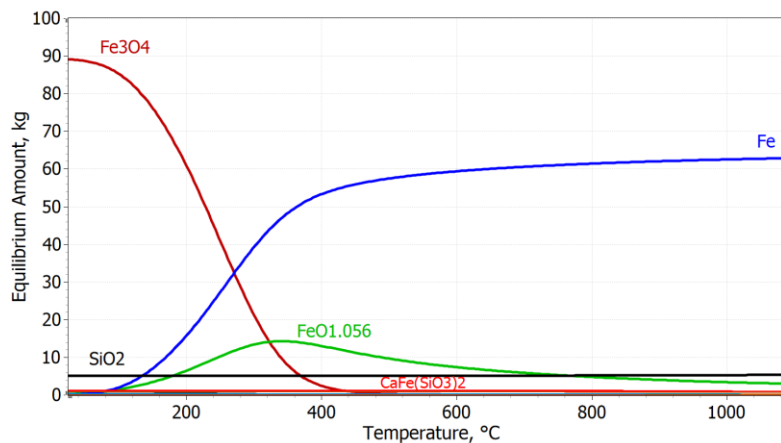
Hematit sa prakticky veľmi rýchlo a ľahko redukuje na magnetit a ten prechádza na Fe prednostne pri nižších teplotách, kde je FeO nestabilné a rozpadá sa na Fe_3O_4 a Fe. S nárastom teploty rastie okrem podielu vyredukovaného Fe aj podiel wústitu ktorý sa od 400°C pomaly redukuje na úkor nárastu Fe.



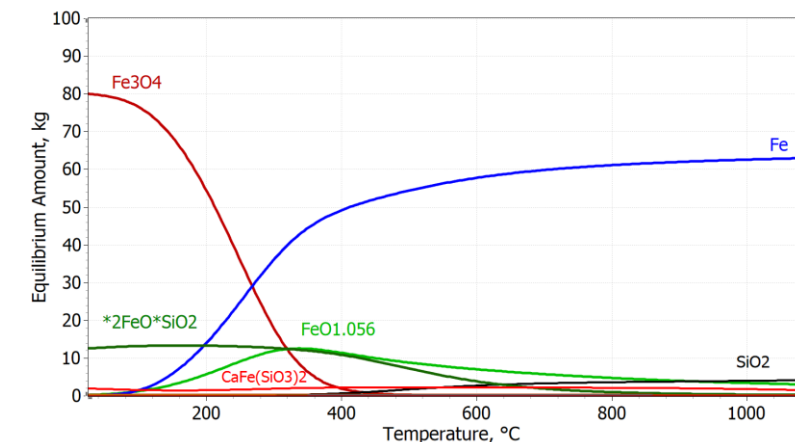
Pelety A



Pelety B

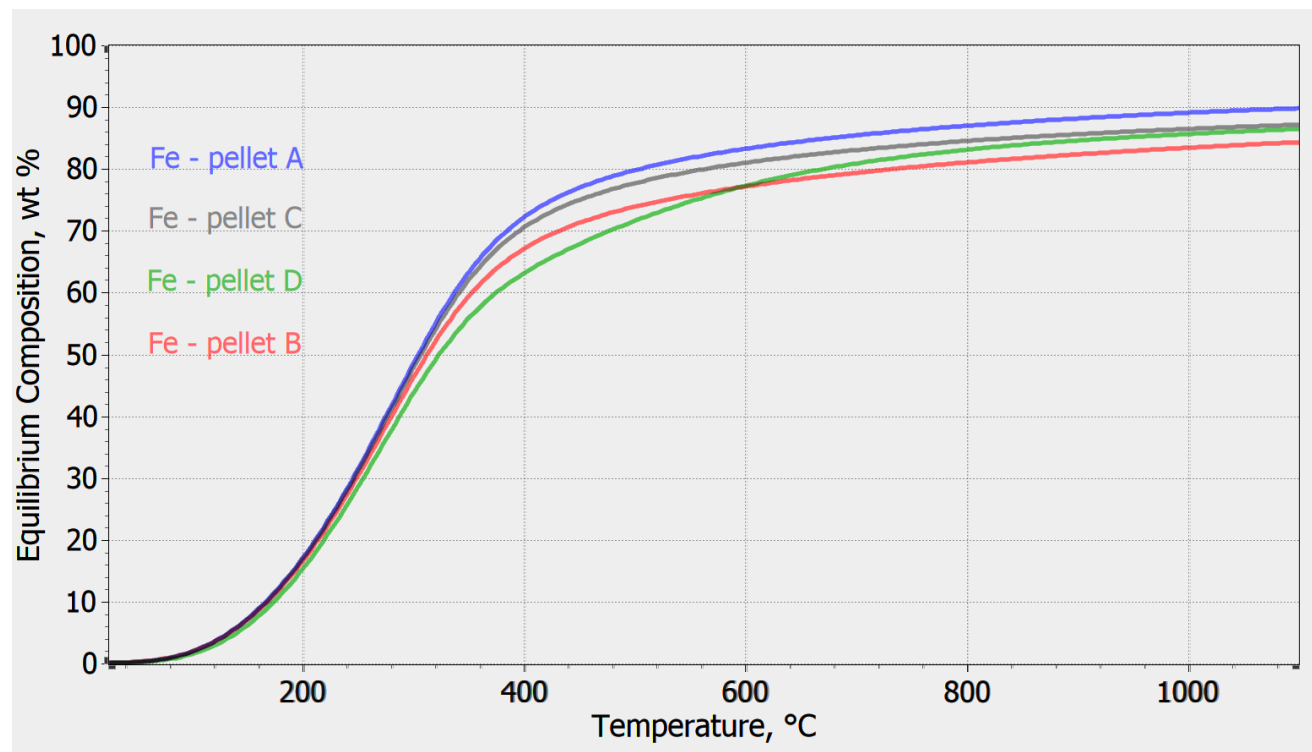


Pelety C



Pelety D

Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka



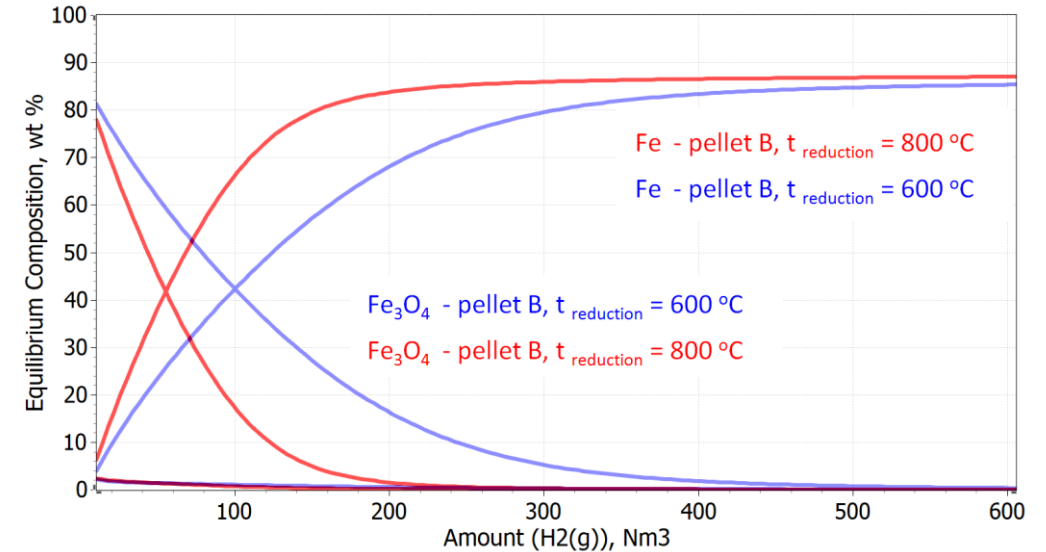
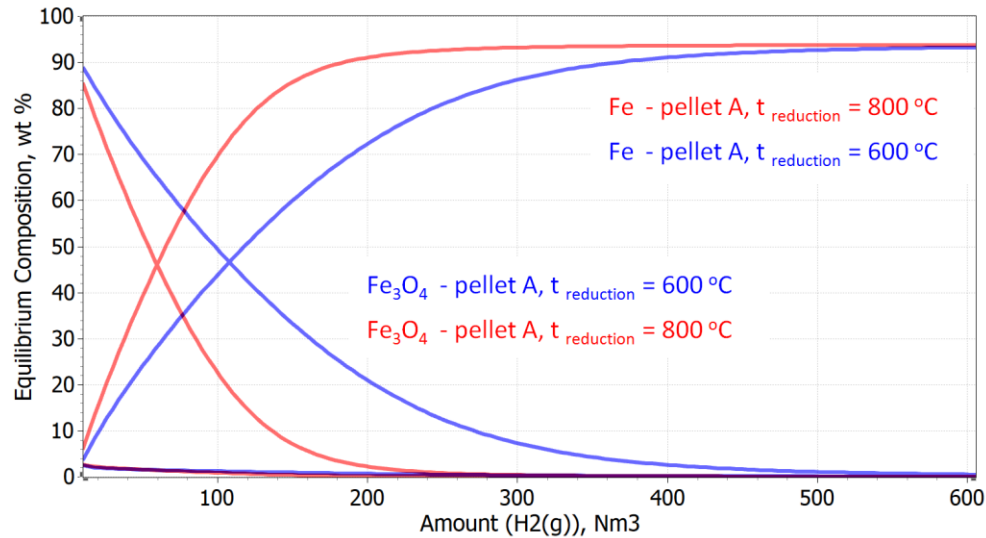
Pri porovnaní simulácií zameraných na výťažnosť Fe vidíme jasne poradie redukovateľnosti peliet.

Termodynamické podmienky predikujú že v prípade vodíkovej atmosféry budú v oblasti nižších teplôt dosahovať najhoršie výsledky Pelety D a B avšak s nárastom teploty tento deficit pre pelety D zaniká a pelety sa v tejto oblasti budú redukovať veľmi dobre.

Jednoznačne z predikcií HSC vychádza že najlepšie výsledky by sa mali dosiahnuť s peletami A a najhoršie v rámci porovnávaných peliet budú fluxované pelety B.

Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka

Pri redukcii vo vodíkovej atmosfére boli nasimulované podmienky pre porovnanie vplyvu teploty a množstva redukovača na jej priebeh.



