



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: 4. časť - rok 2025)



Číslo projektu : APVV-21-0142

Trvanie projektu: 1.7. 2022 – 30.6. 2025

Zámer projektu APVV



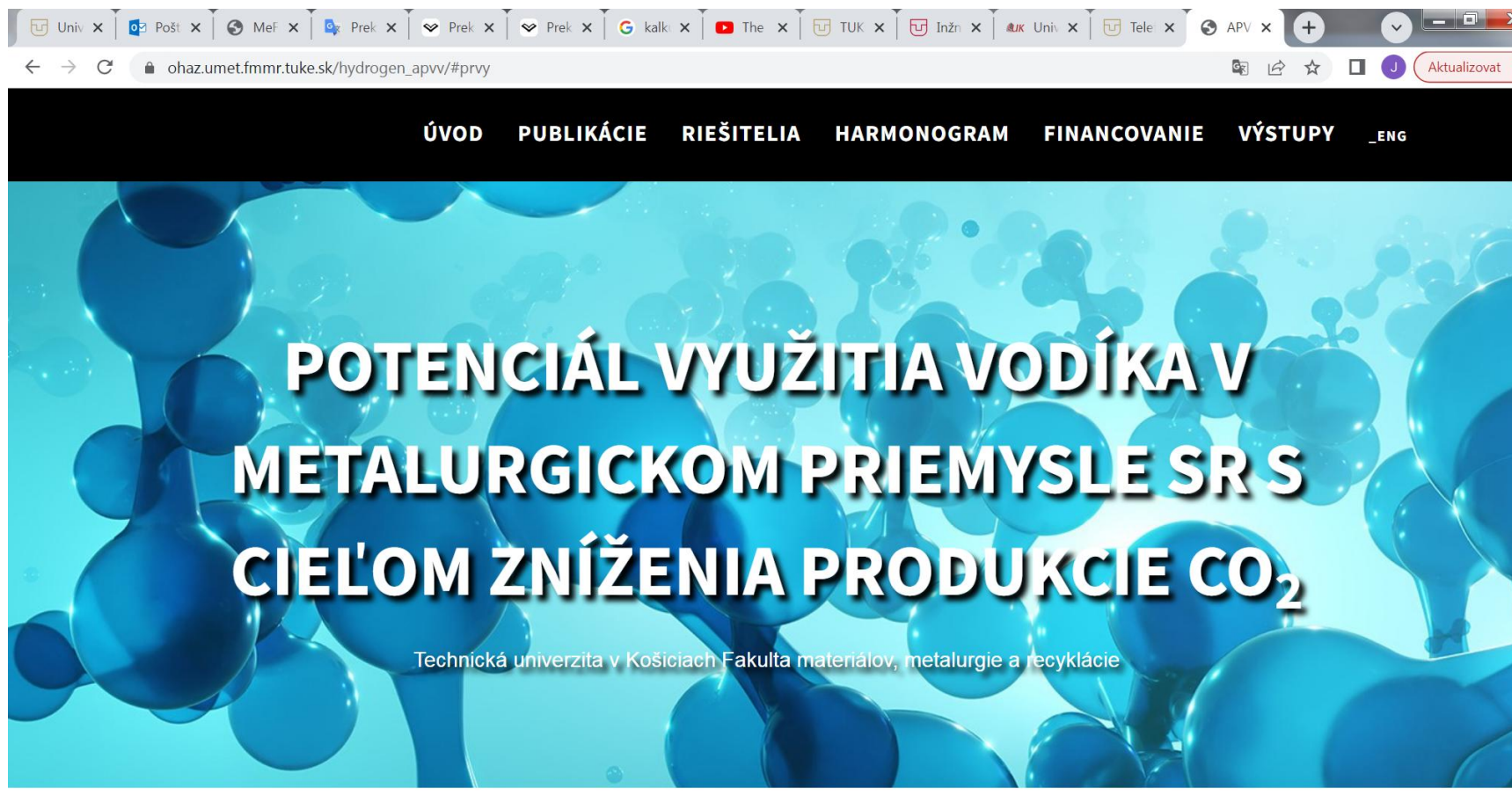
AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

- 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

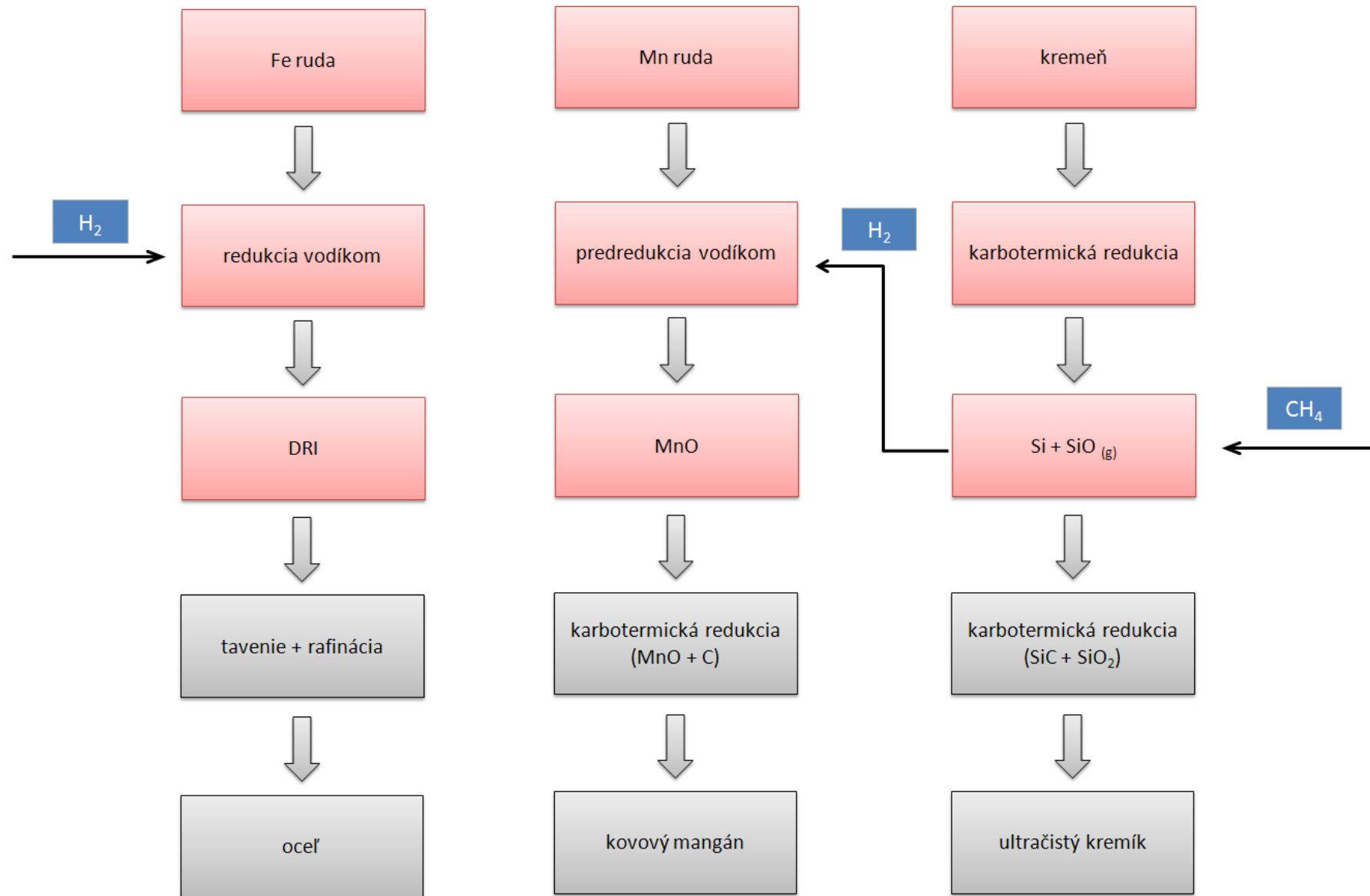


AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



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

Zameranie projektu APVV



 nosné úlohy v rámci laboratórnych experimentov



Štruktúra projektu - 4. rok riešenia (1/2025 – 6/2025)

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

Realizované úlohy v roku 2025

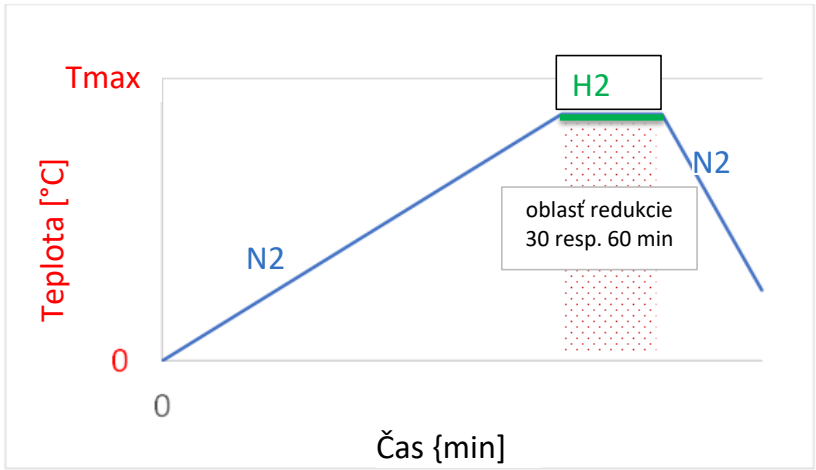
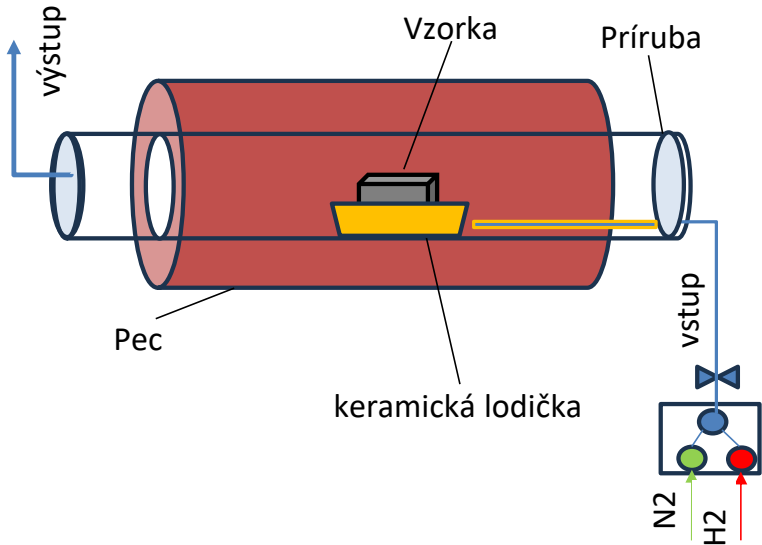
- doplnenie interaktívneho dokumentu zo spracovania vedeckých publikácií
- doplnenie materiálového výskumu o niektoré fyzikálno-chemické vlastnosti Fe a Mn surovín (rúd a peliet)
- doplnenie termodynamických modelov v programe HSC Chemistry
- vývoj a upresnenie matematických modelov
- **redukcia Mn rudy pomocou vodíka v trubkovej odporovej peci**
- optimalizácia podmienok redukcie vodíkom a laboratórne overovanie optimalizačných krokov
- **vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka**
- **návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach**
- príprava vedeckých článkov a publikovanie v karentovaných časopisoch (Metals)
- **vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice**

Realizácia laboratórnych experimentov redukcii Mn rudy vodíkom

Redukcia Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

Testy redukcie Mn rudy Gabun prebehli v upravenej aparátúre, vid'. obrázok.
Podmienky redukcie Mn rudy Gabun sú uvedené v tabuľke.

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 - 60 min.
Vzorka	Mn ruda Comilog (Gabun)



Vzorky na redukciu Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

Vzorky pre experimenty boli pripravené narezaním pôvodnej kusovej rudy do tvaru kvádrov.



pôvodná kusová Mn ruda Comilog (Gabun)

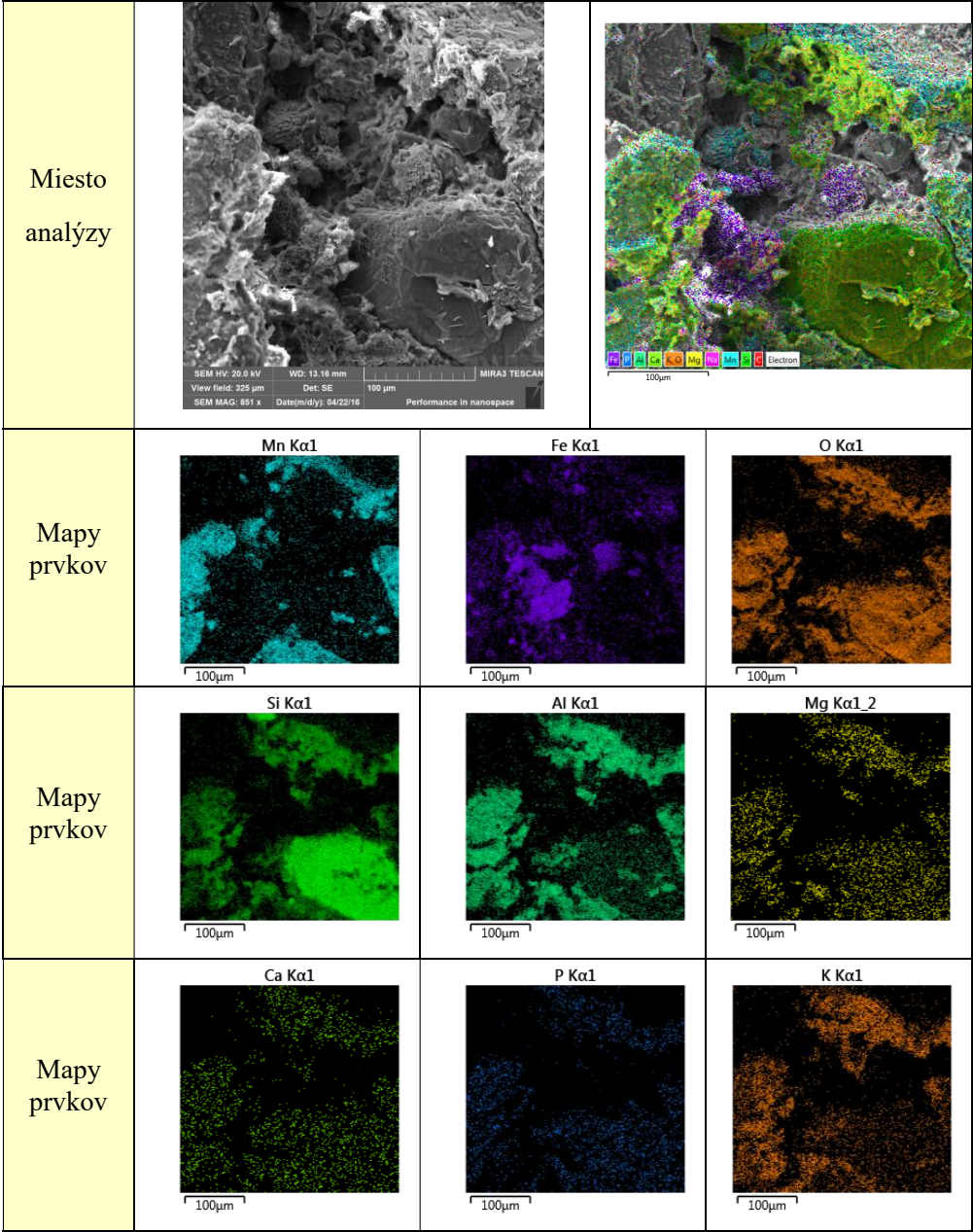


vzorky Mn rudy Comilog (Gabun) pre experimenty

Vlastnosti Mn rudy Comilog (Gabun)