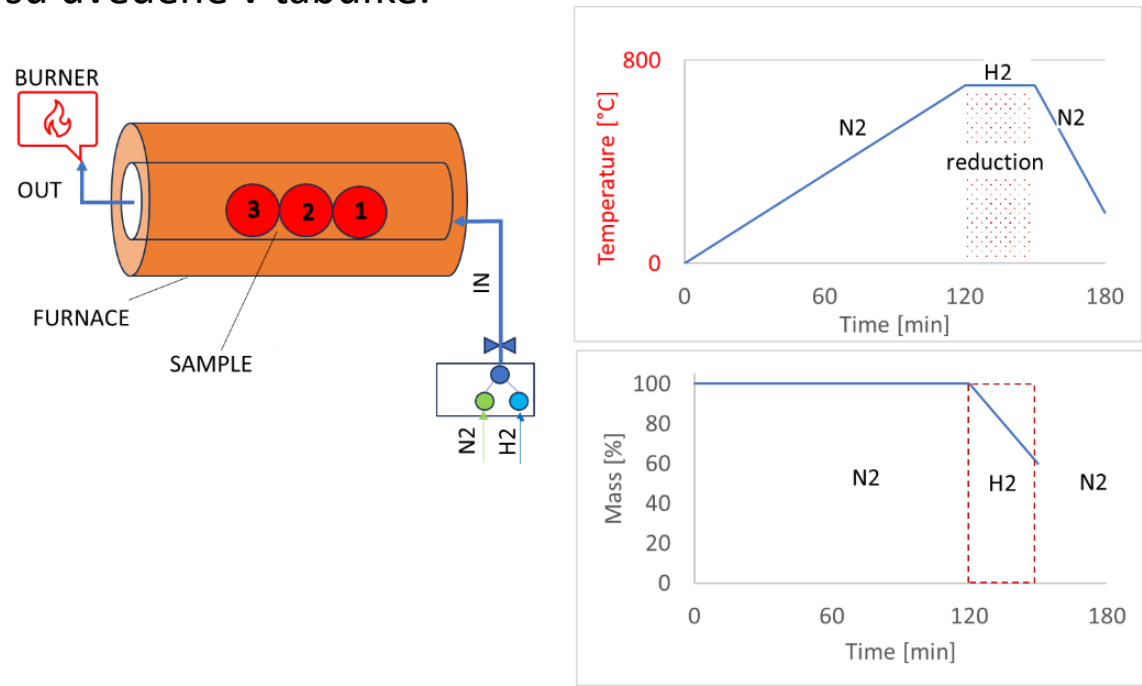
Výsledky predikcií potvrdzujú pozitívny vplyv týchto parametrov a predikujú potrebné množstvá vodíka na dosiahnutie maximálnej výťažnosti. Pri zníženej teplote je pre dosiahnutie rovnakého redukčného efektu potrebné spotrebovať výrazne vyššie množstvo vodíka resp. jeho využitie na redukčnú prácu je nižšie.

Realizácia laboratórnych experimentov redukcie Fe peliet
vodíkom

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

Testy redukcie vzoriek peliet prebehli v upravenej aparatúre podľa obrázka.

Podmienky redukcie peliet sú uvedené v tabuľke.



Popis experimentov redukcie v muflovej peci (MP-62, type MARK ESA)

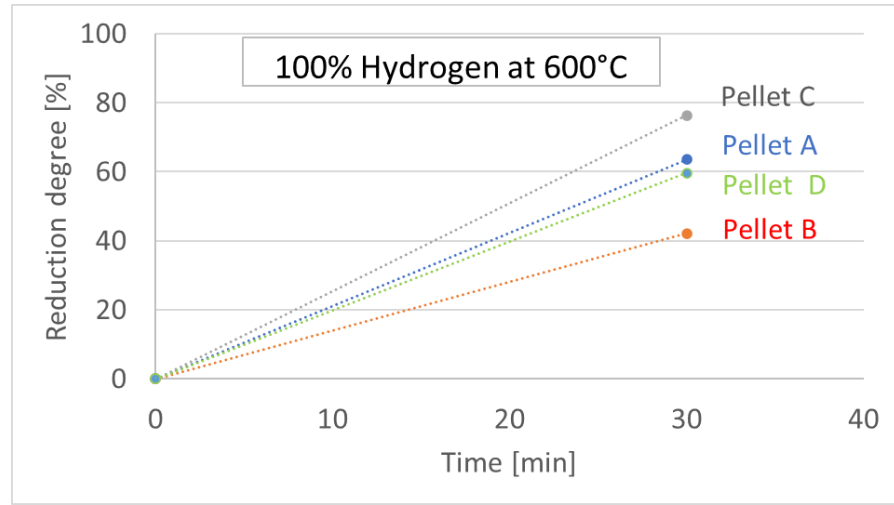
Atmosféra	inertná atmosféra - 100% N ₂ ; izotermická redukčná atmosféra - 100% H ₂
Prietok plynov	N ₂ – 3 l/min., H ₂ – 11 l/min.
Teploty	600 °C, 800 °C
Teplotná výdrž	30 min.
Vzorka	3 kusy peliet z každej vzorky

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

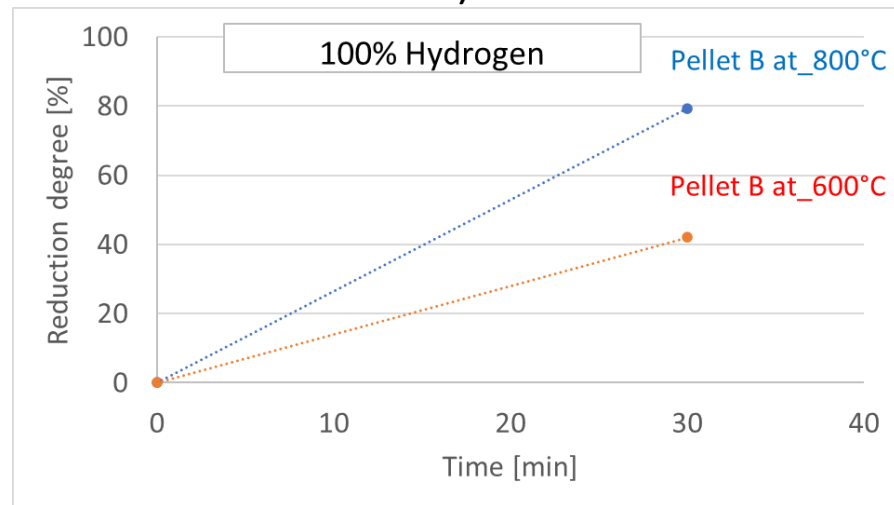
Grafy znázorňujú závislosť redukčného stupňa železných peliet na čase pri redukcii 100% vodíkom za rôznych podmienok.

Na obrázku a) 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 redukciu, približne 50 % po rovnakom čase, čo naznačuje, že táto fluxovaná vzorka má nižšiu schopnosť redukcie za týchto podmienok.

Obrázok b) porovnáva redukovateľnosť 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.

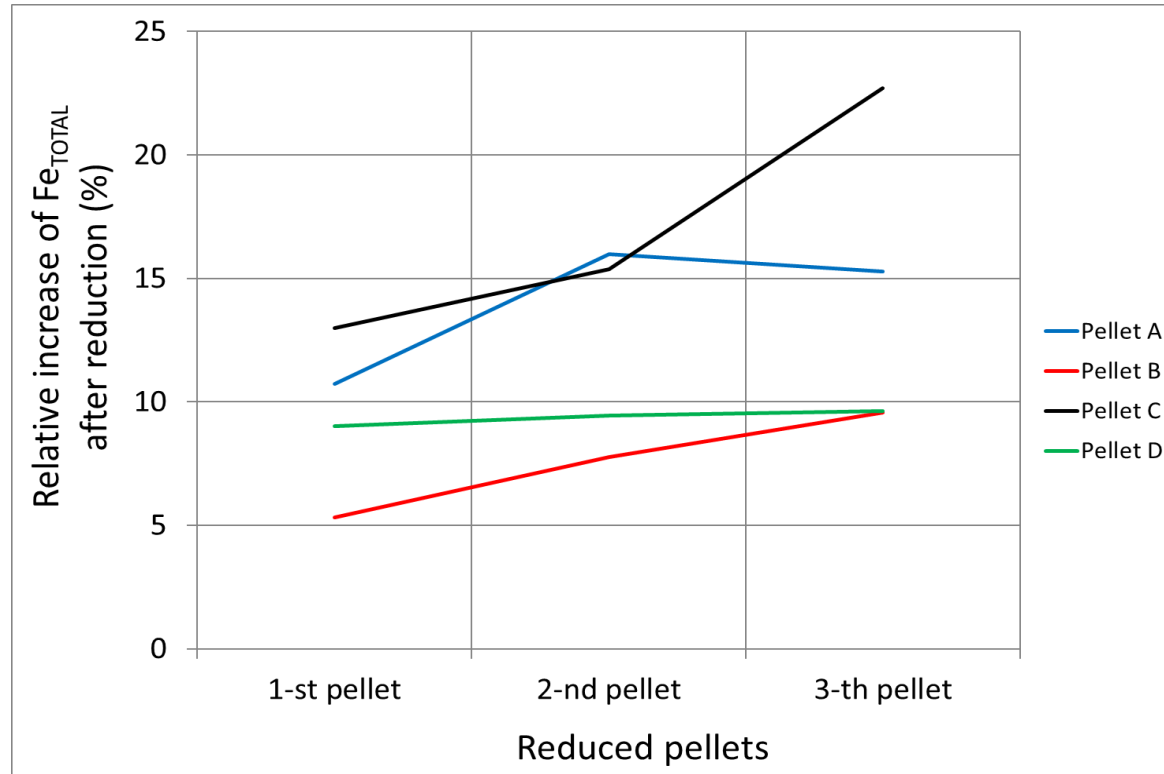


a)



b)

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

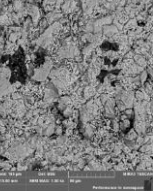
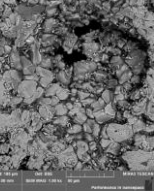
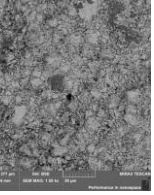
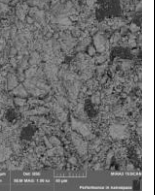
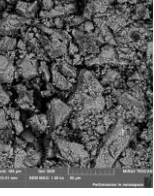
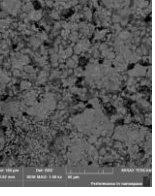
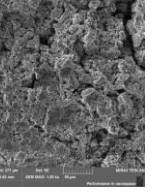
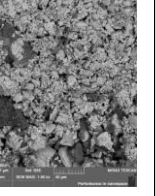


V rámci analýzy boli zaznamenané a potvrdené aj rozdiely v redukcii pre jednotlivé pelety umiestnené v peci (peleta 1, 2 a 3) počas pôsobenia vodíka.

Rozdiely potvrdzujú účinok prúdenia redukčného plynu cez vrstvu, čo je potrebné brať v úvahu.