Mangánová ruda		
		Gabon (Afrika)
Chemické zloženie (hm. %)	Mn CELK	53.09
	Fe CELK	1.39
	SiO2	3.94
	Al2O3	6.70
	CaO	0.11
	MgO	0.09
	P	0.04
	S	0.03
	Na2O	0.05
	K2O	0.71

Mineralogický názov	Označenie minerálu	Chemický vzorec
Manganese Oxide	Pyrolusite	MnO2
Silicon Oxide	Quartz	SiO2
Manganese Hydroxide	Pyrochroite	Mn(OH)2
Iron Oxide	Magnetite	Fe3O4
Manganese Aluminum Silicate	Chabazite	Mn1.9Al3.8Si8.3O24



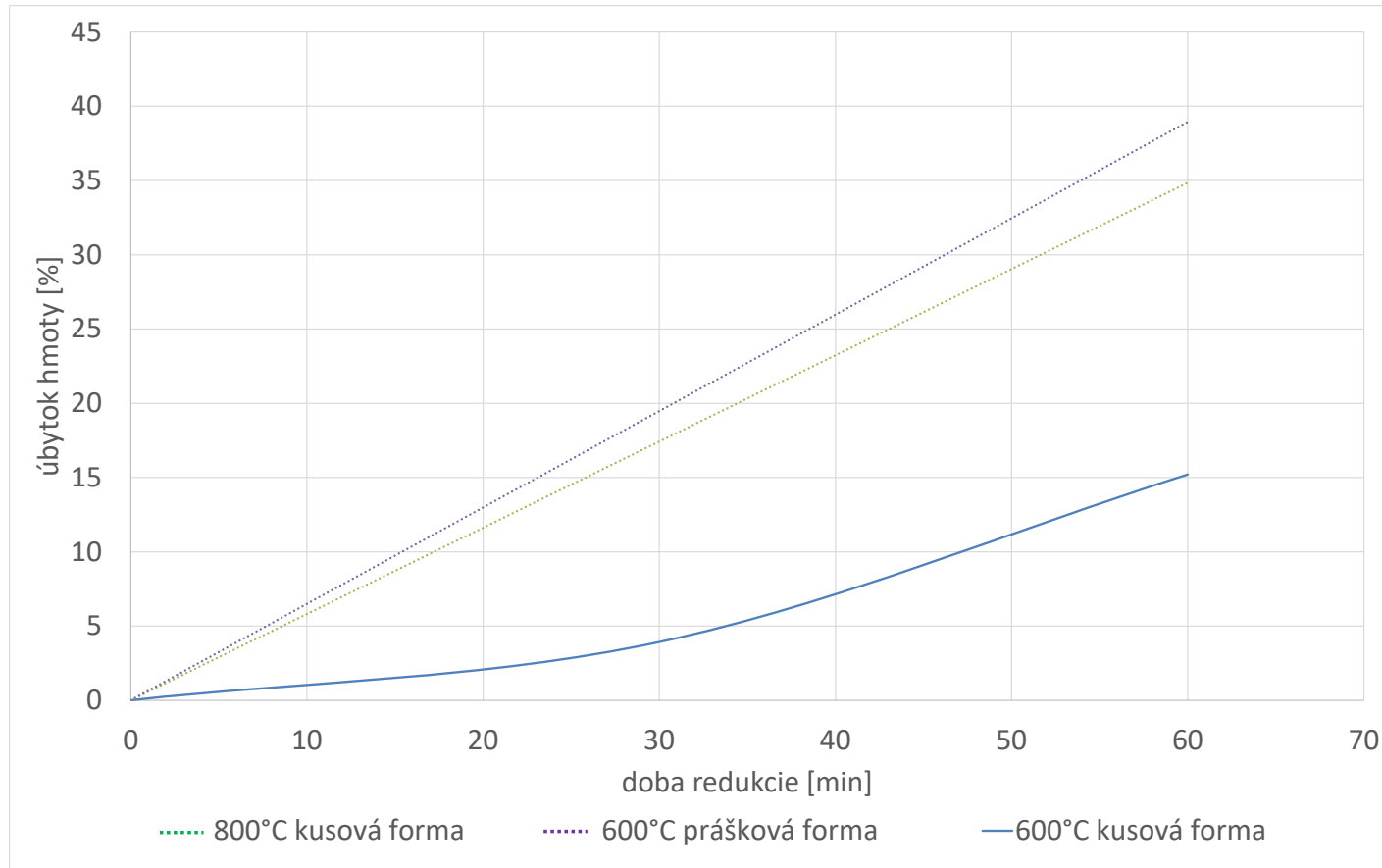
Redukcia Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

Sledovaný hmotnostný úbytok vzorky Mn rudy vyjadruje nepriamo stupeň redukcie.

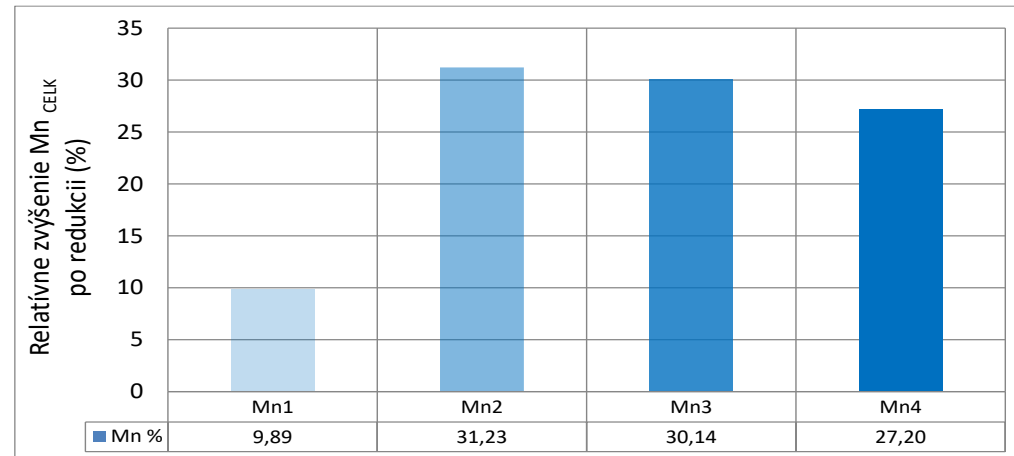
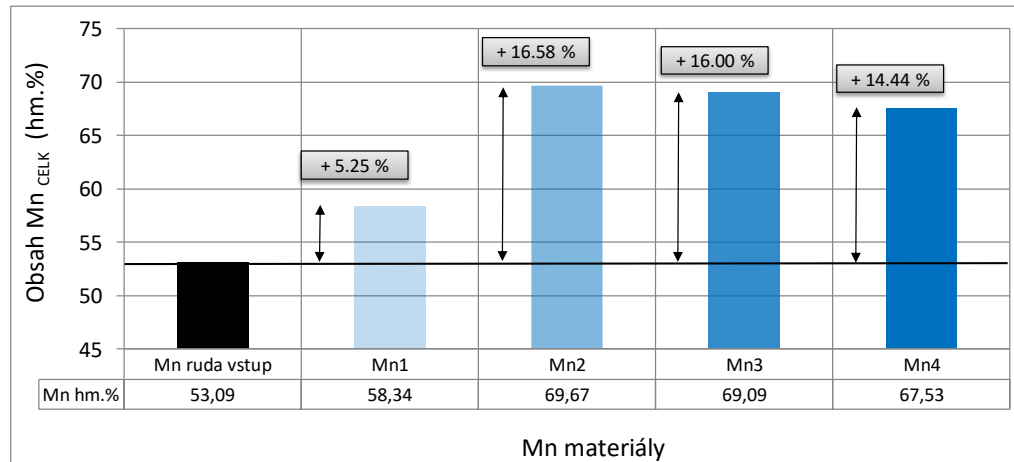
Z výsledkov merania zmeny hmotnosti vzorky vidieť vplyv času, teploty aj formy vzorky na jej redukciu.

Úbytok hmoty predstavujúci vyviazaný kyslík z Mn väzby narastá s časom pôsobenia vodíka. Rozdiely úbytkov v jednotlivých časoch ukazujú, že s nárastom reakčného povrchu (prášková forma vzorky) je možné dosahovať vyššie redukčné stupne a že vplyv reakčného povrchu na redukovateľnosť rúd je vyšší ako vplyv teploty.

Vplyv teploty aj stupeň redukcie je teda podľa očakávaní pozitívny.



Redukcia Mn rudy Gabun v atmosfére 100 % H₂



Mn1 = teplota redukcie 600°C, čas redukcie = 30 min., kusový (kompaktný) stav

Mn2 = teplota redukcie 600°C, čas redukcie = 30 min., práškový stav

Mn3 = teplota redukcie 600°C, čas redukcie = 60 min., kusový (kompaktný) stav

Mn4 = teplota redukcie 800°C, čas redukcie = 30 min., kusový (kompaktný) stav

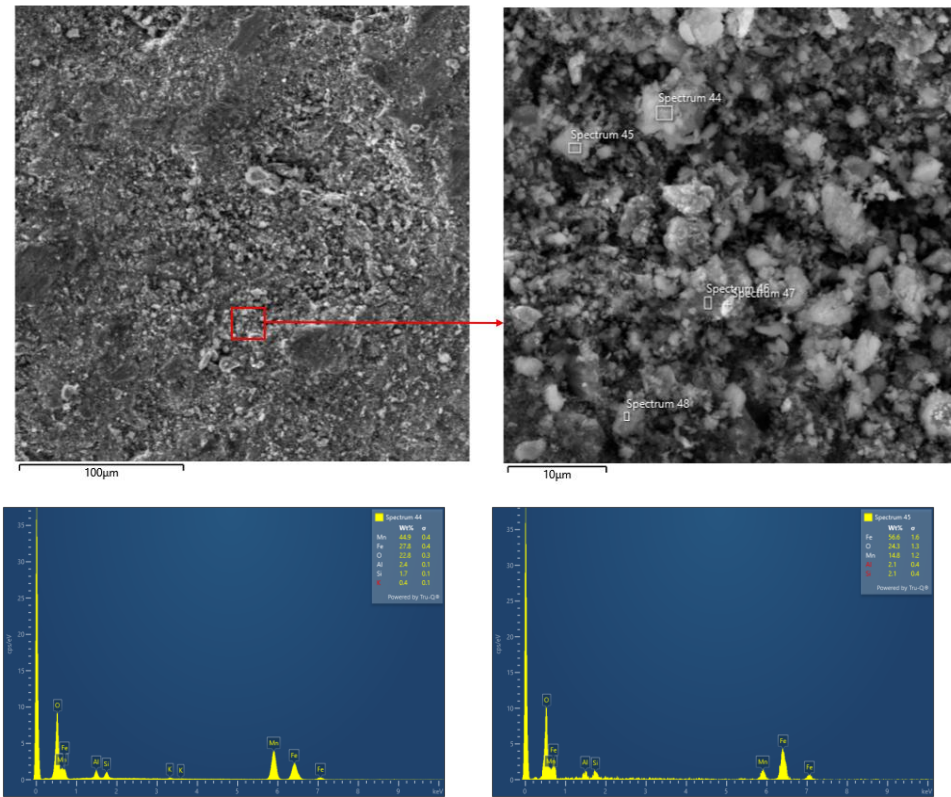
XRF analýza vzoriek predredukovanej Mn rudy Gabun potvrdila ich redukciu.

Stanovené hodnoty celkového mangánu pred a po redukcii vodíkom zobrazuje graf.

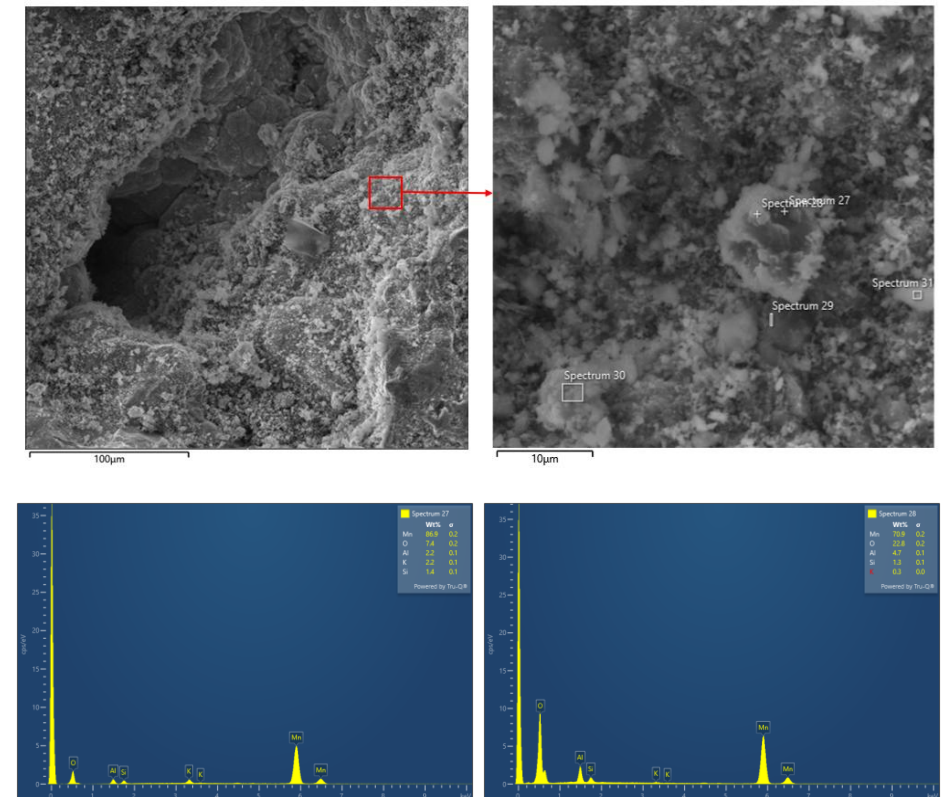
Ukazuje sa, že najefektívnejšia redukcia kusových (kompaktných) vzoriek Mn rudy Gabun bola dosiahnutá pri teplote 600 °C a čase redukcie 60 minút.

Pri chemickej analýze sa taktiež potvrdilo, že s nárastom reakčného povrchu (prášková forma vzorky) je možné dosiahnuť vyšší obsah Mn v redukovanej vzorke.