Porovnanie zmeny % Fe_{CELK} v peletách po redukcii v rámci experimentov v H₂

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

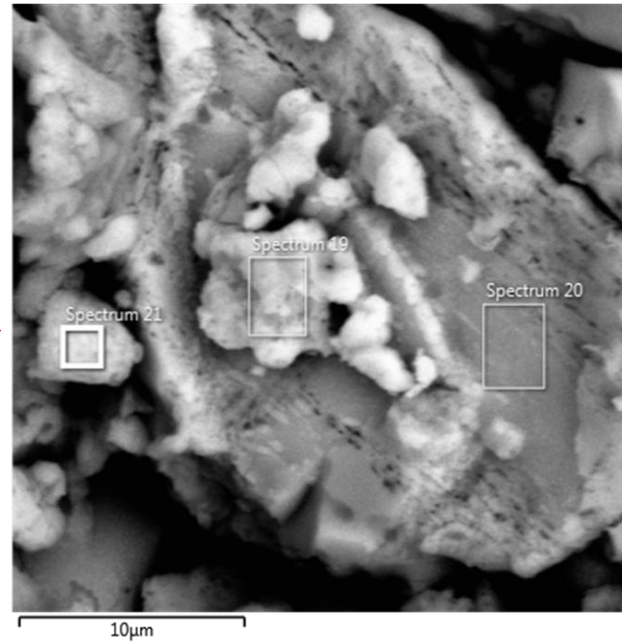
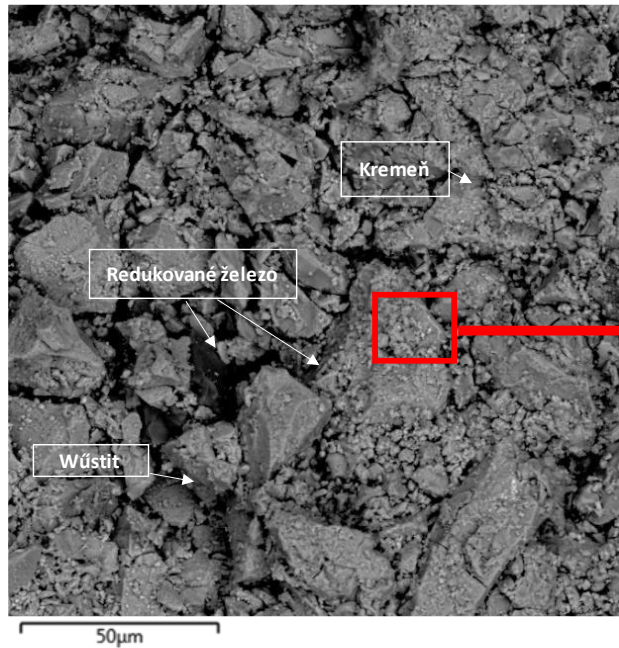
		Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Vstupná peleta	Foto				
	Makro				
	Mikro				
Peleta po redukcii H ₂ pri 600 °C	Foto				
	Makro				
	Mikro				

Z vizuálneho pozorovania peliet môžeme sledovať makroštruktúru peliet, trhlinatosť ako aj rôzne objemy v rámci difúzneho mechanizmu redukcie.

Pevnostné charakteristiky peliet po redukcii boli markantne znížené čo sa prejavilo pri ich delení, kedy nastával ich čiastočný rozpad.

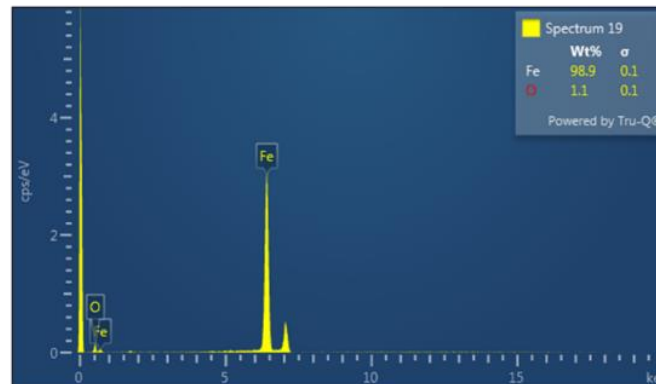
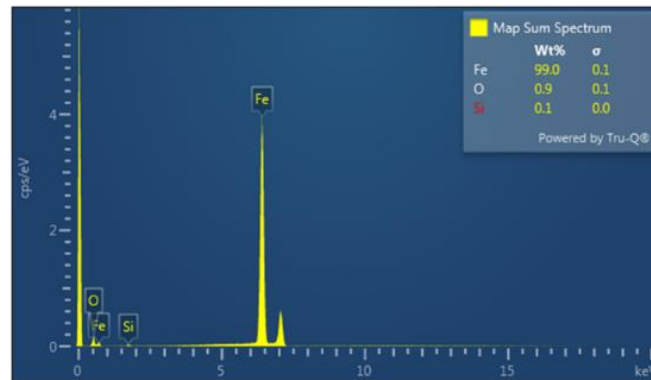
Táto znížená pevnosť zodpovedá zmene štruktúry počas redukcie, nárastu pórovitosti a oslabeniu väzieb v dôsledku fázových premien.

Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



Vzorka peliet A po redukcii obsahuje z hľadiska oxidov železa FeO a vyredukované železo.

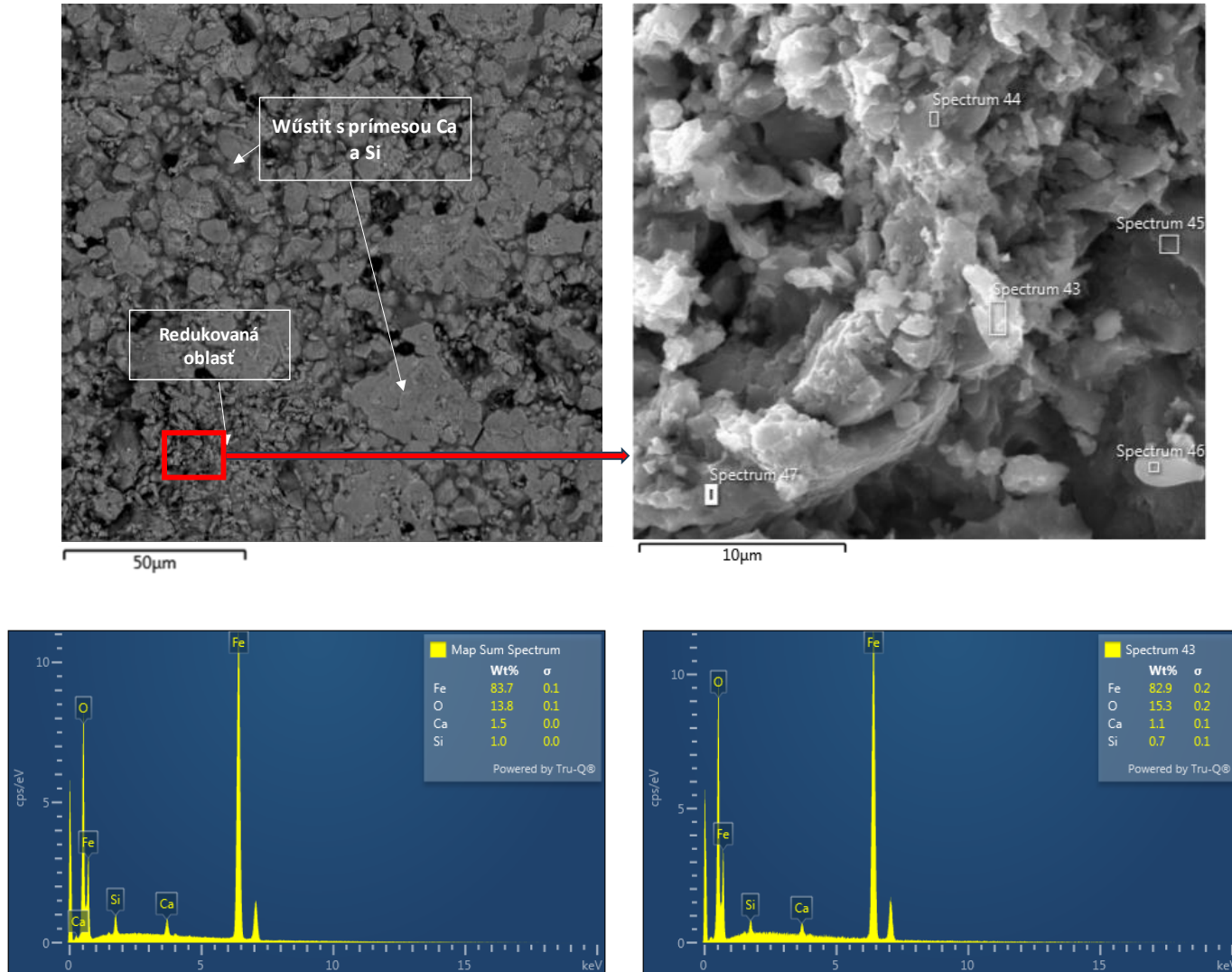
Štruktúra týchto peliet vykazuje zmeny v morfológii a tvare zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou. V štruktúre sa nachádzajú malé útvary na báze vyredukovaného železa.



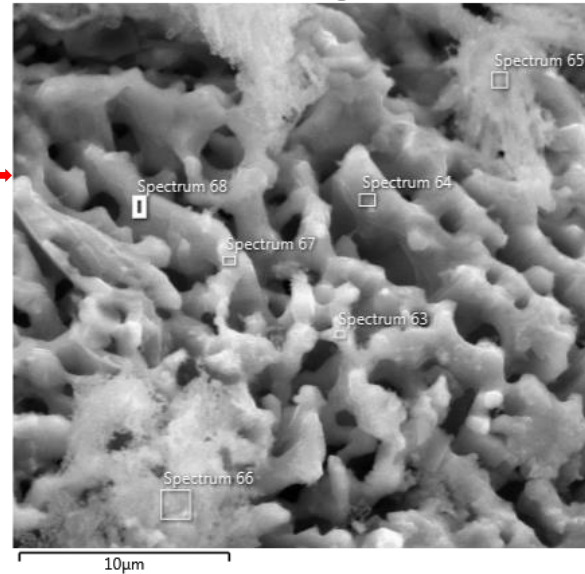
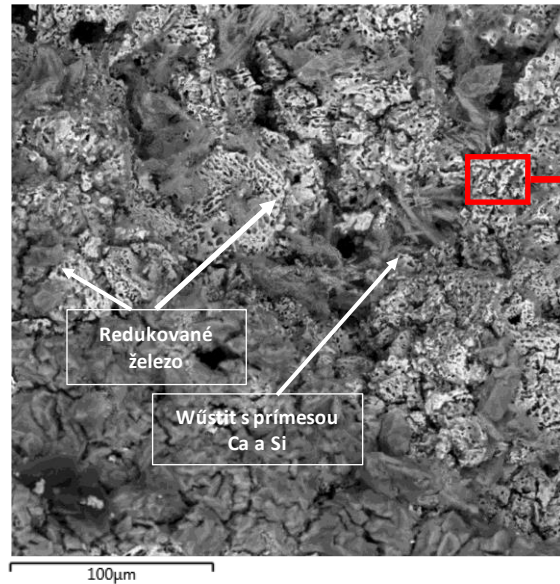
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka

Pelety B, redukované pri 600 °C, sú charakteristické dominantnou prítomnosťou FeO s prímiesami vápnika a kremíka, avšak aj s neredukovanými oblasťami.

Ich štruktúra zostáva podobná pôvodnej vzorke, no obsahuje oblasti s jemnozrnnejšou štruktúrou, ktoré sú spojené s redukovanými zónami.

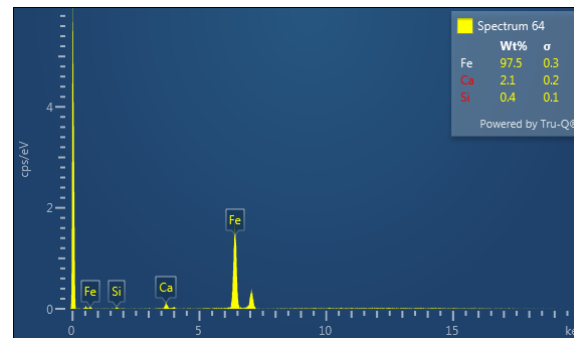
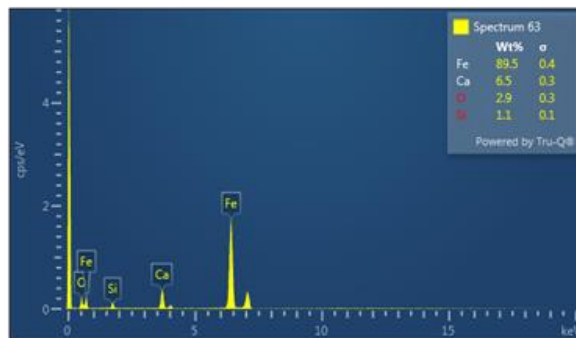


Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka

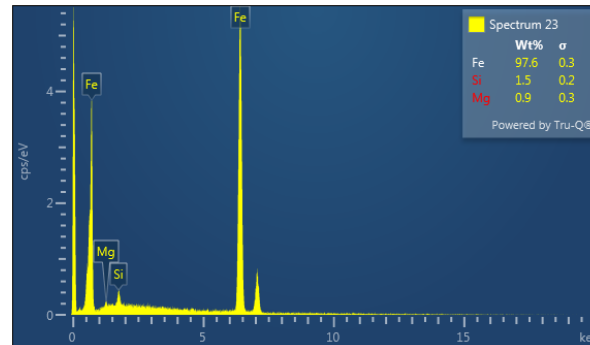
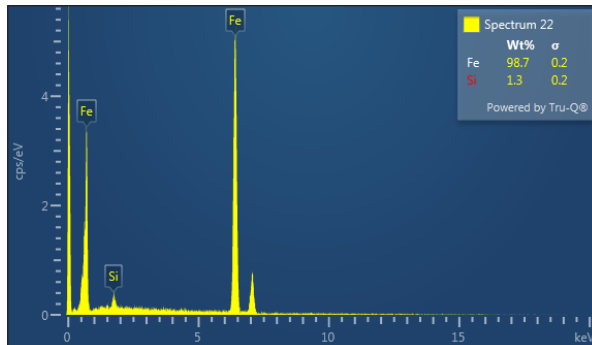
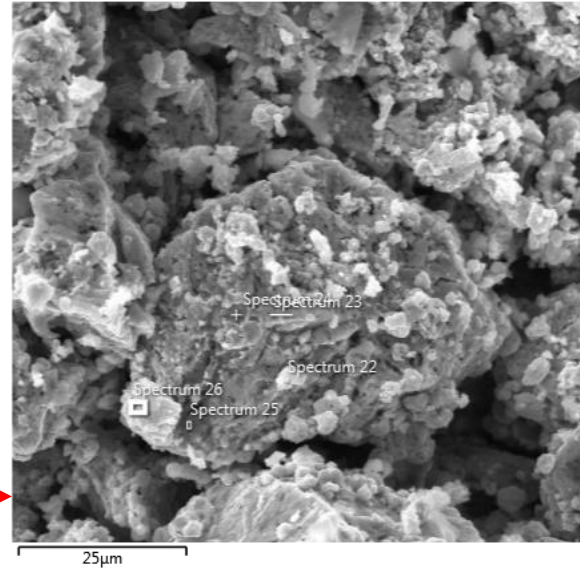
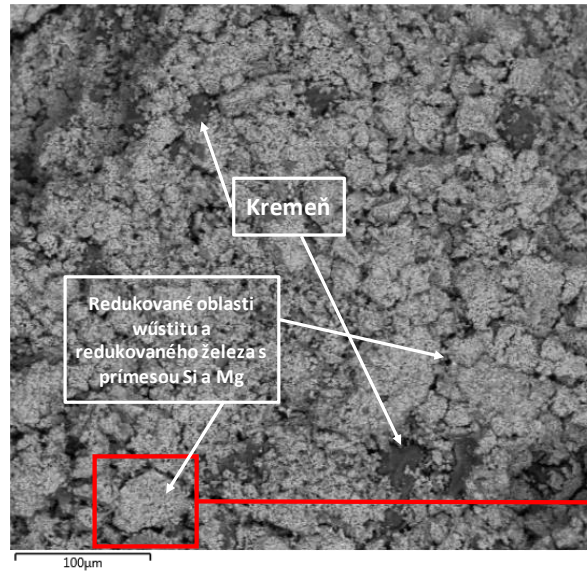


Pelety B po redukcii pri 800 °C v atmosfére vodíka majú prítomnosť FeO a Fe vo fáze redukcie na kovové železo, pričom obsahujú aj prímiesy kremíka a vápnika.

Tieto pelety sú charakteristické svetlými oblasťami s výrazne zvýšenou pórovitosťou, ktoré vychádzajú z redukovaných oxidov.



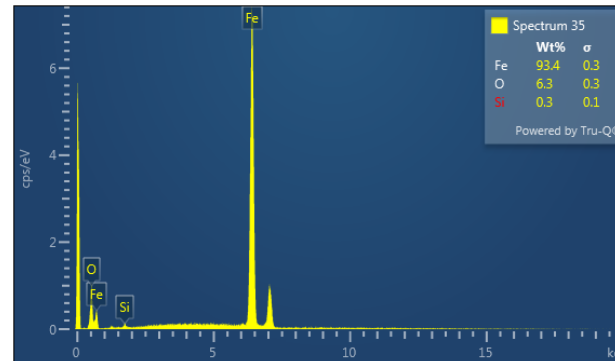
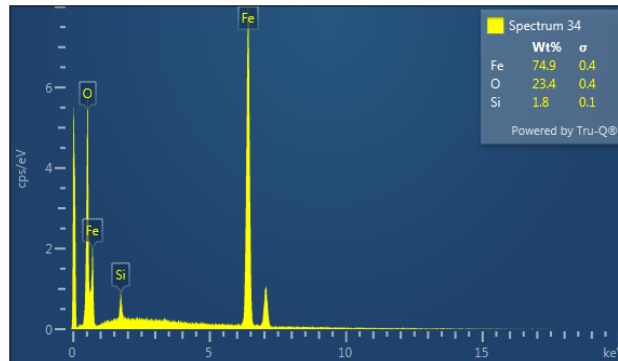
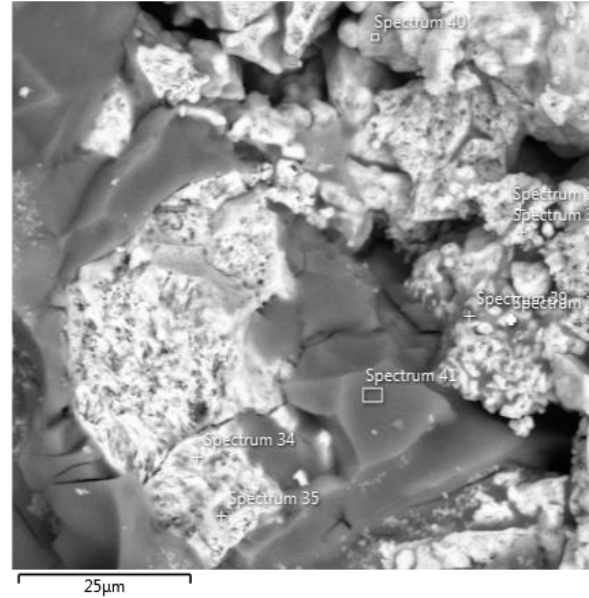
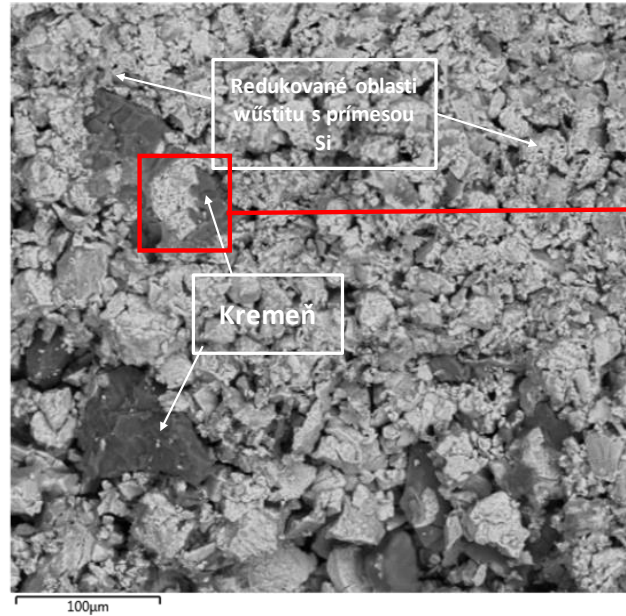
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



Pelety C, redukované pri 600 °C v atmosfére vodíka, obsahujú železné oxidy na báze FeO, ktoré prechádzajú redukciou na kovové železo. Taktiež sú prítomné oblasti kovového železa s prímiesami Si a Mg.

Ich štruktúra sa vyznačuje zmenami v tvare a morfológii zŕn oproti pôvodnej vzorke, pričom obsahuje jemnozrnné útvary na báze redukovaných oxidov železa.