Mikroštruktúry Mn rudy Gabun po redukcii v atmosfére 100 % vodíka



štruktúra pôvodnej Mn rudy Comilog (Gabun)

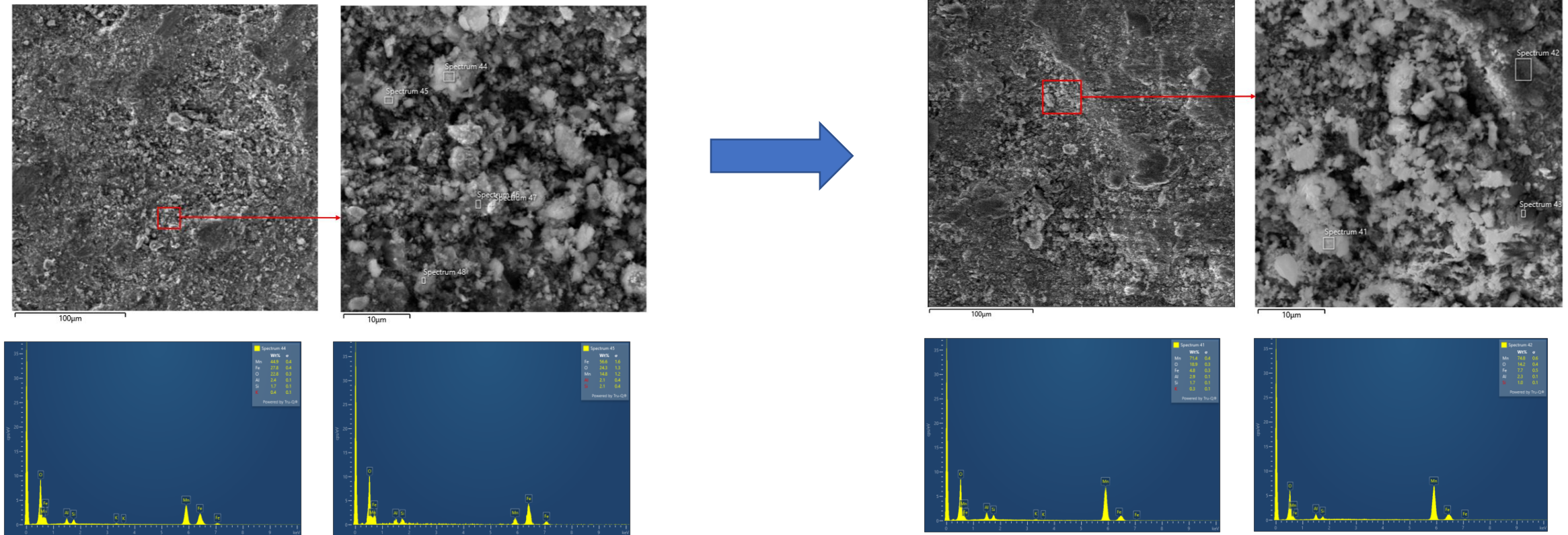


štruktúra Mn rudy Gabun po redukcii pri 600 °C v atmosfére H₂ (čas redukcie - 30 min.)

Po redukcii mangánovej rudy Gabun pri teplote 600 °C došlo k mikroštruktúrnym zmenám. SEM analýza odhalila pórovitejšiu štruktúru povrchu. Pozorované boli početné dutiny, póry a drobné sekundárne častice s rôznym stupňom hladkosti povrchu, ktoré svedčia o prebiehajúcich redukčných a difúzných procesoch.

Chemická analýza jednotlivých oblastí pomocou EDS potvrdila redukcii oxidov mangánu, o čom svedčí vysoký obsah Mn až do 86,9 hm.% a súčasný pokles obsahu kyslíka až na hodnoty 7,4 hm.%. V oblastiach s najvyšším obsahom mangánu sú oxidy mangánu s nízkym oxidačným stupňom, ako je manganosit (MnO).

Mikroštruktúry Mn rudy Gabun po redukcii v atmosfére 100 % vodíka



štruktúra pôvodnej Mn rudy Comilog (Gabun)

štruktúra Mn rudy Gabun po redukcii pri 800 °C v atmosfére H₂
(čas redukcie - 30 min.)

Po redukcii mangánovej rudy Gabun pri teplote 800 °C došlo k výraznejším mikroštruktúrnym zmenám v porovnaní s predchádzajúcimi redukčnými podmienkami pri 600 °C. SEM analýza ukázala, že povrch vzorky je tvorený výrazne pórovitou a jemnozrnnou štruktúrou, pričom vplyvom vyššej teploty možno pozorovať aj istý stupeň spekania povrchu a tvorby aglomerovaných častíc.

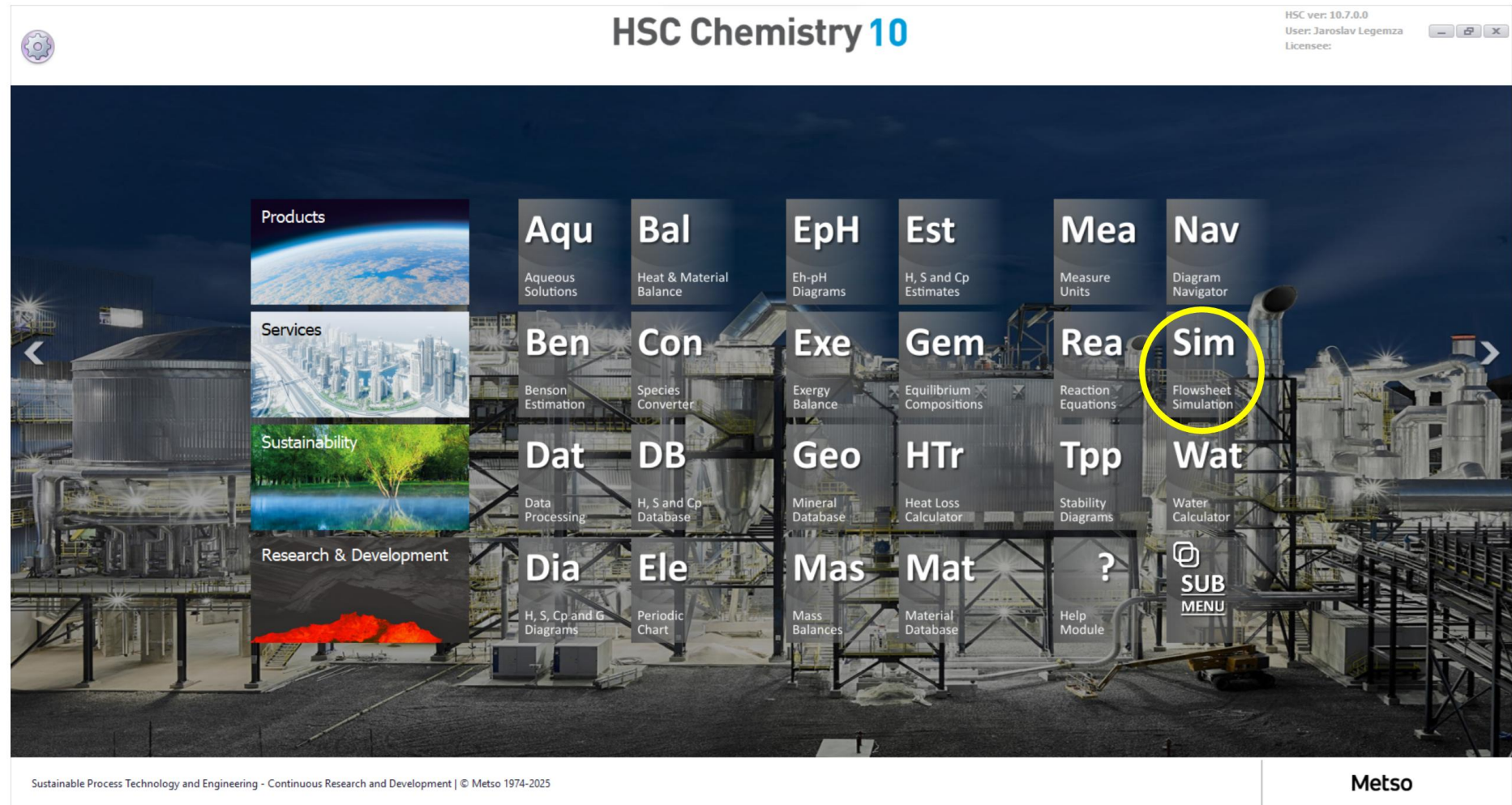
V analyzovaných bodoch EDS analýzy sa obsah mangánu pohybuje na úrovni 71,4 až 74,8 hm.%. Tieto hodnoty naznačujú, že dochádza k redukcii vyšších oxidov mangánu (MnO₂, Mn₂O₃) na nižšie oxidačné stupne, prevažne na hausmannit (Mn₃O₄), a lokálne pravdepodobne aj na manganosit (MnO).

Závery z redukcie Mn rudy Gabun v atmosfére 100 % H₂

- Proces redukcie mangánových oxidov prebiehal postupne prostredníctvom transformácie vyšších oxidačných stavov $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, pričom jednotlivé fázy boli identifikované na základe chemického zloženia získaného pomocou EDS.
- Najefektívnejšia redukcia oxidov mangánu bola dosiahnutá pri teplote 600 °C a čase redukcie 60 minút, kedy bola vo väčšine analyzovaných oblastí pozorovaná transformácia na oxid Mn^{2+} (manganosit, MnO), s maximálnym obsahom mangánu 88 hm.% a výrazným poklesom obsahu kyslíka na hodnoty pod 5 hm.%.
- Pri kratšom čase redukcie (600 °C / 30 minút) dominovali prevažne zmiešané oxidy mangánu, najmä hausmannit (Mn_3O_4), pričom tvorba MnO bola pozorovaná len v niektorých lokálne redukovaných oblastiach.
- Pri zvýšení teploty redukcie na 800 °C počas 30 minút síce redukcia oxidov mangánu prebiehala, avšak nedosahovala taký stupeň redukcie ako pri 600 °C počas 60 minút; zároveň pri tejto teplote dochádzalo k spekaniu častíc a povrchu materiálu.
- Počas celej redukcie zostali stabilné aluminosilikátové prímesi (Al, Si, K, Na, Mg) ktoré sa podieľali na vytváraní minerálnej matrice, ktorá ovplyvňovala celkovú heterogenitu a textúru redukovaného materiálu.
- Mikroštruktúrne zmeny počas redukcie boli charakteristické nárastom pórovitosti pričom vyššia teplota redukcie viedla k vzniku kompaktnejších aglomerovaných oblastí.
- Optimálne podmienky pre efektívnu redukciu oxidov mangánu v podmienkach týchto experimentov boli dosiahnuté pri 600 °C / 60 min, kedy bol zabezpečený vysoký stupeň redukcie Mn pri zachovaní vhodnej pórovitej mikroštruktúry.

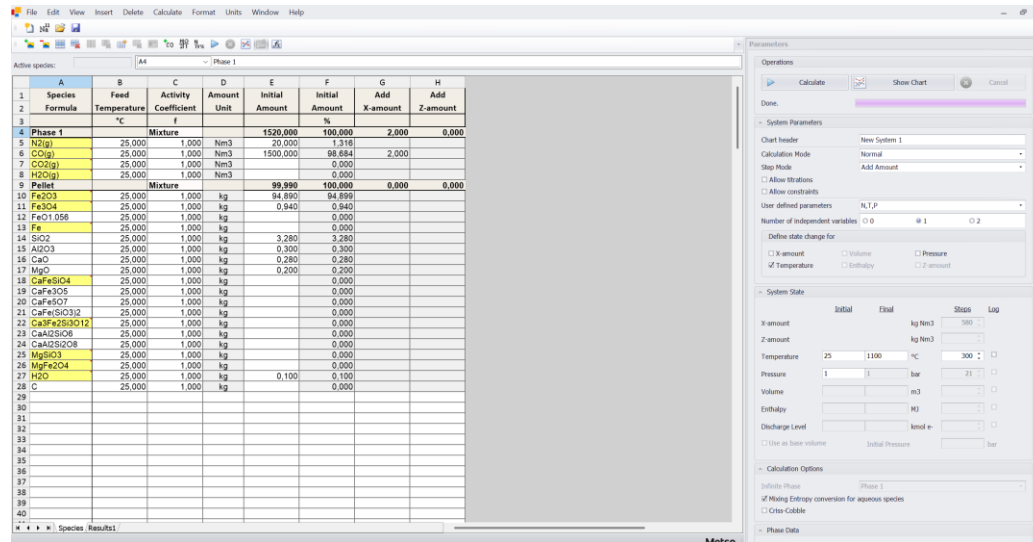
Vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použila na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie

Program HSC Chemistry



Na vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka bol použitý program HSC Chemistry 10 a modul Flowsheet Simulation

Termodynamické modely

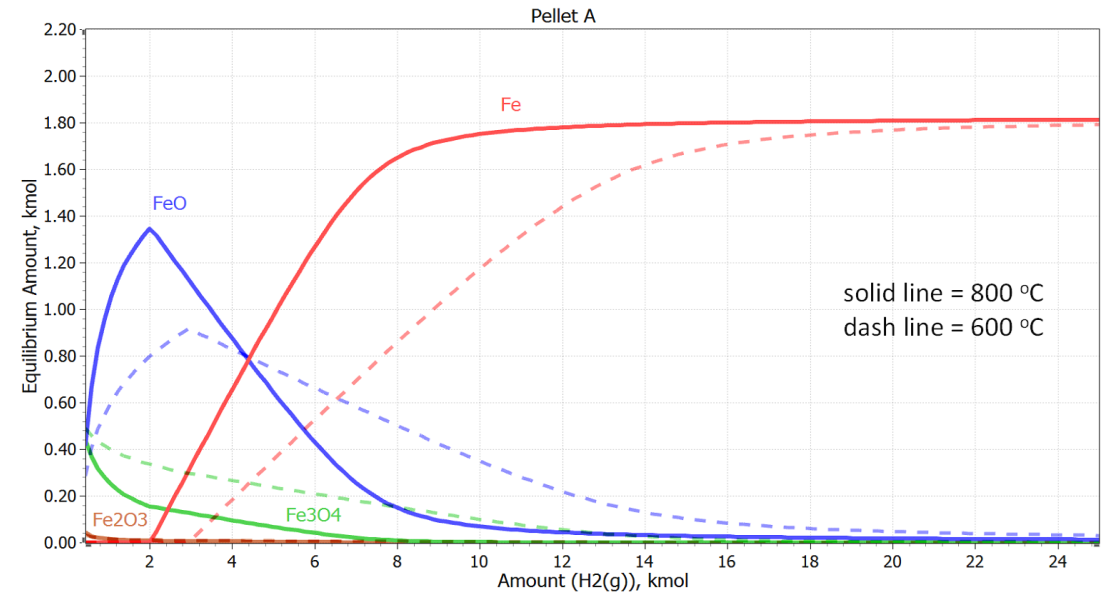


The screenshot shows a software interface for thermodynamic calculations. On the left is a table of species and their initial amounts. On the right is a 'Parameters' panel with various settings for the calculation.