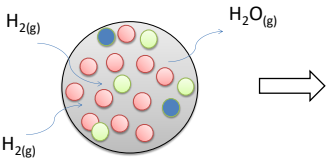
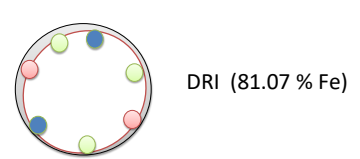
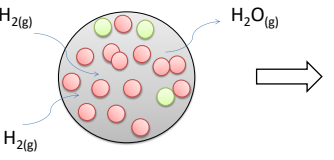
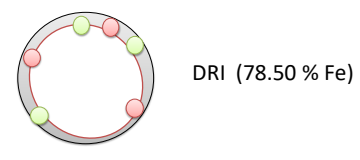
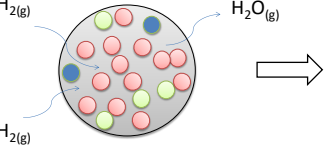
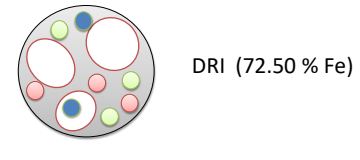
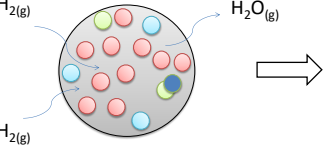
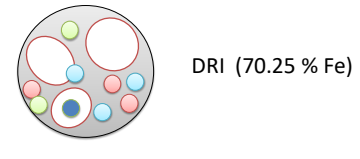
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



Pelety D po redukcii pri 600 °C v atmosfére vodíka vykazujú menšie zmeny v chemickom zložení a štruktúre. Obsahujú železné oxidy na báze Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit) a FeO , ktoré prechádzajú redukciou na elementárne železo. Súčasťou zloženia sú aj kremičitany železa a kremičitany s prímiesami prvkov Ca, K a Mg.

Štruktúra týchto peliet je založená na jemnozrnných útvaroch, ktoré vystupujú na povrch. Po redukcii sa zmenila morfológia a tvar zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou.

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

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			kovové Fe magnetit wüstit Fe kremičitany
peleta A (67.34 % Fe)	15.06 %	hematit magnetit	vysoká			kovové Fe magnetit wüstit
peleta D (65.42 % Fe)	18.83 %	hematit magnetit Fe kremičitany	vysoká			kovové Fe hematit magnetit wüstit Fe kremičitany
peleta B (65.32 % Fe)	26.09 %	hematit magnetit vápenato-kremičité ferity Fe kremičitany	nižšia			kovové Fe hematit magnetit wüstit vápenato-kremičité ferity Fe kremičitany

Legenda:

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

Je zrejmé, že pri teplote redukcie 600 °C bolo dosiahnuté najväčšie relatívne zvýšenie obsahu Fe_{CELK} pri peletách C a A.

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.

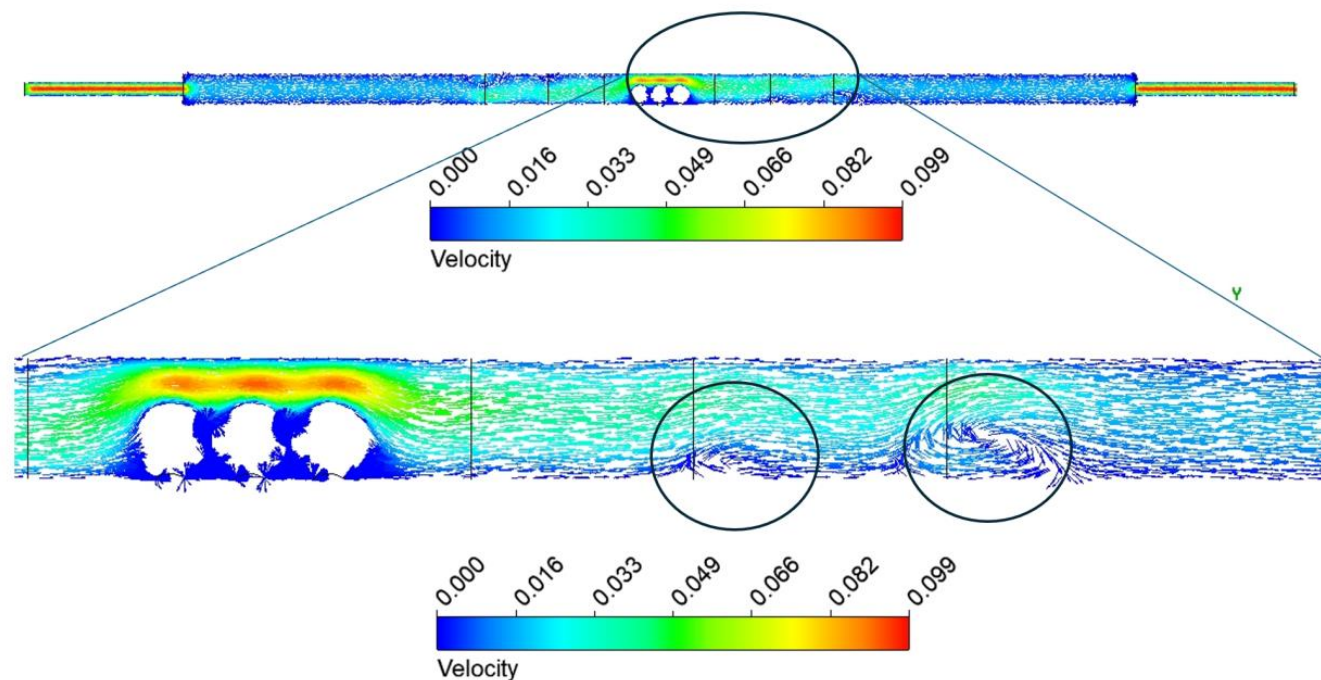
V prípade peliet B bola v redukovanom produkte prítomná ťažko redukovateľná fáza železovápenatých kremičitanov z pôvodnej pelety, ktorá zhoršuje redukčné reakcie.

Pelety D a B obsahovali nižší podiel vyredukovaných Fe zŕn a na druhej strane obsahovali vyšší podiel kremičitanov (v prípade peliet D to boli kremičitany železa a v prípade peliet B to boli železovápenaté kremičitany) ako pelety C a A.

Tvorba simulácii prúdenia redukčného plynu

Simulácia prúdenia redukčného plynu

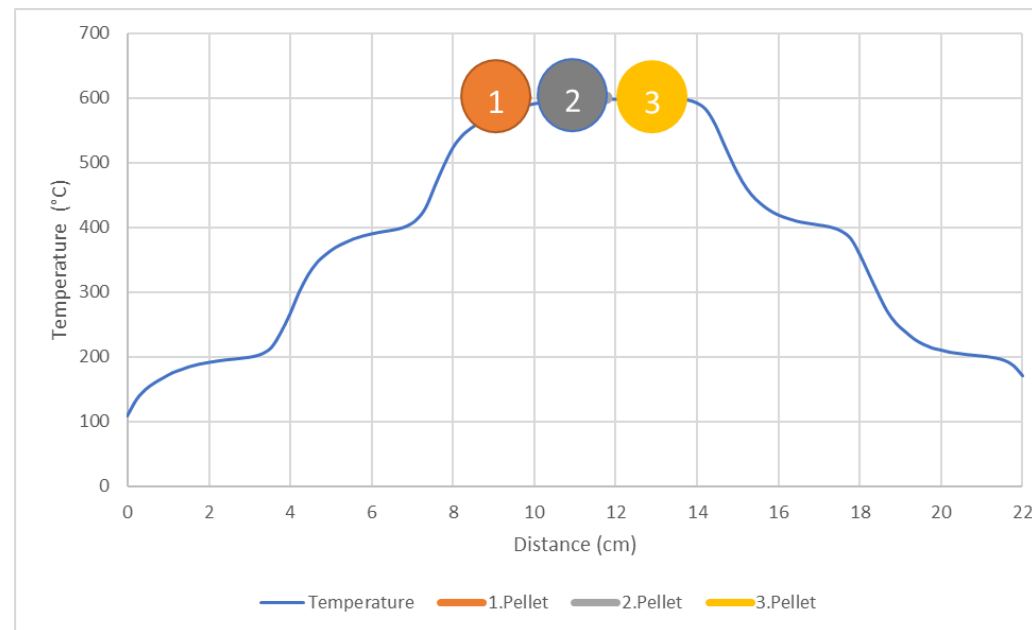
Na základe zariadenia použitého pri redukcii peliet bol vyvinutý matematický model na určenie kľúčových charakteristík procesu, ako je rozdelenie teplotného poľa a prúdenie tekutiny v systéme. Model bol vytvorený pomocou softvéru Ansys 2023 R1.



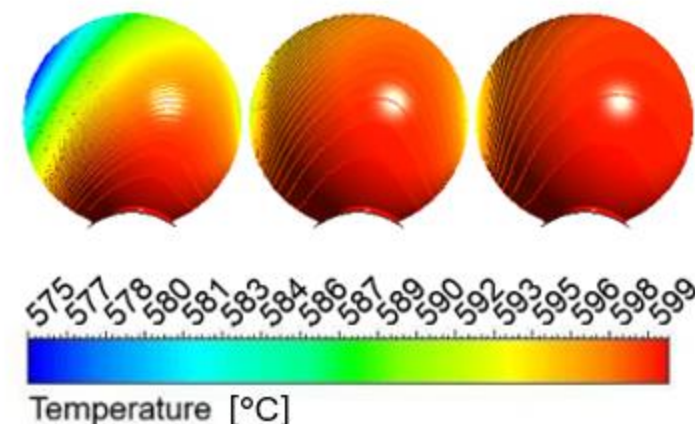
Obrázok ilustruje rozloženie rýchlostného poľa v systéme. V dôsledku prúdenia plynu prechádzajúceho z teplejších zón do chladnejších, čo je sprevádzané zmenou hustoty plynu, sa v oblasti za peletami vytvárajú vírové zóny. Turbulentná oblasť za tromi peletami môže tiež ovplyvniť redukčný efekt, keďže ovplyvňuje čas pobytu reaktantov a zvyšuje difúziu reagujúcich zložiek.

Simulácia prúdenia redukčného plynu

Výsledky matematického modelu, prezentované na obrázkoch, ilustrujú zmeny teplotného poľa plynnej atmosféry vo výhrevnom pásme keramickej trubice v ktorej boli umiestnené vzorky počas redukcie na izotermickej teplote.



Simulácia prúdenia sa týkala teda iba fázy izotermickej redukcie a simulovala sa zmena teploty plynnej fázy prúdiacej cez daný systém. Obrázok jasne ukazuje, že prúd redukčného činidla (H_2) ovplyvňuje rozloženie teploty v blízkosti peliet, pričom ochladzuje oblasť okolo prvej pelety.

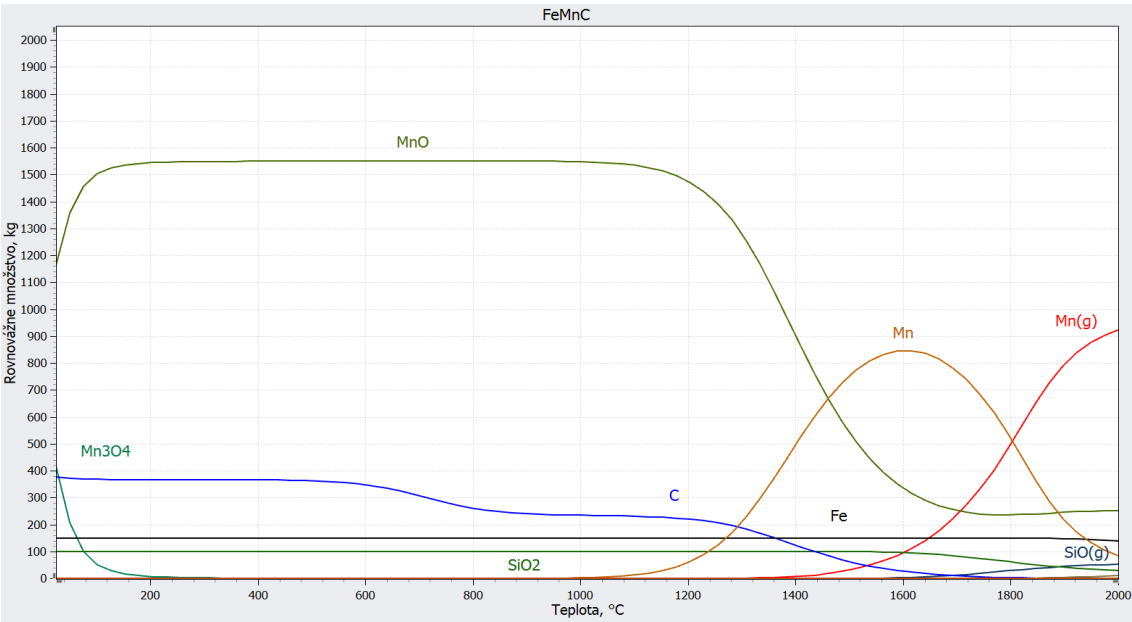
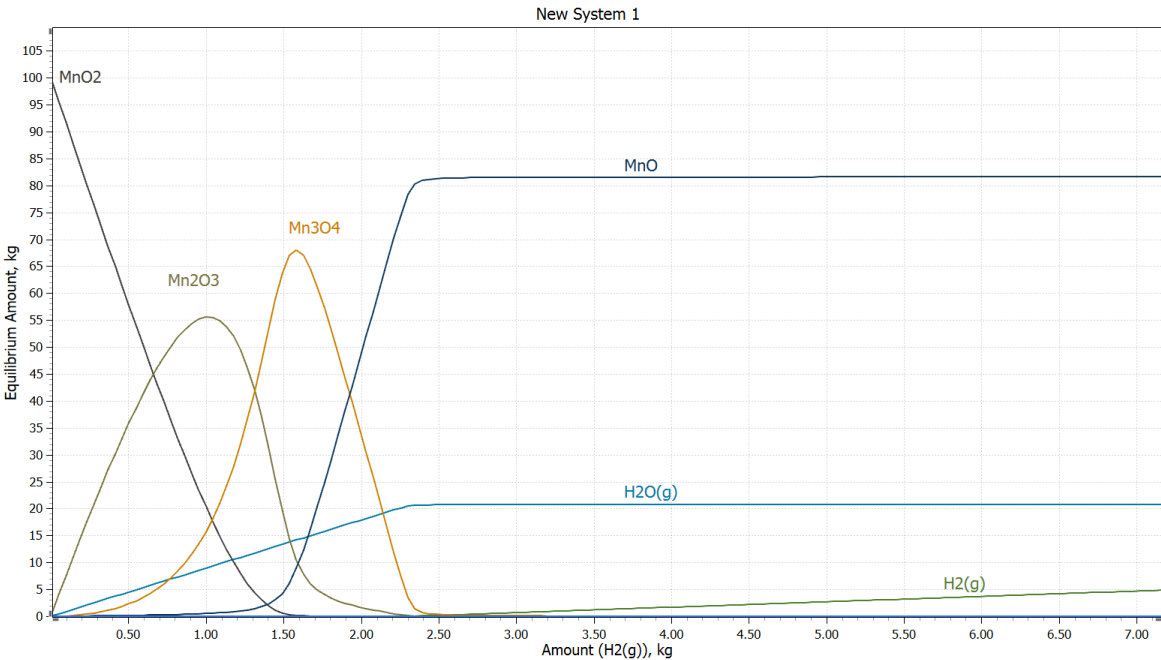


Matematicko–bilančný model materiálovo-tepelnej bilancie
výroby kovového Mn a FeMn za použitia vodíka.

Matematicko–bilančný model Mn a FeMn

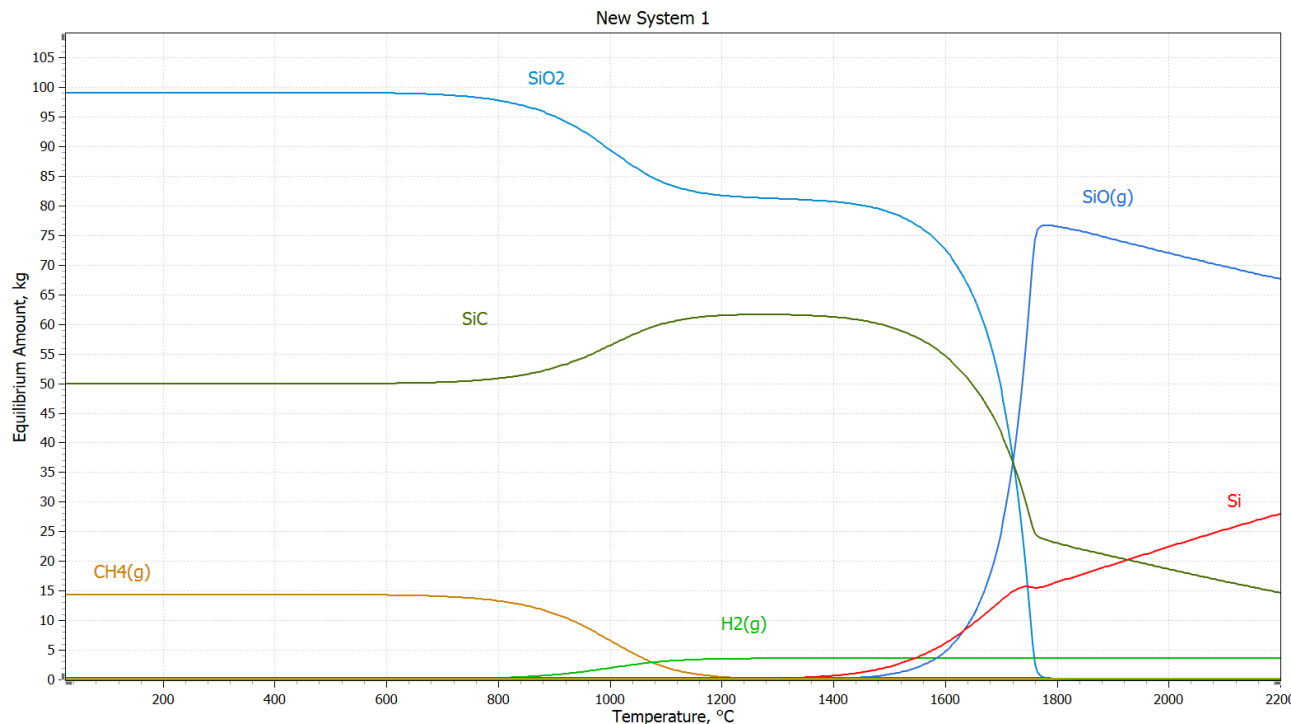
Uvedený model umožňuje kontrolu celkového tepelného efektu redukčných reakcií (predredukcia Mn rúd vodíkom a následná redukcia MnO uhlíkom), pričom pri výpočtoch pracuje s predikciou fázového zloženia Mn rúd pri redukčných teplotách.

Heat and Material Balance - F:\Moje dokumenty\Vyskum\OFZ-vyrobnost\HSC vyrobnost\FeMnCl.BAL												
File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help												
P26												
	INPUT SPECIES (I)	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H kWh	Total H kWh	Lat H	Tot H	MW	Dens	DBNo
1	Mn ruda 1	25.000	31.378	2200.000	0.579	0.00	-4636.19					P
2	MnO2	25.000	20.324	1766.871	0.348	0.00	-2935.80	0.000	-144.433	86.937	5.080	2
3	Fe2O3	25.000	0.329	52.515	0.010	0.00	-75.18	0.000	-228.611	159.692	5.240	2
4	SiO2	25.000	2.859	171.779	0.066	0.00	-723.36	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
5	Al2O3	25.000	0.517	52.761	0.013	0.00	-240.86	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
6	CaO	25.000	0.438	24.540	0.007	0.00	-77.18	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
7	MgO	25.000	0.219	8.834	0.002	0.00	-36.63	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
8	P2O5	25.000	0.017	2.454	0.001	0.00	-7.23	0.000	-418.069	141.943	2.300	2
9	H2O	25.000	6.675	120.245	0.131	0.00	-529.95	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
10	Mn ruda 2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00					P
11	MnO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-144.433	86.937	5.080	2
12	Mn2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-265.800	157.874	4.500	2
13	Mn3O4	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-385.500	228.812	4.840	2
14	Fe2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-228.611	159.692	5.240	2
15	SiO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
16	Al2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
17	CaO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
18	MgO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
19	P2O5	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-418.069	141.943	2.300	2
20	H2O	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
21	Mn ruda 3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00					P
22	MnCO3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-248.361	114.947	3.700	2
23	Mn(OH)2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-193.333	88.953	3.260	2
24	FeCO3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-205.713	115.856	3.900	2
25	SiO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
26	Al2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
27	CaO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
28	MgO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
29	P2O5	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-418.069	141.943	2.300	2
30	H2O	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
31	Fe triesky	25.000	2.142	130.000	0.030	0.00	-8.50					P
32	Fe	25.000	1.979	110.500	0.014	0.00	0.00	0.000	0.000	55.847	7.860	2
33	Fe2O3*H2O	25.000	0.084	14.950	0.005	0.00	-2.76	0.000	-32.768	177.707	3.020	2



Termodynamický model pre výrobu ultračistého kremíka za
pomocí vodíka.

Termodynamická simulácia reakčného mechanizmu CH_4 s procesným plynom z výroby kremíka



V rámci výskumu výroby ultračistého kremíka pomocou vodíka bol vyvinutý nový termodynamický model, ktorý predpovedá množstvo a zloženie produktov.

Predpokladá sa, že karbotermická redukcia kremeňa môže viesť k získaniu nielen vyredukovaného kremíka, ale aj ultračistého SiO_2 , ktorý vzniká pri vyparovaní $\text{SiO}(\text{g})$ a jeho oxidácii. Časť $\text{SiO}(\text{g})$ sa následne získa reakciou s metánom alebo zemným plynom, čím vznikne ultračistý SiC a vodík. Tento proces bude prebiehať v ekologickej plazmovej peci pri teplotách 2200 - 2400 °C, kde bude vyredukovaný ultračistý kremík pomocou reakcie SiC a SiO_2 . Vodík by sa použil pri redukcii železných a mangánových rúd.