Species	Formula	Feed Temperature °C	Activity Coefficient	Amount Unit	Initial Amount	Initial Amount %	Add X-amount	Add Z-amount
Phase 1								
N ₂ (g)		25,000	1,000	kmol	1520,000	100,000	2,000	0,000
CO(g)		25,000	1,000	kmol	1500,000	98,684	2,000	
CO ₂ (g)		25,000	1,000	kmol		0,000		
H ₂ O(g)		25,000	1,000	kmol		0,000		
Pellet								
Fe ₂ O ₃		25,000	1,000	kg	99,990	100,000	0,000	0,000
Fe ₃ O ₄		25,000	1,000	kg	94,890	94,899		
FeO		25,000	1,000	kg	0,940	0,940		
Fe ₂ SiO ₄		25,000	1,000	kg		0,000		
SiO ₂		25,000	1,000	kg		0,000		
SiO ₂		25,000	1,000	kg	3,280	3,280		
Al ₂ O ₃		25,000	1,000	kg	0,300	0,300		
CaO		25,000	1,000	kg	0,280	0,280		
MgO		25,000	1,000	kg	0,200	0,200		
CaFeSiO ₄		25,000	1,000	kg		0,000		
CaFeSiO ₅		25,000	1,000	kg		0,000		
CaFeSiO ₇		25,000	1,000	kg		0,000		
CaFeSiO ₁₂		25,000	1,000	kg		0,000		
CaAl ₂ SiO ₆		25,000	1,000	kg		0,000		
CaAl ₂ Si ₂ C ₈		25,000	1,000	kg		0,000		
MgSiO ₃		25,000	1,000	kg		0,000		
MgFe ₂ O ₄		25,000	1,000	kg		0,000		
H ₂ O		25,000	1,000	kg	0,100	0,100		
C		25,000	1,000	kg		0,000		

Parameters Panel:

- Operations: Calculate, Show Chart, Cancel
- System Parameters: Chart header, Calculation Mode, Stop Mode, Allow constraints, Allow constraints, User defined parameters, Number of independent variables, Define state change for, X-amount, Volume, Pressure, Temperature, Enthalpy, Z-amount, Discharge Level, Initial Pressure
- System State: Initial, Final, Steps, Log, X-amount, Z-amount, Temperature, Pressure, Volume, Enthalpy, Discharge Level, Initial Pressure
- Calculation Options: Selects Phase, Mixing Entropy conversion for aqueous species, Criss Cobble, Phase Data



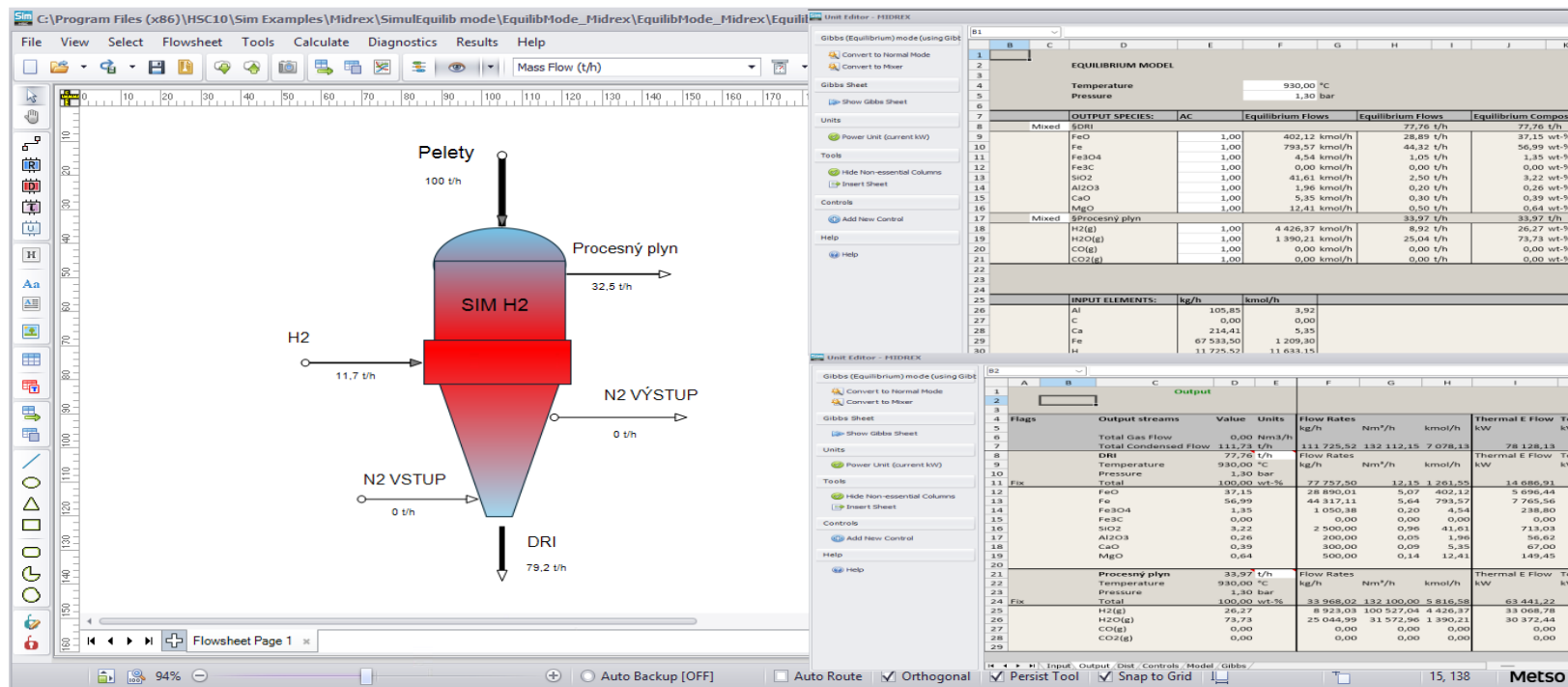
V priebehu roka 2025 boli vyvíjané a upresňované modely - hlavne v oblasti termodynamických simulácií a simulácií prúdenia redukčného plynu vodíka v rámci redukcie Fe a Mn surovín (rudý a pelety).

Tieto modely sa využili v poslednej fáze projektu v roku 2025 na vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka (SIM H₂), ktorá sa použila na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie.

Simulácia redukčných procesov za použitia vodíka

Pre tvorbu simulácie redukcie železonosnej vsádzky vodíkom a analýzu vplyvov vstupných parametrov na procesné ukazovatele bol využitý agregát, ktorý sa používa v procese MIDREX.

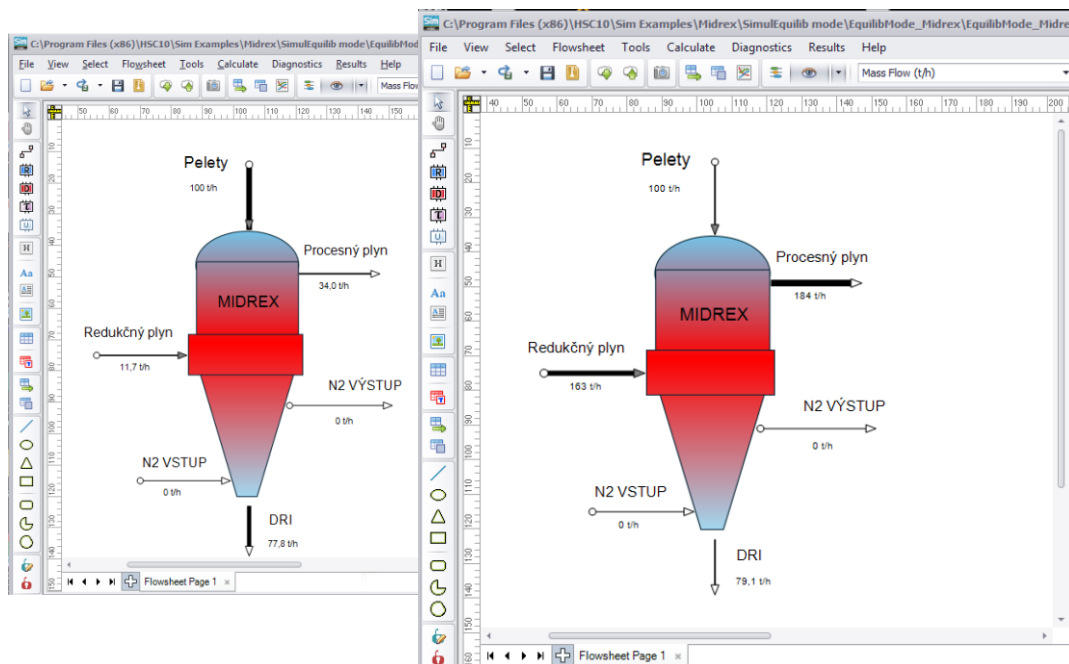
Pre našu simuláciu bol zvolený modul HSC Sim, ktorý je súčasťou termodynamického programu HSC Chemistry 10. Tento modul slúži na dynamické a stacionárne modelovanie chemických a metalurgických procesov s dôrazom na materiálovú a energetickú bilanciu. Modul je plne integrovaný s databázou HSC (priamo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



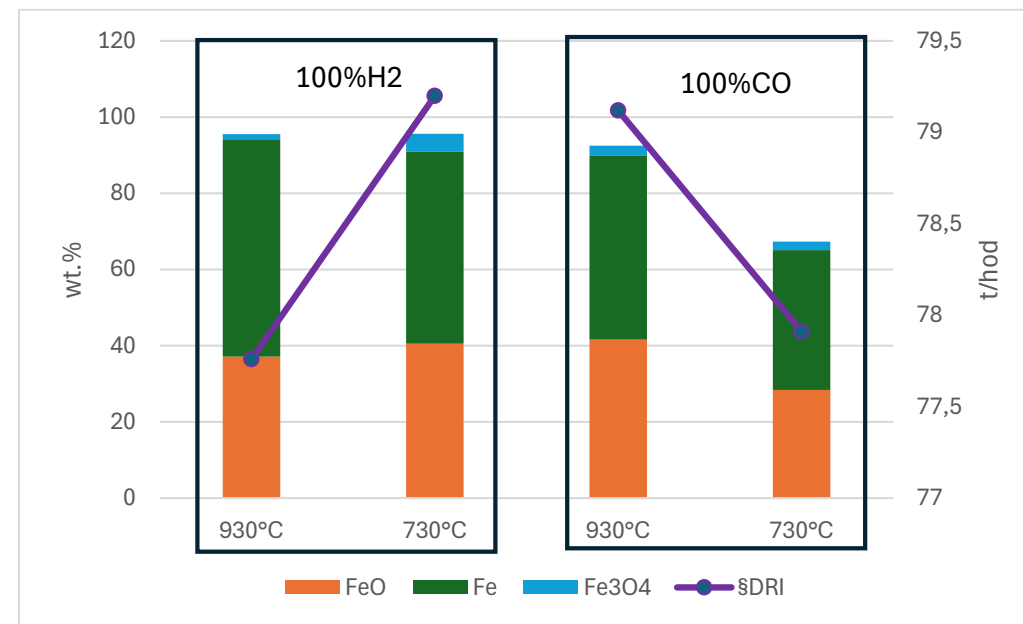
Simulácia redukčných procesov za použitia vodíka

Simulácia predstavuje šachový typ reaktora Midrex, zostrojeného ako statický model (Static Distribution Unit) s príslušnými vstupno-výstupnými tokmi (Streams). V rámci modelu môžu byť menené parametre vsádzky (chemické zloženie a prietochné množstvá kovonosnej vsádzky a redukčného plynu, ako aj teplotné podmienky. Pre daný model bolo potrebné, okrem návrhu geometrie agregátu, zadefinovanie vstupných parametrov (chemické zloženie kovonosnej vsádzky a redukovadla, množstvá vstupov aj charakteristiku požadovaných výstupov ako je zloženie DRI a výstupného procesného plynu. Vstupno-výstupné karty modulu sú vzájomne prepojené a proces výpočtov je založený na termodynamických rovnováhach systému.

Obrázky demonštrujú možnosti porovnávania výstupov priamo v prostredí HSC Sim pre dva extrémne redukčných plynov. Obrázky sú výsledkom analýzy získaných dát porovnávania redukcie vodíkom alebo oxidom uhoľnatým pri dvoch izotermách (930°C a 730°C).



efekt redukcie peliet pri H₂:CO (90:10) (vľavo) a 10:90 (vpravo)



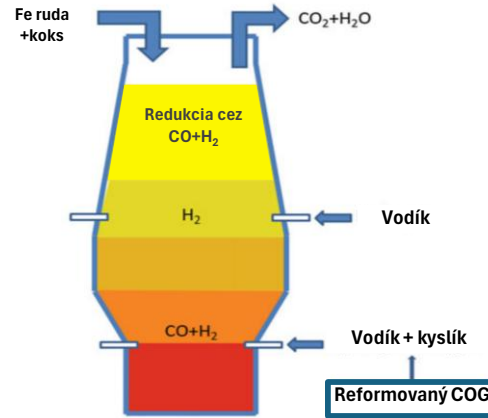
vplyv teploty a typu redukovadla na redukciu a produkciu DRI

Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach.

Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach

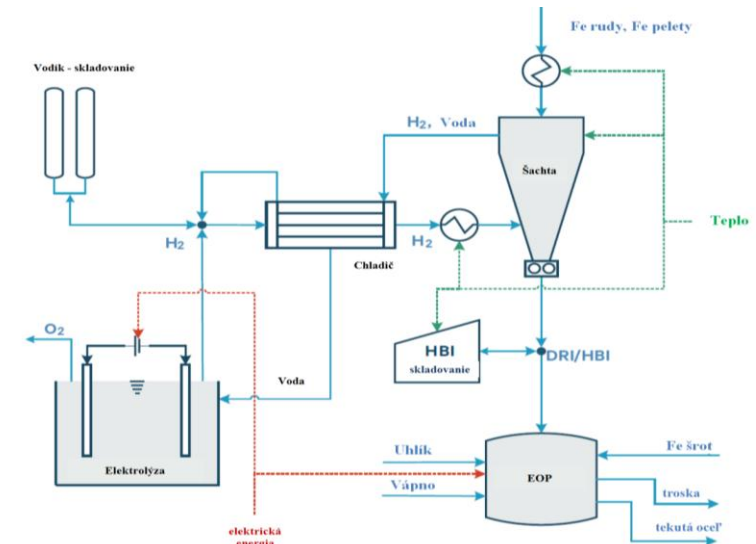
Aplikácia vodíkových redukcií do priemyselných technológií výroby železa a ocele si vyžaduje určitú postupnosť – od injektáže vodíka do vysokej pece až po vývoj nových metalurgických technológií na báze čistého vodíka. Nižšie je špecifikovaná štruktúra implementácie vodíka v rámci týchto technológií na základe riešenia projektu APVV:

- Využitie vodíka vo vysokej peci



- Optimalizácia reakčných podmienok v technologických agregátoch využívajúcich vodík ako redukčné činidlo

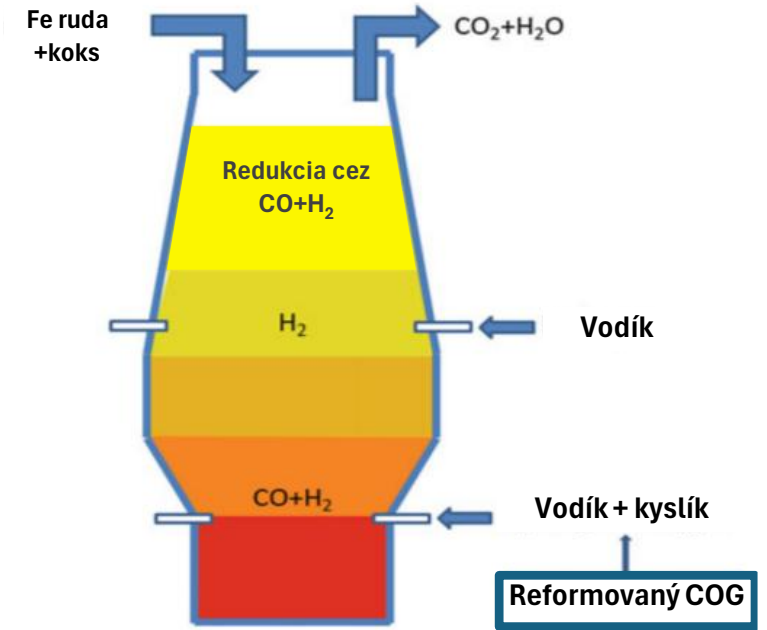
- Prechod na plne vodíkový proces



Využitie vodíka vo vysokej peci

Implementácia vodíka ako alternatívneho zdroja energie a redukčného činidla vo vysokých peciach predstavuje významný krok k dekarbonizácii metalurgického priemyslu.

Tento postup zahŕňa niekoľko kľúčových fáz, ktoré zahŕňajú prípravu, úpravu procesov a testovanie na pilotných zariadeniach. Riešitelia projektu APVV získali pri experimentálnych prácach s vodíkom skúsenosti a sú schopní realizovať tieto kľúčové fázy v koordinácii s odborníkmi z praxe.



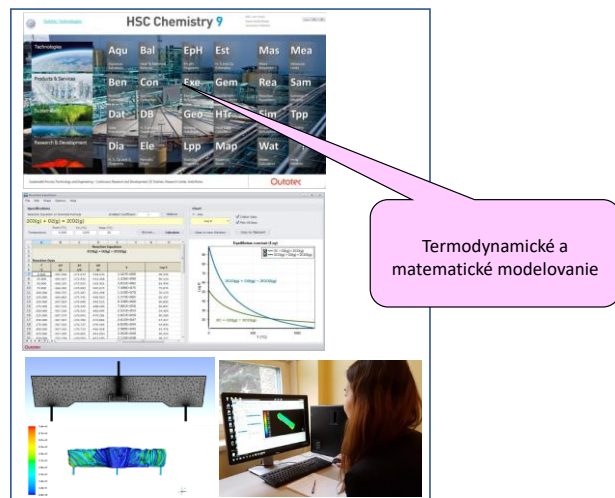
V špecializovanom Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) je možné v atmosfére vodíka testovať rôzne komodity, ktoré sa používajú pri vysokopecnom procese a na základe modelovania procesov je možné predikovať návrhy pilotných zariadení na redukciiu Fe surovín vodíkom, ktoré budú čo najrealistickejšie simulovať podmienky vo vysokej peci.

Využitie vodíka vo vysokej peci

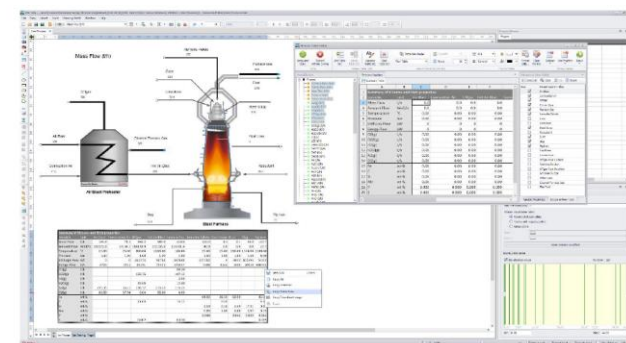
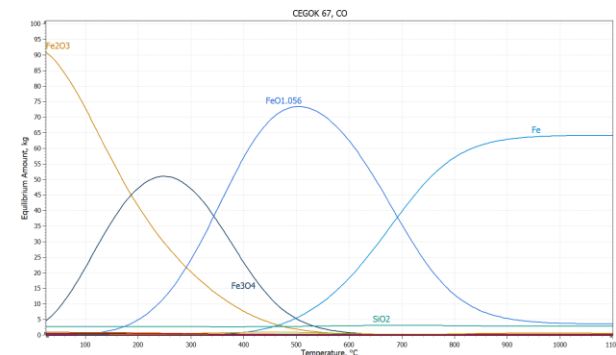
Prvým krokom by mala byť čiastočná náhrada koksu vodíkom. Táto fáza umožňuje otestovať technické parametre a správanie vodíka vo vysokej peci bez potreby rozsiahlej prestavby. Tento prístup umožňuje minimalizovať riziká a zachovať stabilitu výroby počas počiatočných testov aj pri použití surovín, ktoré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

Pri uvažovaní vyššieho obsahu vodíka v podmienkach vysokej pece je potrebné mať na pamäti vplyvy pre termodynamiku a kinetiku redukcie ako aj vplyvy ako je čistota redukovača, kvalita surovín.

Softvér HSC Chemistry



- predikcia podmienok redukcie
- materiálno-tepelné bilancie redukčných procesov
- predikcia vplyvu teploty, koncentrácie a prietoku redukčných plynov na výsledné zloženie a výťažnosť redukovaných produktov



Na základe výsledkov tohto APVV projektu je možnosť do budúcnosti vytvoriť predikčné modely pre termodynamické simulácie a materiálno-tepelnú bilanciáciu redukčných procesov za použitia vodíka. Použitím týchto modelov bude možné predikovať termodynamické podmienky vo VP aj pri injektáži vyšších obsahov vodíka ako redukčného plynu.

Optimalizácia reakčných podmienok v technologických agregátoch využívajúcich vodík ako redukčné činidlo

Použitie vodíka vyžaduje špecifické podmienky na dosiahnutie efektívnej redukcie oxidov železa. Vodík je oveľa ľahší ako oxid uhoľnatý, čo ovplyvňuje jeho prúdenie v technologickom agregáte. Preto je nevyhnutné upraviť parametre, ako sú prívod plynov, ich koncentrácie, teplotu a rýchlosť prúdenia, aby sa zabezpečila optimálna difúzia vodíka. Táto optimalizácia je dôležitá, aby redukčné reakcie prebiehali efektívne a bez negatívnych vplyvov na kvalitu produkovaného železa (resp. DRI).

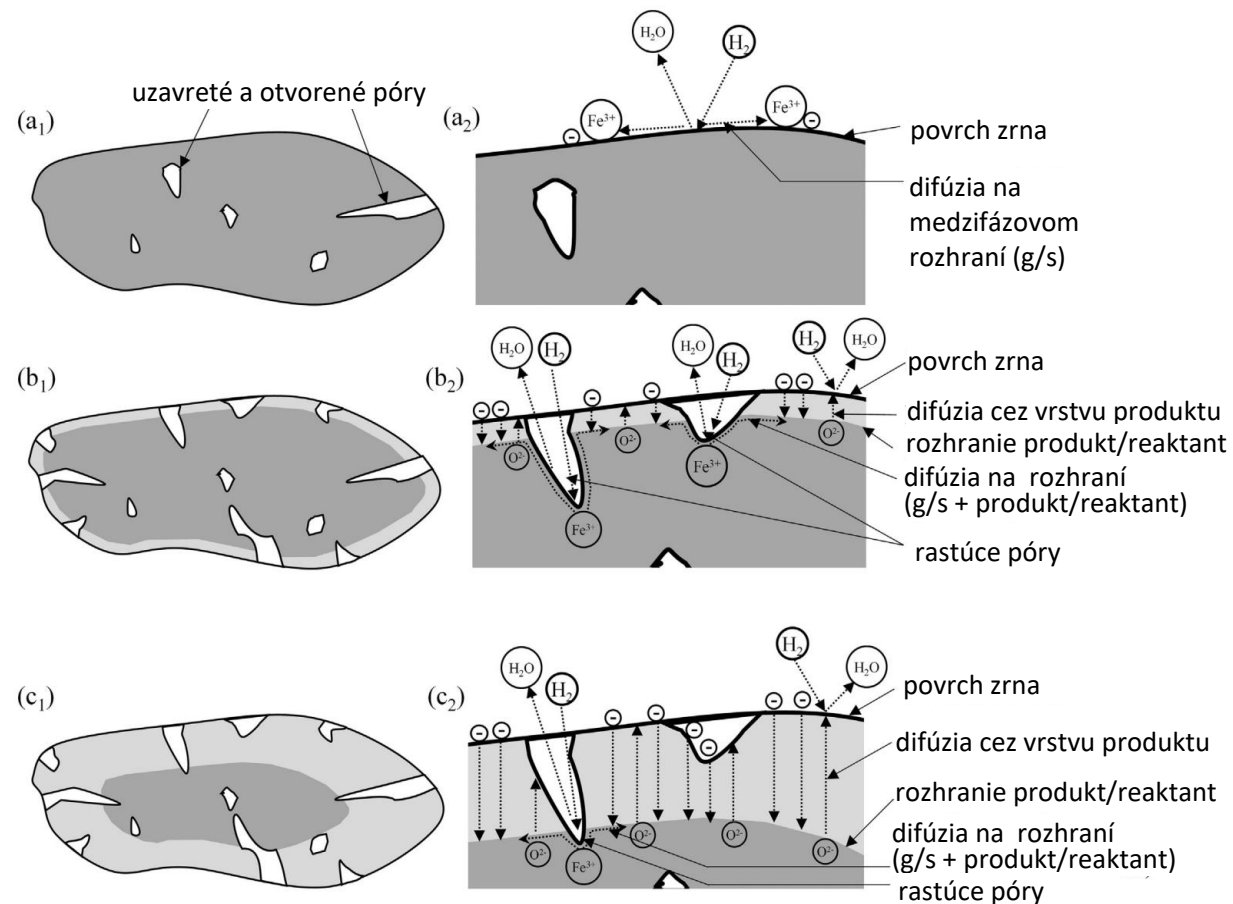
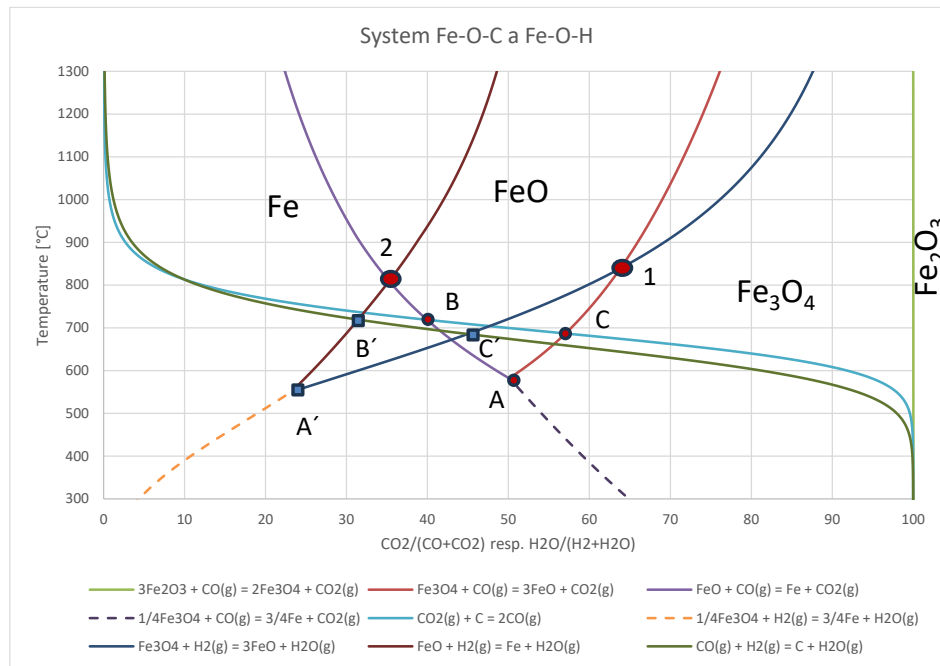
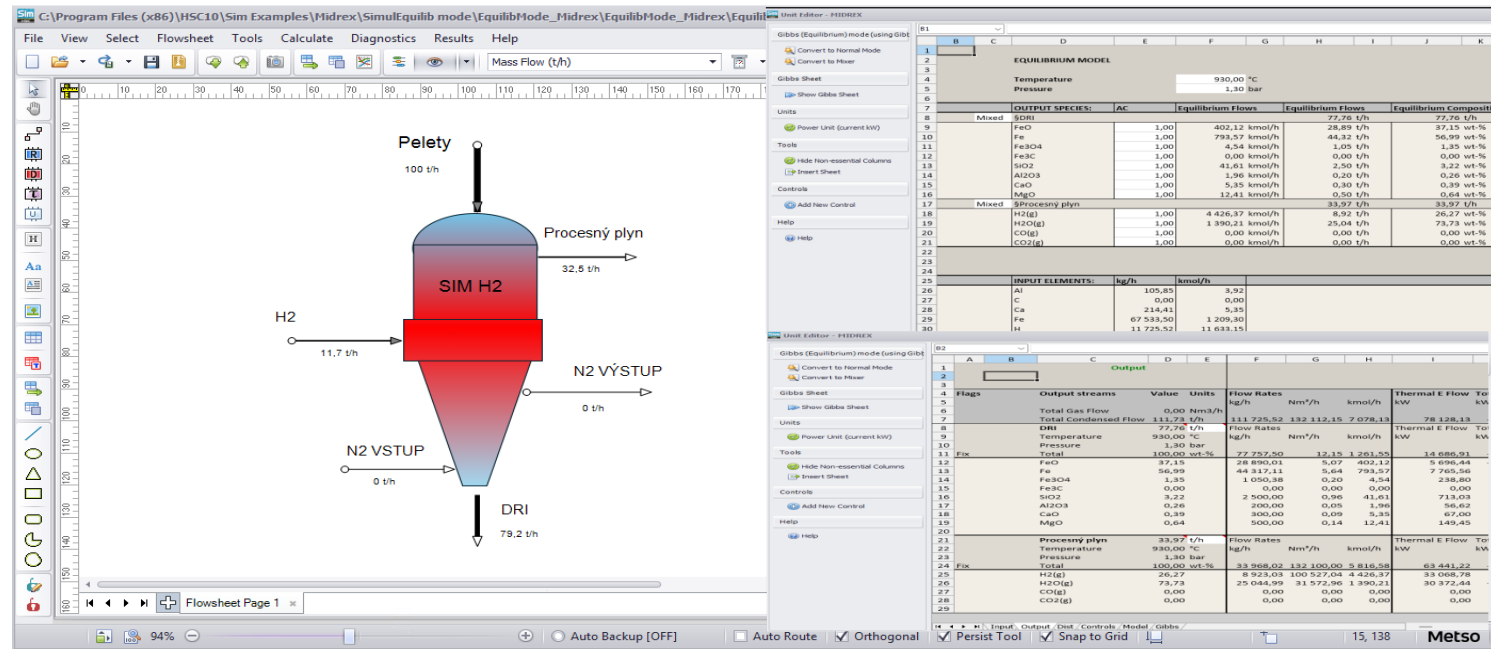


schéma redukcie oxidov Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO vodíkom

Prechod na plne vodíkový proces

Konečnou fázou je úplná náhrada koksu vodíkom. Tento proces si vyžaduje nielen technologické inovácie v oblasti konštrukcie pecí, ale aj dostupnosť veľkých množstiev zeleného vodíka vyrábaného pomocou elektrolýzy vody. Táto fáza je náročná na financie aj infraštruktúru, no ponúka obrovský potenciál na transformáciu metalurgického priemyslu.