Vývoj novej metodiky puchnutia peliet v redukčnej atmosfére
generovaného CO

Puchnutie peliet v redukčnej atmosfére generovaného CO

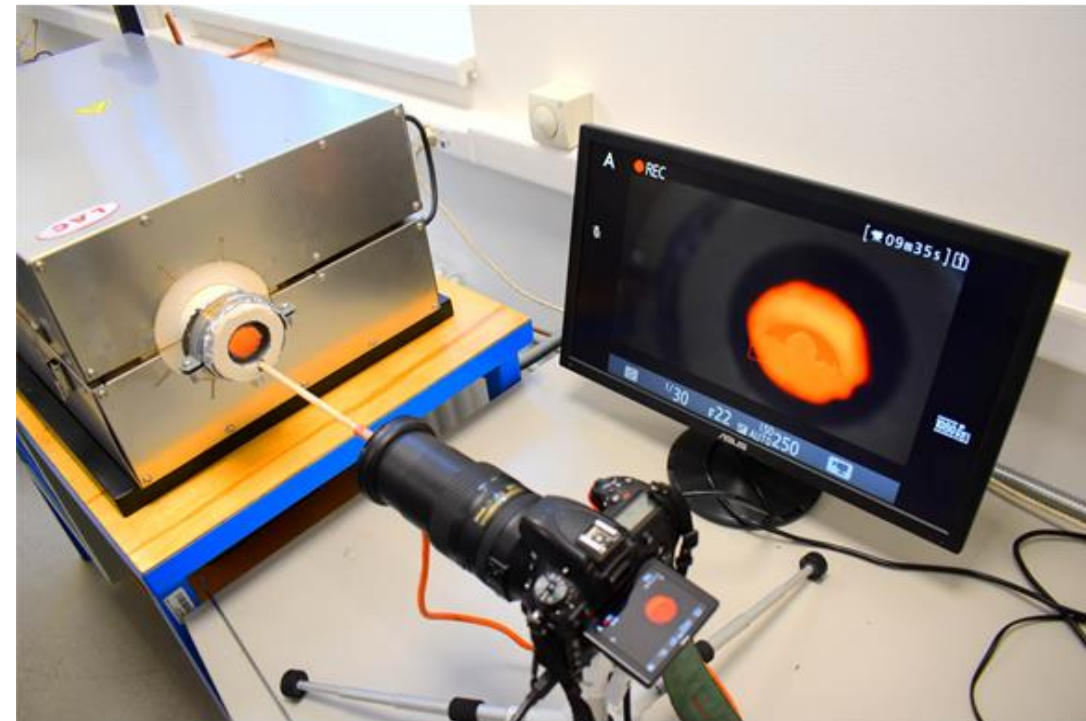
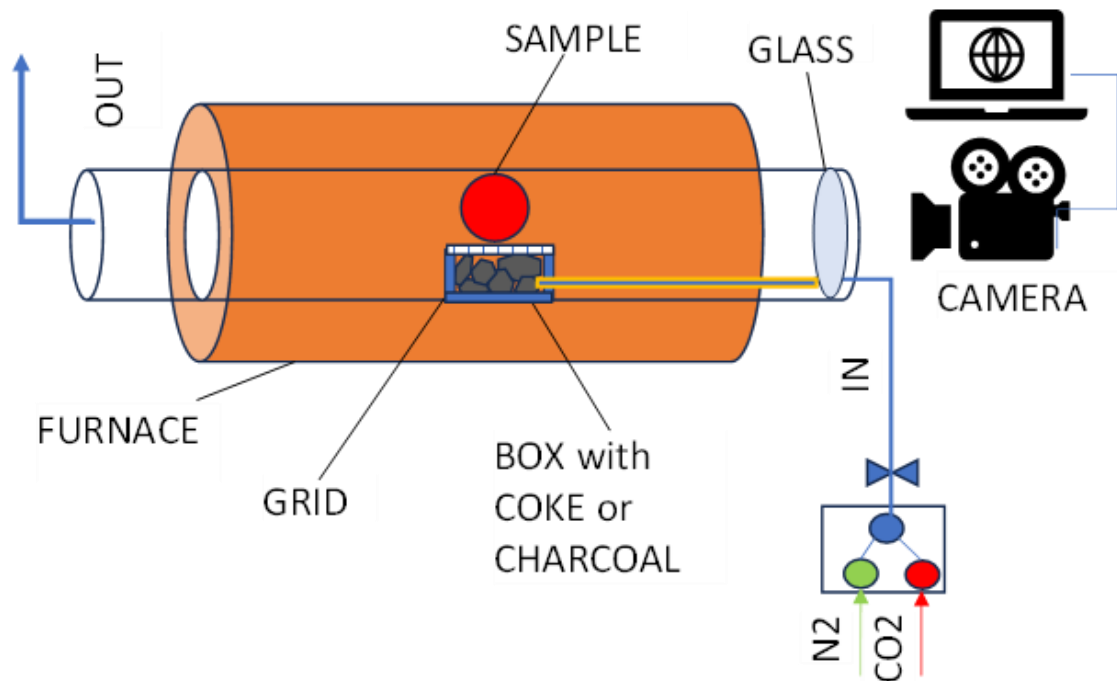


Schéma aparatúry pre meranie puchnutia peliet (vľavo) a reálna aparatúra (vpravo)

Metodika:

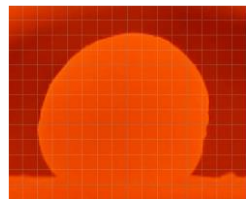
- Metodika pomocou CO sa použila na vytvorenie referenčného rámca.
- Metodika bude v ďalšom výskume využitá pri redukcii vodíkom (H_2).
- Bol realizovaný návrh testov a zostavenie funkčnej aparatúry.
- Boli realizované testy puchnutia v zvolených podmienkach.
- Hodnotenie objemových zmien bolo realizované 2metodikami spracovania obrazu.
- Vyhodnotili sa objemové zmeny RSI a porovnanie priebehov objemových zmien v čase.

$$RSI(t)=(V_t-V_0/V_0)*100 \text{ [%]}$$

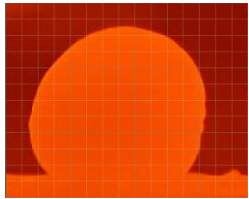
kde: V_t - objem v čase t , V_0 -východzí objem

Puchnutie peliet v redukčnej atmosfére generovaného CO

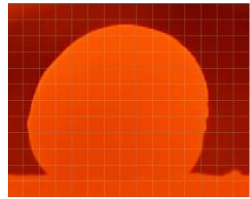
Použitie metód PC videnia 2 metodikami (cez Python a Image J)



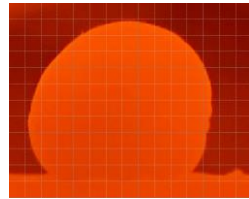
1 min.



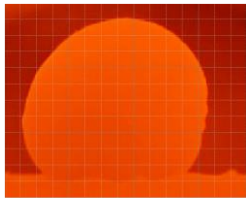
3 min.



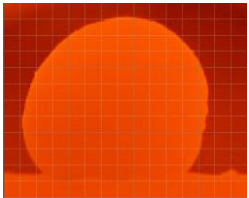
6 min.



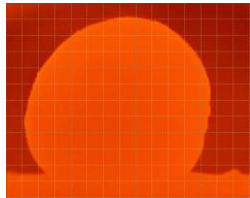
10 min.



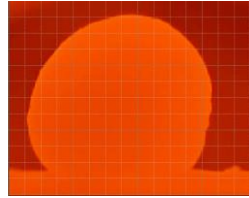
15 min.



20 min.

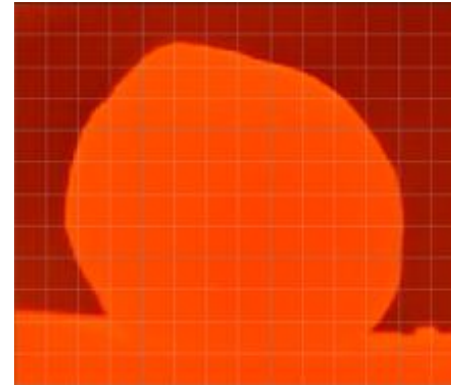


40 min.



60 min.

Analýza videozáznamu a framovanie



Transformácia obrazu a dátová analýza

Pomocou metodiky je možné sledovať:

- Rozdielnosť kinetiky objemových zmien peliet
- Rozdielnosť maxím RSI

Pre hlbšiu analýzu puchnutia peliet bude potrebné overiť vplyv T a atmosféry. Metodika je dostatočne citlivá a odporúčaná pre testovanie peliet v redukčnej atmosfére vodíka.

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov (LTRM)

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov (LTRM)



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.

Laboratórium je vybavené pecnými agregátmi :

- zariadenie RF-33/TV/RD zariadenie
- LAC – odporová pec s retortou

Laboratórium bolo vybudované za účelom možnosti výskumu rudných surovín v podmienkach riadenej atmosféry (vrátane vodíka) a teplotného režimu.

LTRM poskytuje možnosti testovania nielen redukovateľnosti ale aj napr. objemových zmien počas ohrevu (resp. redukcie) a pevnosti.

Na výstavbe LTRM 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.

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov (LTRM)



Otvorenie laboratória v rámci partnerstva s U.S. Steel Košice

Dňa 28.11. 2024 bolo slávnostne otvorené laboratórium (LTRM) za prítomnosti vedenia Fakulty materiálov, metalurgie a recyklácie a vedenia spoločnosti U.S. Steel Košice.

Toto otvorenie predstavuje významný krok v posilnení spolupráce medzi akademickou a priemyselnou sférou, čo je kľúčové pre výskum a vývoj v oblasti metalurgie.

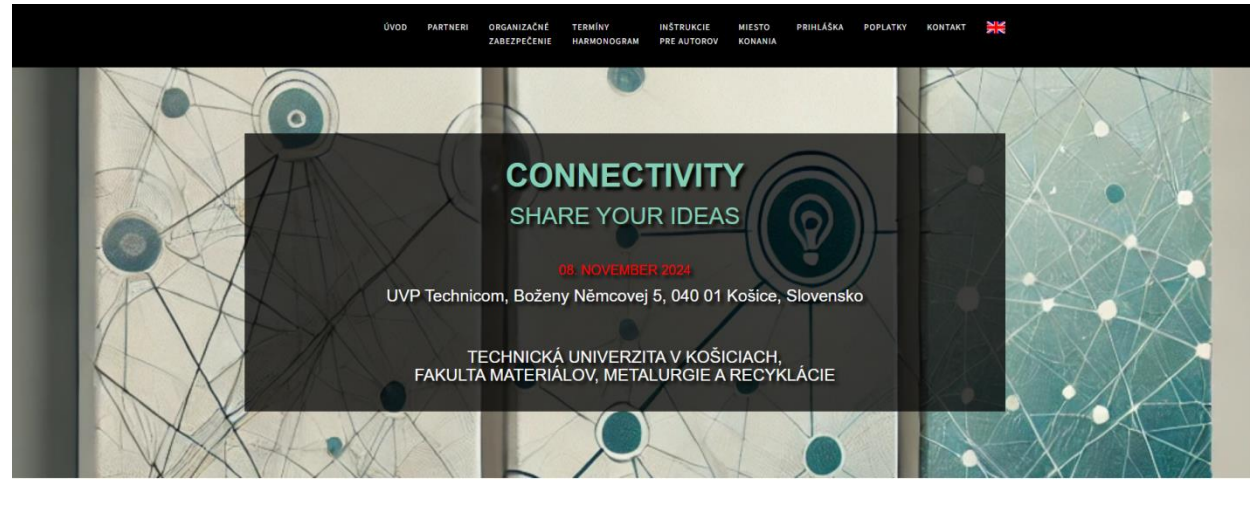
Otvorenie laboratória v rámci spolupráce s Výskumno – inovačným a technologickým centrom, n.o. v Košiciach.