Prechod na 100%-ný vodík si vyžaduje pri technologických procesoch pred samotným reálnym overovaním nasimulovanie rôznych dielčích častí, prípadne celého procesu. Na základe výsledkov tohto APVV projektu je možné do budúcnosti vytvoriť predikčné modely pre termodynamické simulácie a materiálovo-tepelnú bilanciáciu redukčných procesov za použitia vodíka. V rámci projektu bol vytvorený model a simulácia SIM H2, kde je možné analyzovať rôzne vplyvy na výrobné parametre procesu a kvalitatívne ukazovatele produktu/-ov. Získané dáta sa dajú exportovať a spracovávať aj v externej aplikácii alebo priamo v prostredí HSC.



vytvorený model a simulácia SIM H2 v rámci projektu APVV

Vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

ISBN: 978-80-553-4844-5

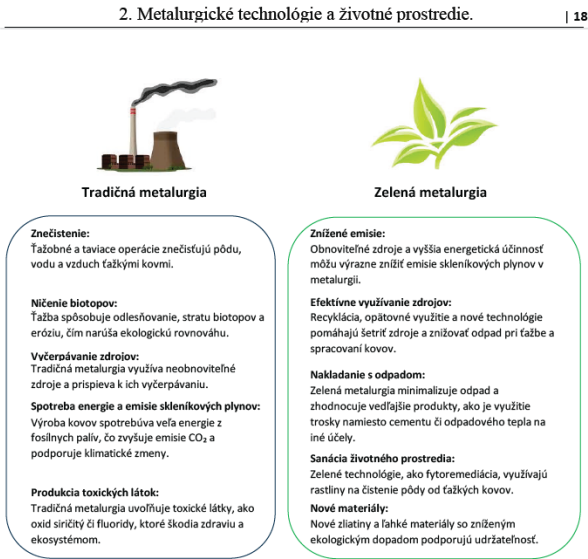
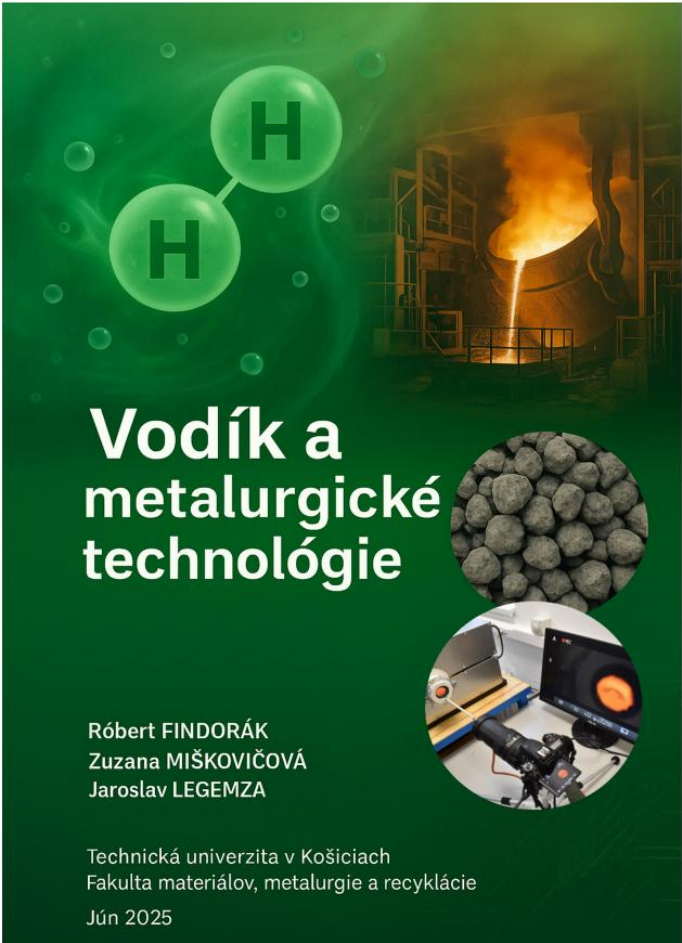


Riešitelia vydali v poslednej etape riešenia projektu APVV vedeckú monografiu „Vodík a metalurgické technológie“, čo je jeden z dôležitých výstupov projektu.

Keďže oblasť využitia vodíka v metalurgickom priemysle zatiaľ nie je na Slovensku preskúmaná a nie sú zadefinované dôležité výhody a nevýhody použitia vodíka pri redukcii oxidov železa a mangánu, autori sa rozhodli ponúknuť odbornej, ale aj laickej verejnosti svoje skúsenosti s využívaním vodíka v metalurgii na základe výsledkov projektu APVV.

Technická univerzita v Košiciach,
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
jún 2025, počet strán 179

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

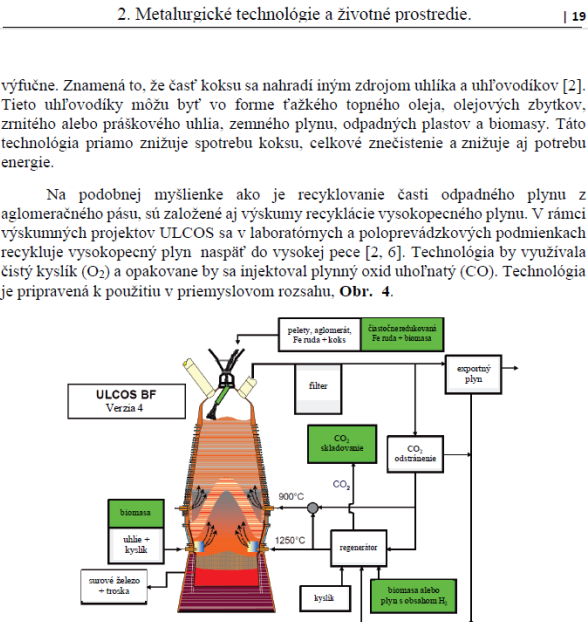


Obr. 3 Porovnanie tradičnej a zelenej metalurgie

2.2. Inovatívne environmentálne technológie na zníženie emisií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin

V rámci aglomeračného procesu môže recyklovanie časti odpadného plynu z aglomeračného pásu významne znížiť množstvo odpadného plynu (cca o 28 %) a omedziť emisie znečisťujúcich látok (cca o 20 – 30 %). Súčasne sa týmto postupom znižuje aj spotreba pevného paliva (prachového koksu) – cca o 7 – 10 kg/t aglomerátu [2]. Aglomerácia s optimalizáciou emisií (EOS) sa vyvíja predovšetkým preto, aby sa znížil prietok odpadného plynu a taktiež hmotnostná koncentrácia emisií pevných častíc a PCDD/F. Medzi súčasné environmentálne technológie v aglomerácii možno zaradiť aj čiastočnú náhradu (cca 10 – 20 %) prachového koksu odpadnou biomasou [2], resp. antracitom [5]. Pri takýchto náhradách sa pri použití niektorých druhov biomasy znižujú emisie oxidov uhlíka, dusíka a síry o 5 – 40 %.

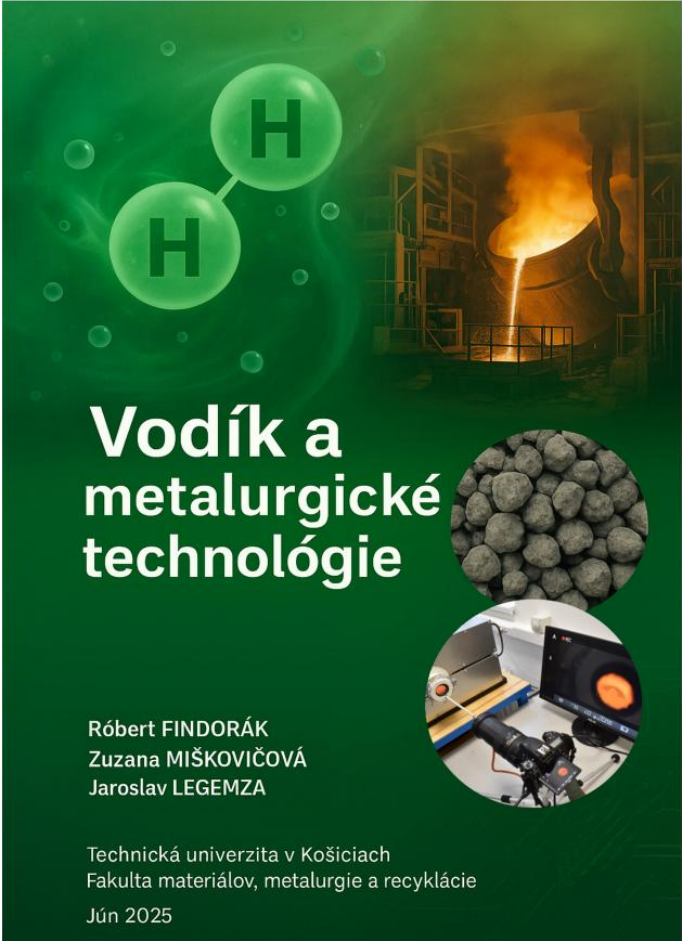
Technológia vysokopečnej výroby surového železa je v súčasnosti optimalizovaná tak, že potreba redukčných činidiel sa blíži až k minimálnej stochiometrickej potrebe [2, 3]. Medzi súčasné technológie, ktoré intenzifikujú VP proces a znižujú jeho emisné zaťaženie patrí priama injekcia redukčných činidiel cez



Obr. 4 Projekt výroby surového železa v ekologickej vysokej peci - ULCOS-BF [4]

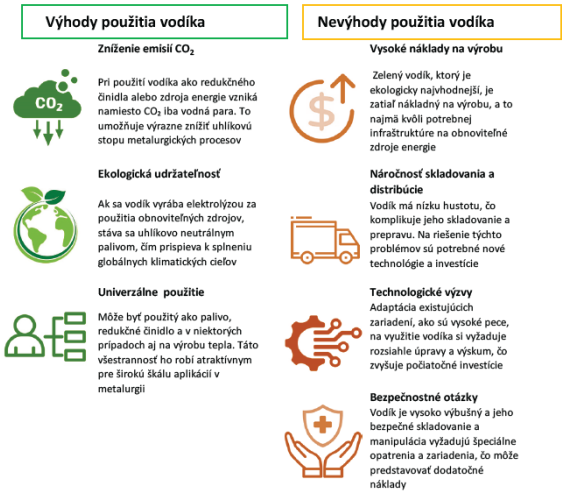
V mnohých oceliarniach sa prijali opatrenia k rekuperácii konvertorového plynu z jeho využitiu ako zdroja energie. Systémy otvoreného spaľovania zavádzajú do potrubia spalín konvertora vzduch a dochádza tak k spaľovaniu oxidu uhľnatého. Pri potlačení (čiastočnom) spaľovaní sa do potrubia spalín nedostáva vzdušný kyslík a zabraňuje sa tým dospelaniu oxidu uhľnatého. Spaliny, bohaté na CO, sa môžu čistiť a skladovať pre následné využitie ako palivo. Použitie konvertorového plynu v spojení s vysokopečným a koksárenským plynom (t.j. plynných produktov troch metalurgických technológií) prináša podstatné výhody, pokiaľ umožňuje náhradu väčšieho množstva primárnych energetických zdrojov, ako napríklad zemného plynu. Zvolený typ rekuperácie (čiastočné, resp. úplné spaľovanie) ovplyvňuje emisie. Keď sa použije čiastočné (resp. potlačené) spaľovanie, môže sa dosiahnuť nižšia koncentrácia tuhých častíc (5 - 10 mg/Nm³) [6].

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“



Spracovanie iných kovov: Ďalším, čoraz väčším využitím vodíka je redukcia oxidov volfrámu a molybdénu na kovy. Vodíková (redukčná) atmosféra sa používa pri výrobe špeciálnych odliatkov, na výrobu horčíka aj pri žiňaní kovov. Pri výrobe niklu procesom Sheritta Gordona sa vodík používa v redukčnom stupni – nikel prítomný v roztoku vo forme síranu sa v prítomnosti amoniaku prevedie a vyzráža ako elementárny nikel (použitie pre katalyzátory na báze niklu, kde oxidovaná forma niklu konvertuje na aktívnu kovovú formu).

Na Obr. 17 sú v zjednodušenej schéme špecifikované výhody a nevýhody použitia vodíka.



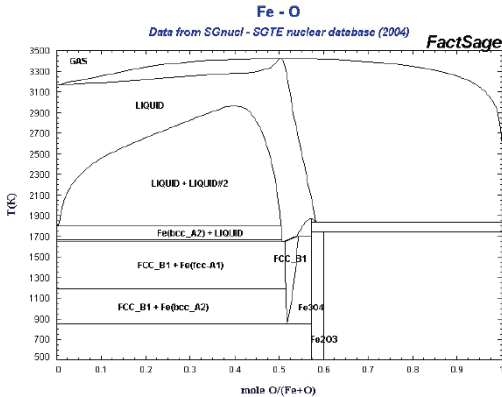
Obr. 17 Výhody a nevýhody použitia vodíka

7. Základy redukcie oxidov železa a mangánu vodíkom

7.1. Redukcia oxidov železa vodíkom

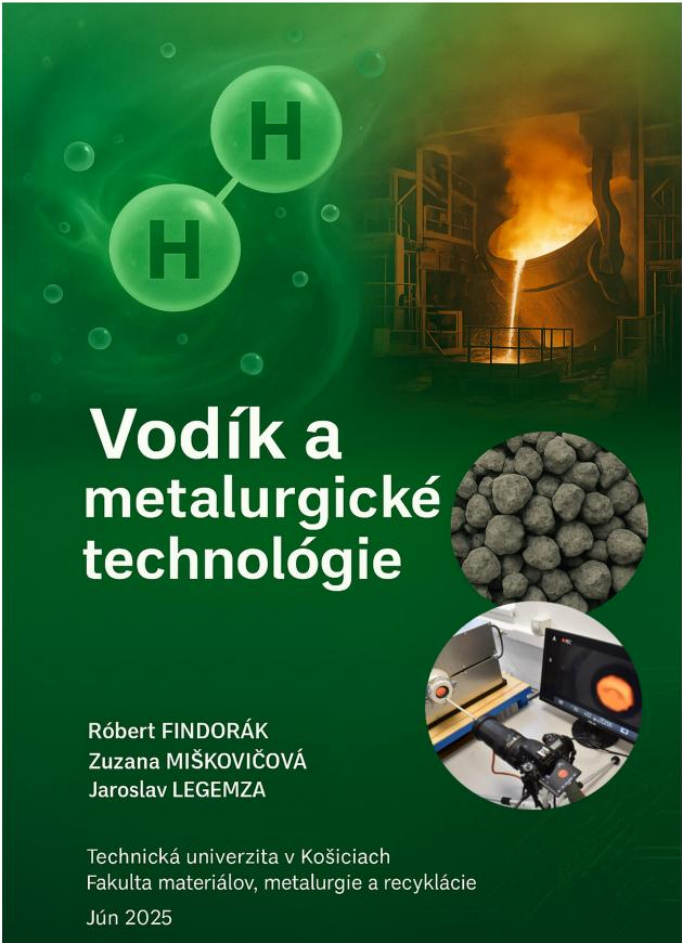
Redukcia oxidov železa je všeobecnou cestou k získaniu kovovej fázy pre jej ďalšie spracovanie [33]. Súčasné požiadavky na produkciu ocele sú zabezpečované predovšetkým vysokopecnou výrobou surového železa a jeho následným spracovaním skujňovacím konverterovým procesom. Výroba vysokopecného surového železa je však založená na karbotermickej redukcii a pre súčasné požiadavky znižovania uhlíkovej stopy a postupného prechodu na bezuhlíkové technológie sa kladie dôraz na hľadanie alternatívnych možností výroby [33]. Existuje viacero scenárov dosiahnutia tohto cieľa. V tejto kapitole budeme venovať pozornosť vodíku a progresívnym redukčným činidlám na báze vodíka, ktorý či už v čistej forme, alebo vo väzbe s inými zložkami, môže byť použitý na vyviazanie kyslíka z jednotlivých foriem oxidov železa.

Skôr ako budeme uvažovať o redukčných procesoch je dôležité si pripomenúť niekoľko základných poznatkov o železe a jeho väzbách na kyslík. Základný binárny diagram železo-kyslík vymedzuje oblasti existencie jednotlivých oxidických fáz železa v tuhom a kvapalnom stave, (Obr. 18) [34]. Taktiež je známe, že železo ako polymorfny prvok sa vyskytuje pri nižších teplotách v usporiadaní kubickej priestorovo centrovanej mriežky tzv. alfa železo, ktoré prechádza pri 906°C (1179K) do usporiadania kubickej plošne centrovanej mriežky (gamma železo).

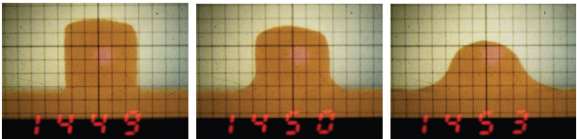


Obr. 18 Fázový diagram Fe-O [34]

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“



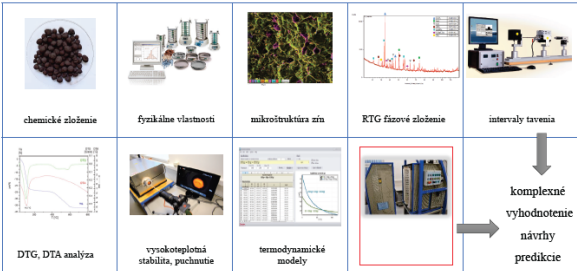
ruda mala vyššiu teplotu tavenia, ako je teplota, pri ktorej sa dosahujú maximálne stupne redukcie. Maximálne reakčné teploty, ktoré boli vo svete použité v rámci rôznych výskumov redukcie železozosných surovín (vrátane aglorúd) vodíkom, boli do 1300 °C, takže všetky tri analyzované aglorudy spĺňajú kritérium vhodnosti na redukciu vodíkom. Na Obr. 49 je znázornené vysokoteplotné pozorovanie vzorky aglorudy Rudomain prostredníctvom vysokoteplotného mikroskopu Leitz Wetzlar. Vzorka Rudomain má najnižšiu teplotu tavenia z testovaných surovín.



Obr. 49 Vysokoteplotné pozorovanie vzorky aglorudy Rudomain

9.2. Materiálový výskum Fe peliet

Na Obr. 50 je uvedená štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností analyzovaných Fe peliet, ktorá bola využitá v rámci testovania týchto surovín [134].



Obr. 50 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Fe peliet [134]

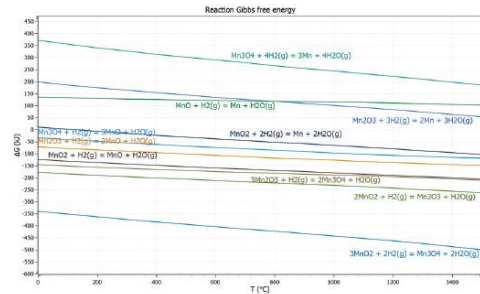
Chemické zloženie bolo identifikované použitím viacerých metodológií predpísaných normami ISO, ASTM a DIN, ako aj firemnými štandardmi. Aplikované metódy zahŕňali predovšetkým röntgenovú fluorescenciu (XRF), atómovú absorpcnú spektroskopiu

(AAS), infračervenú spektroskopiu (IR) a titračné a gravimetrické metódy. Chemické zloženie bolo určené taktiež pomocou XRF spektrometra Niton XL3 Gold (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) a prvkovej analýzy zariadením Thermo Scientific ICE 3500 AAS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Sitová analýza bola realizovaná pomocou vibračného-kyvadlového triediča KVT-U-2 so sadou sit. Fázové zloženie analyzovaných peliet bolo vykonané röntgenovou difrakčnou metódou pomocou difraktometra SEIFERT XRD 3003/PTS. Získané difrakčné záznamy boli analyzované programom DIFFRACE.EVA s databázou PDF2 a programom TOPAS a interval tavenia bol určený analýzou snímok z vysokoteplotného mikroskopu Leitz WETZLAR (New York Microscope Company, New York, NY, USA). Na mikroskopické pozorovanie vzoriek bol použitý skenovací elektrónový mikroskop FE SEM MIRA 3 (TESCAN, Česká republika) s príslušnými detektormi SE, BSE a EDX. Mikroštruktúrne snímky boli podrobené analýze obrazu cez program ImageJ verzia 1.54f. Metodika spracovania obrazu na zistenie pórovitosti vzoriek zahŕňala procedúry výberu, thresholdu a prevedenia na W/B obraz, ktorý bol následne analyzovaný. Analyzovaný počet bodov (pixelov) čiernej plochy k celkovej skenovanej ploche obrazu po prepočte vyjadruje percentuálne zastúpenie pórov. 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.

Skúmané boli 4 druhy priemyselne využívaných vysokopecných peliet. Jednalo sa o dva druhy vysokokvalitných peliet s nízkym obsahom SiO₂ (pelety A a B), pričom pelety B boli fluxované. Pelety C a D predstavovali štandardnú kvalitu a mali vyšší obsah SiO₂ ako pelety A a B – ich fyzikálno-chemické vlastnosti sú zhrnuté v Tab. 9 [134].

Prvou z hodnotiacich vlastností peliet bolo ich chemické zloženie. Dodané vzorky boli podrobené XRF analýze chemického zloženia. Výsledky deklarujú, že najbohatšími peletami sú pelety A s Fe_{celk} 67.34 %. Naopak najchudobnejšie sú pelety C s obsahom 65.04 % celkového železa. Fluxované pelety pod označením B mali prirodzene najvyššiu zásaditosť v dôsledku zvýšeného obsahu CaO. Pelety D a C majú veľmi podobné zloženie ako aj najvyšší obsah SiO₂. Kolísanie obsahu FeO naznačuje teoretickú rozdielnosť redukovateľnosti peliet, ktorej stupeň redukcie bude v nepriamej úmere s obsahom FeO na vstupe.

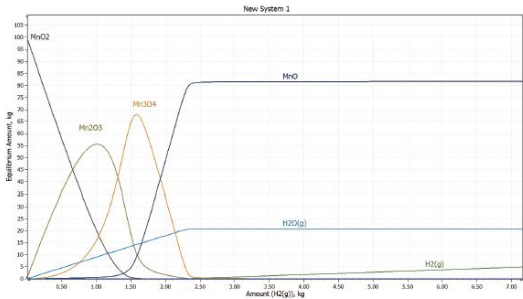
Monografia „Vodík a metalurgické technológie“



Obr. 69 Schodnosť redukčných reakcií pre redukcii oxidov mangánu vodíkom

Exotermický tepelný efekt redukčných reakcií pre redukcii oxidov mangánu vodíkom majú reakcie redukcie vyšších oxidov Mn na nižšie oxidy Mn. Endotermický efekt vykazujú reakcie redukcie oxidov Mn na kovový Mn.

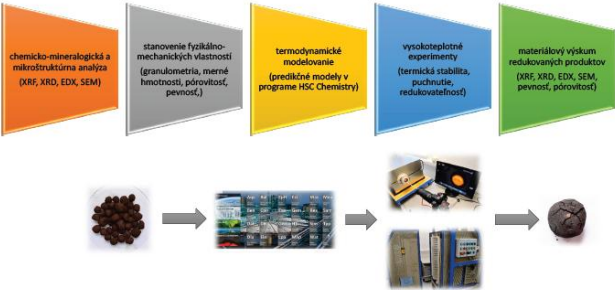
Obr. 70 popisuje vplyv množstva vodíka na redukcii pyroluzitu pri teplote 500 °C. Z pohľadu množstva vodíka v kg, je potrebných 2,3 kg vodíka kompletnú redukcii 100 kg MnO₂ na MnO. Redukcia prebieha v celom rozsahu z MnO₂ na MnO pri rovnakom množstve vodíka v kg aj pri vyšších teplotách. Riešitelia realizovali detailné termodynamické štúdium na mnohých sústavách, výsledné termodynamické modely budú prezentované v odborných publikáciách riešiteľov.



Obr. 70 Vplyv množstva vodíka na redukcii pyroluzitu pri teplote 500 °C

11. Redukcia oxidov železa vodíkom v laboratórnych podmienkach

Autori tejto publikácie majú dlhoročné skúsenosti s testovaním Fe a Mn surovín v laboratórnych podmienkach, pričom okrem dlhodobu realizovaných výskumov na báze karbotermickej redukcie sa v posledných rokoch zameriavajú aj na výskum surovín vo vodíkovej atmosfére. V schéme na Obr. 71 je znázornený postup experimentálneho testovania materiálov v špecializovanom laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM), Obr. 72, ktoré je súčasťou komplexného výskumu surovín a redukovaných produktov [137-139].

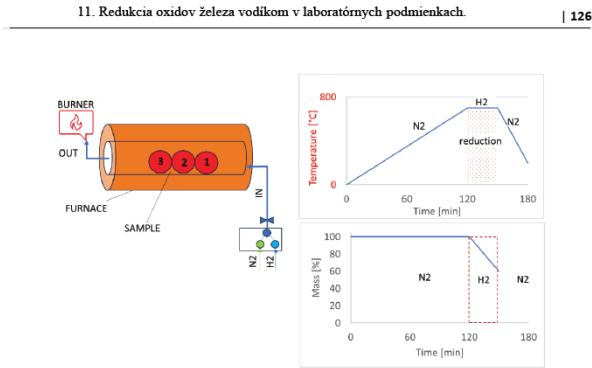


Obr. 71 Postup experimentálneho testovania materiálov v špecializovanom laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) [137-139]



Obr. 72 Laboratórne zariadenia na experimentálne testovania v LTRM [138]

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“



Obr. 81 Schéma experimentov redukcie peliet vodíkom

Oba grafy (Obr. 82) ilustrujú závislosť stupňa redukcie železných peliet od času počas 100 % redukcie vodíkom za rôznych podmienok.

Stupeň redukcie bol vyjadrený na základe množstva odstráneného kyslíka v pomere k maximálnemu odstrániteľnému kyslíku z oxidov železa:

$$R(\%) = \frac{(m_{O_i} - m_{O_f})}{m_{O_i}} \times 100[\%] \tag{28}$$

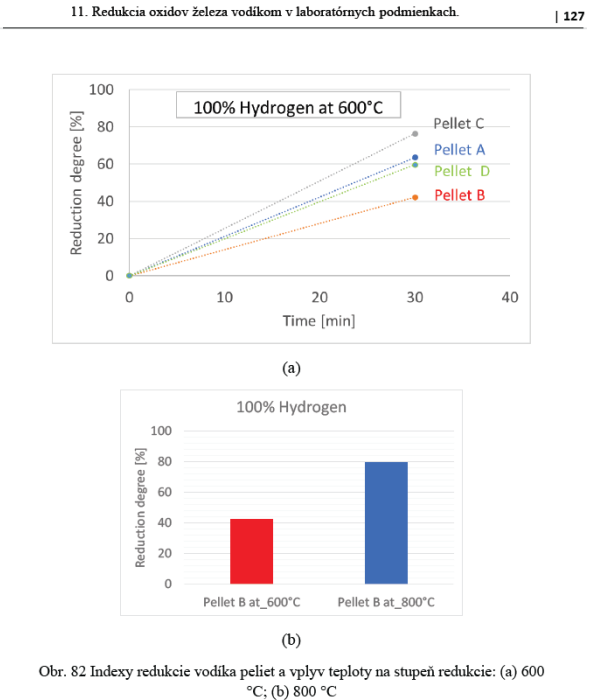
kde

m_{O_i} je hmotnosť kyslíka pôvodne prítomného v oxidoch železa pred redukciou;

m_{O_f} je hmotnosť kyslíka zostávajúceho v oxidoch železa po redukcii.

Horný graf (Obr. 82a) zobrazuje experimentálne výsledky pri 600 °C pre štyri rôzne typy peliet: A, B, C a D. V priebehu 30 minút vzorky C a A dosahujú najvyšší stupeň redukcie, 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 tavená vzorka má za týchto podmienok nižšiu redukčnú kapacitu.

Dolný graf (Obr. 82b) porovnáva redukovateľnosť vzorky B pri dvoch teplotách: 600 °C a 800 °C. Zatiaľ čo pri 600 °C vzorka dosiahne stupeň redukcie približne 50 % po 30 minútach, pri 800 °C dosahuje takmer 80 %. Tento významný rozdiel ukazuje, že vyššia teplota výrazne zlepšuje rýchlosť a účinnosť redukcie vodíka.