Dňa 15.1. 2025 bolo slávnostne otvorené laboratórium (LTRM) za prítomnosti vedenia Fakulty materiálov, metalurgie a recyklácie a riaditeľky Výskumno – inovačného a technologického centra, n.o. v Košiciach.

LTRM je spoločným laboratóriom FMMR TUKE a Výskumno – inovačného a technologického centra, n.o. v Košiciach.

Ďalšie výsledky riešenia projektu APVV-21-0142
v roku 2024.

Aktívne príspevky na konferenciách



Zuzana Miškovičová:

Laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov

Róbert Findorák:

An alternative methodology for evaluating the reduction potential of BF pellets with hydrogen

Vedecké publikácie v karentovaných časopisoch – rok 2024

Publikované



Review

An Overview Analysis of Current Research Status in Iron Oxides Reduction by Hydrogen

Zuzana Miškovičová ^{*,}, Jaroslav Legemza, Peter Demeter , Branislav Buľko , Slavomir Hubatka , Martina Hrubovčáková , Peter Futáš and Róbert Findorák



Article

New-Generation Materials for Hydrogen Storage in Medium-Entropy Alloys

Dagmara Varcholová ^{1,2,*}, Katarína Kušnírová ², Lenka Oroszová ² , Jens Möllmer ³, Marcus Lange ³, Katarína Gáborová ¹, Branislav Buľko ¹ , Peter Demeter ¹ and Karel Saks ^{1,2}

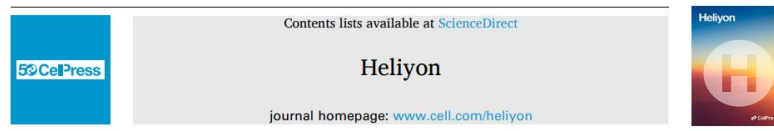


Article

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

Peter Futas ^{1,*} , Alena Pribulova ¹, Vladimír Sabik ¹, Jozef Petrik ¹ , Peter Blasko ¹ and Marcin Brzeziński ²

Heliyon 10 (2024) e33623



Research article

Analysis of the possibilities of reducing the levels of residual stresses in casting produced from synthetic cast iron

Peter Futas ^{a,*}, Miroslav Pástor ^b, Alena Pribulova ^a

^a Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Technical University of Kosice, Letna 9, 042 00, Kosice, Slovak Republic

^b Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Kosice, Letna 9, 042 00, Kosice, Slovak Republic

V recenznom konaní



Article

Experiments and simulations on the low temperature reduction of Iron-ore oxide pellets by hydrogen

Zuzana Miškovičová ¹, Róbert Findorák ^{1,*}, Jaroslav Legemza ¹, Róbert Dzurnák ¹, Branislav Buľko ¹ and Peter Demeter ¹, Róbert Maliňák ², Andrea Egryová ²

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 Dzurnák and Iveta Vasková

Vyvolaný a podaný projekt pre výzvu VV-MVP-24-NEWPROJECT-28998



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

VV MVP 2024

Základný výskum / Basic research

VV-MVP-24-0150

VV MVP – A1		Základné informácie o projekte
		Basic information on the project
01	Evidenčné číslo projektu	VV-MVP-24-0150
	Project ID	
02	Dátum podania	10. 7. 2024 8:55:52
	Date of submission	
03	Názov projektu	Nové digitálne technológie v metalurgickej výrobe kovov s využitím vodíka
	Project title in English	New Digital Technologies in Metallurgical Metal Production Using Hydrogen
04	Akronym projektu	DIGIMETH2
	Acronym of the project	DIGIMETH2
05	Odbor vedy a techniky	020718 - Získavanie a spracovanie zemských zdrojov
	R&D specialization	020718 - Obtaining and processing of earth resources
06	Charakter výskumu	Základný výskum
	R&D characterization	Basic research
07	Začiatok riešenia projektu	01.02.2025
	Project start	
08	Koniec riešenia projektu	31.12.2027
	Project end	

V roku 2024 bol riešiteľským pracoviskom podaný projekt VV-MVP-24-NEWPROJECT-28998 Nové digitálne technológie v metalurgickej výrobe kovov s využitím vodíka a aktuálne prebieha príprava nového APVV projektu, ktorý bude nadväzovať na aktuálny projekt APVV-21-0142.

Podaný projekt pre výzvu „EÚ HORIZON“:

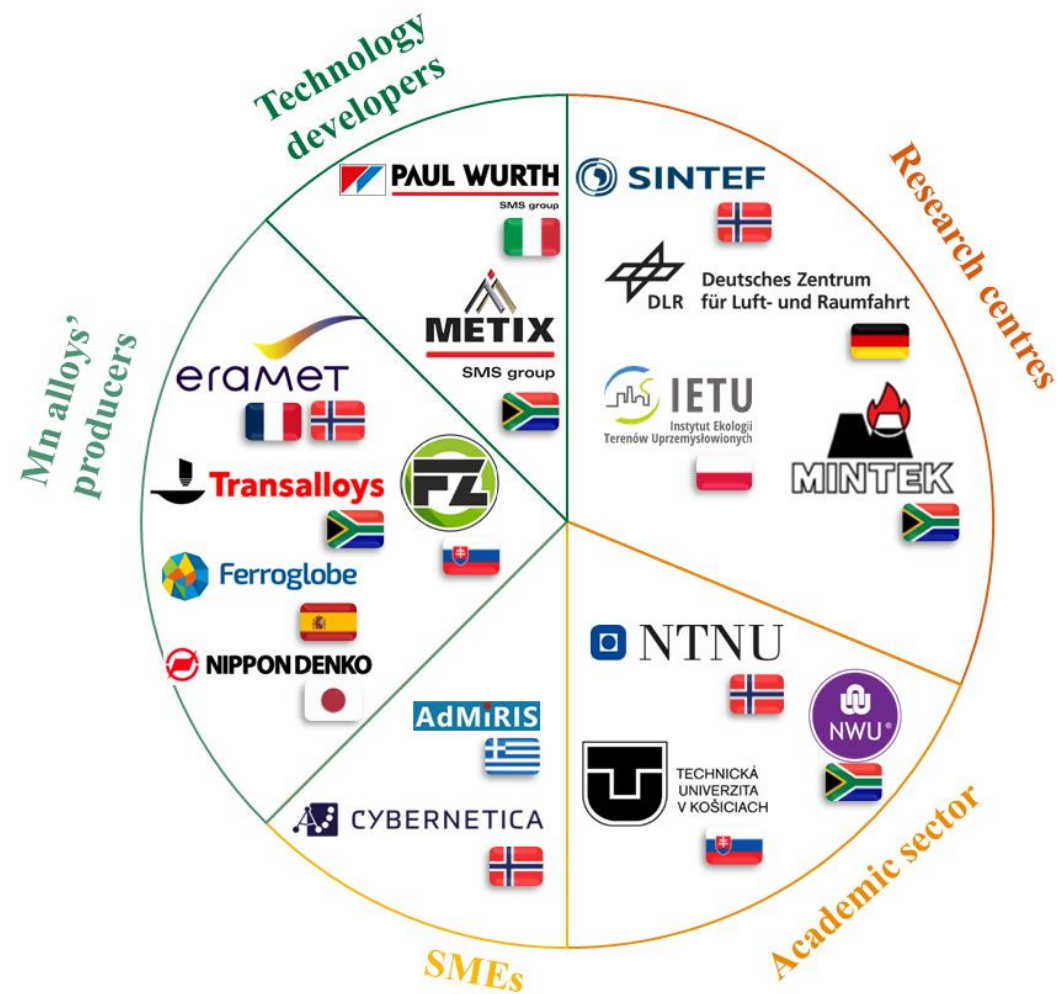


Podaný projekt „New Process Routes Enabling Mn Alloy production with H₂ (PreMa 2)“ je zameraný na Zníženie emisií CO₂ a spotreby energie pri výrobe Mn-zliatin a Vývoj technológií na využitie plynného vodíka na predúpravu a výrobu Mn-zliatin. V projekte sú zastúpené najlepšie svetové výskumné centrá v 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

Nadviazanie spolupráce so zahraničnými partnermi

V roku 2024 bola realizovaná spolupráca medzi riešiteľským pracoviskom a Katedrou metalurgických technológií Fakulty materiálno-technologickej Vysoké škola báňské - Technické univerzity Ostrava (Česká republika).

Cieľom spolupráce bola prezentácia a propagácia výsledkov riešenia projektu APVV 21 – 0142. V rámci spolupráce sa špecifikovali aj konkrétne formy vedecko-výskumných aktivít v oblasti plazmových technológií, ktoré bude možné využiť v rámci experimentálnej a publikačnej činnosti.

V roku 2024 bola realizovaná spolupráca medzi riešiteľským pracoviskom a Silesian University of Technology (Poľská republika). Cieľom spolupráce bola prezentácia a propagácia výsledkov riešenia projektu APVV 21 – 0142.

V rámci spolupráce sa špecifikovali aj konkrétne formy vedecko-výskumných aktivít v oblasti priamej redukcie Fe peliet a aglomerátov v atmosfére vodíka, ktoré bude možné využiť v rámci experimentálnej a publikačnej činnosti.



**Silesian
University
of Technology**

Úlohy na rok 2025.

Naplánované úlohy na rok 2025

Na posledný polrok 2025 sú naplánované nasledujúce úlohy:

- Vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka
- Tvorba interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo-tepelnej bilancie
- Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach
- Finalizácia výsledkov laboratórnych experimentov a optimalizačných krokov v rámci redukcie Fe a Mn surovín vodíkom
- Realizácia optimalizačných krokov v rámci redukcie vodíkom – laboratórne overovanie:
 - optimalizácia reakčných časov
 - optimalizácia tlakových pomerov a množstva vodíka v reakčnej zóne
- Vydanie novej vedeckej monografie a skrípt z oblasti redukcie Fe a Mn surovín vodíkom



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