Obr. 82 Indexy redukcie vodíka peliet a vplyv teploty na stupeň redukcie: (a) 600 °C; (b) 800 °C

Výsledky na Obr. 82 vo všeobecnosti korelujú s termodynamickými modelmi a simuláciami (Obr. 83), s výnimkou pelety C, ktorá v praktických testoch vo vodíkovej atmosfére preukázala lepšiu redukovateľnosť ako predpokladaná preferovaná peleta A. Táto nezrovnalosť naznačuje prítomnosť ďalších faktorov, ktoré nie sú zahrnuté v termodynamických výpočtoch, ale ktoré významne ovplyvňujú proces redukcie. Tieto parametre sa preto musia zohľadniť pri komplexnom hodnotení redukčného potenciálu peliet. Jedným z dôvodov lepšej redukovateľnosti pelety C v porovnaní s peletou A môže byť jej vyššia pórovitosť a homogénnejšie rozloženie pórov v pelete C (kapitola 9, Obr. 54).

Výsledky termodynamickej predikcie potvrdzujú pozitívny vplyv týchto parametrov a predpokladajú potrebné množstvá redukčného činidla na dosiahnutie maximálneho

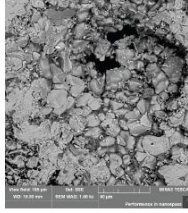
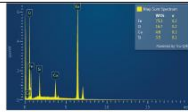
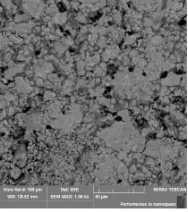
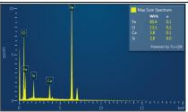
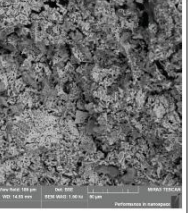
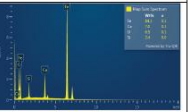
Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

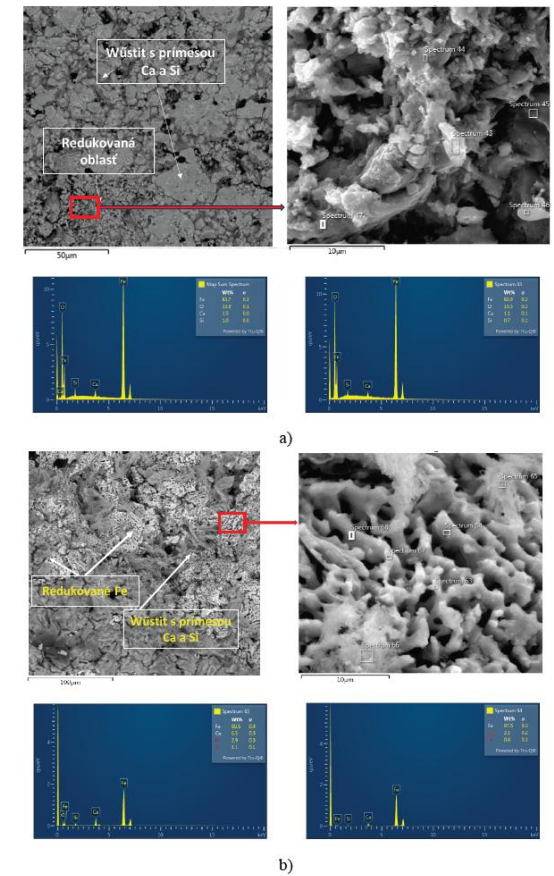


Vodík a metalurgické technológie

Róbert FINDORÁK
Zuzana MIŠKOVIČOVÁ
Jaroslav LEGEMZA

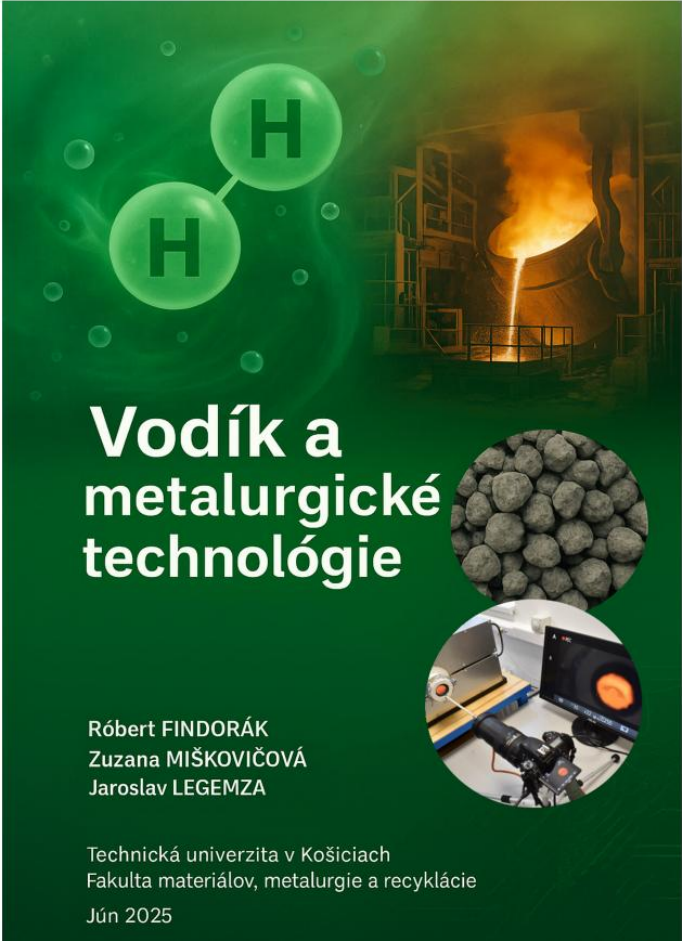
Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

Tab. 16 Porovnanie štruktúry peliet B pred a po redukcii v atmosfére H ₂		
Pelety B – pôvodná vzorka	Pelety B – redukcia H ₂ pri 600 °C	Pelety B – redukcia H ₂ pri 800 °C
 	 	 
- Fe oxidy na báze Fe₂O₃, vápenato kremičitany, vápenato kremičité ferity. - Štruktúra na báze rekryštalizovaného hematitu s matricou na báze sklovitých komplexov tvorených vápenatými kremičitanmi a vápenatými kremičitanmi.	- Fe oxidy redukované na FeO (FeO vo fáze redukcie na Fe) s prímiesami prvkov Ca a Si, hematit. - Štruktúra podobná pôvodnej vzorke – prítomné sú ale oblasti (minoritne), s jemnozrnnou štruktúrou – redukované oxidy Fe.	- Fe oxidy redukované na FeO (FeO vo fáze redukcie) s prímiesami prvkov Si a Ca. - Prevažuje štruktúra jemnozrnných svetlých oblastí so zvýšenou pórovitosťou, ktoré sú na báze redukovaných oxidov, prítomné aj pôvodné oblasti na báze vápenatých kremičitanov Fe.



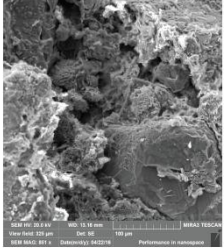
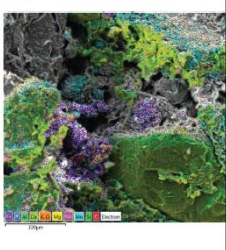
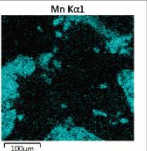
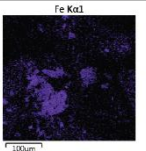
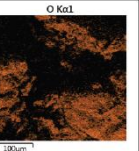
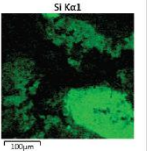
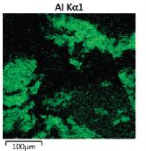
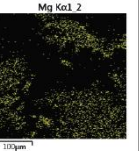
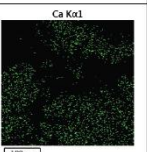
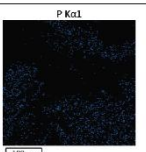
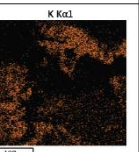
Obr. 90 Štruktúra peliet B po redukcii pri a) 600 °C a b) 800 °C v atmosfére H₂

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

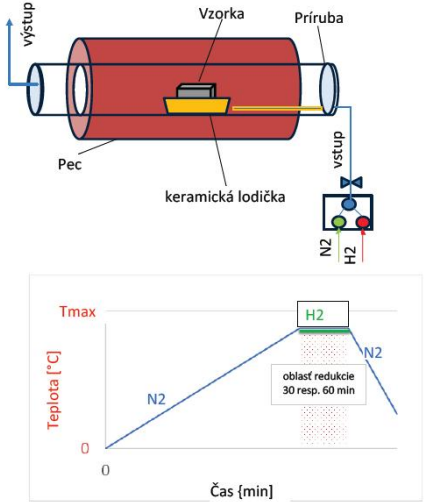


Na základe štúdia máp distribuovaných chemických prvkov v štruktúre mangánovej rudy Gabon (EDS analýza) v rámci mikroskopickej analýzy boli pozorované samostatne zná na báze pyroluzitu (MnO_2), hlinito-kremičitanov mangánu a kremeňa, Tab. 21.

Tab. 21 Mikroskopická analýza Mn rudy Gabon

Miesto analýzy			
Mapy prvkov			
Mapy prvkov			
Mapy prvkov			

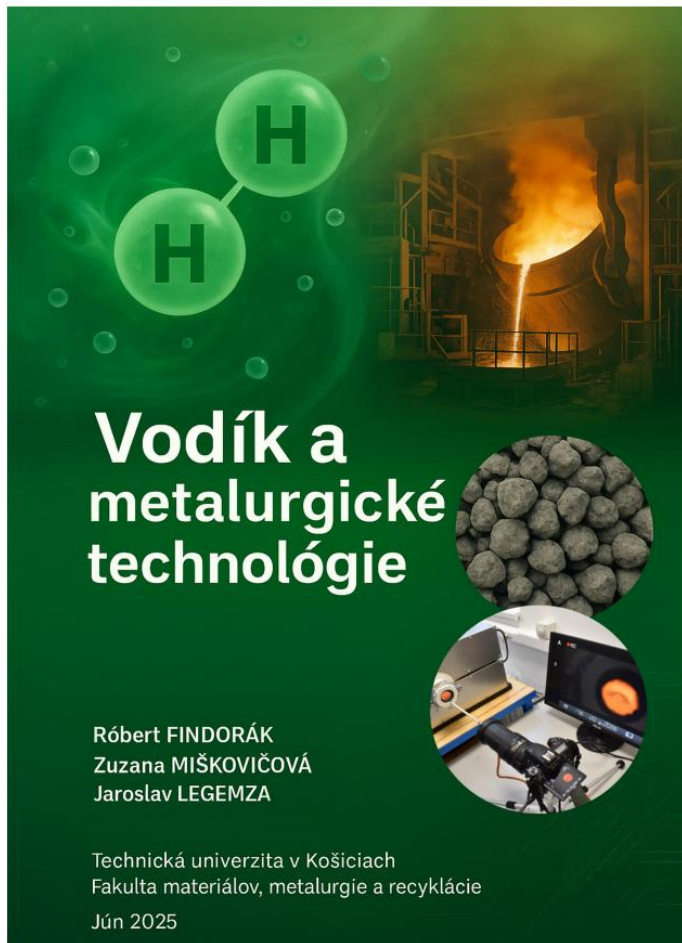
Laboratórne experimenty boli uskutočnené v trubkovej odporovej peci s riadenou atmosférou a teplotným režimom (Obr. 95). Redukcia Mn rudy Gabon prebiehala v podmienkach 100% H_2 atmosféry na izotermickej teplote v stanovených časoch. Samotný náhrev a chladenie vzoriek bolo v inertej atmosfére N_2 a izotermické teploty stanovené na 600°C resp. 800°C s dobou výdrže v redukčnej atmosfére 30 a 60 minút.



Obr. 95 Schéma ohrevu a redukcie Mn rudy Gabon v trubkovej peci

Okrem kusovej formy Mn rudy, bola aplikovaná aj prášková vzorka za účelom porovnania vplyvu reakčného povrchu na stupeň redukcie. Vzorky boli pred redukčnými testami sušené za účelom eliminácie chybivosti pri stanovení redukčného efektu. Sledovaný hmotnostný úbytok vzorky teda vyjadruje nepriamo stupeň redukcie. Z výsledkov merania zmeny hmotnosti vzorky vidieť vplyv času, teploty aj formy vzorky na jej redukciu (Obr. 96). Úbytok hmoty predstavujúci vyviazaný kyslík z Mn väzby narastá s časom pôsobenia redukčného činidla-vodíka. Rozdiely úbytkov v jednotlivých časoch ukazujú že s nárastom reakčného povrchu (prášková forma vzorky) je možné dosahovať vyššie redukčné stupne a že vplyv reakčného povrchu na

Monografia „Vodík a metalurgické technológie”

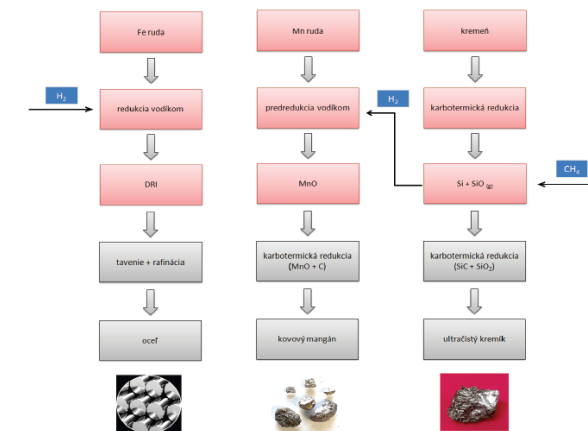


Celkové zhodnotenie redukcie Mn rudy Gabon pomocou H_2 na základe elektrónovej mikroskopie

- Proces redukcie manganových oxidov prebiehal postupne prostredníctvom transformácie vyšších oxidizačných stavov $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$, pričom jednotlivé fázy boli identifikované na základe chemického zloženia získaného pomocou EDS.
- Najefektívnejšia redukcia oxidov mangánu bola dosiahnutá pri teplote 600 °C počas redukcie 60 minút, kedy bola vo väčšine analyzovaných oblastí pozorovaná transformácia na oxid Mn^{2+} (mangasit, MnO), s maximálnym obsahom mangánu 88 hm.% a výrazným poklesom obsahu kyslíka na hodnoty pod 5 hm.%.
- Pri kratšom čase redukcie (600 °C / 30 minút) dominovali prevažne zmiešané oxidy mangánu, najmä hausmannit (Mn_3O_4), pričom tvorba MnO bola pozorovaná len v niektorých lokálne redukovaných oblastiach.
- Pri zvýšení teploty redukcie na 800 °C počas 30 minút sieť redukcia oxidov mangánu prebiehala, avšak nedosahovala taký stupeň redukcie ako pri 600 °C počas 60 minút; zároveň pri tejto teplote dochádzalo k spekaniu častíc a povrchu materiálu.
- Počas celej redukcie zostali stabilné aluminosilikátové prímеси (Al, Si, K, Na, Mg) ktoré sa podieľali na vytváraní minerálnej matrice, ktorá ovplyvňovala celkovú heterogenitu a textúru redukovaného materiálu.
- Mikroštruktúrne zmeny počas redukcie boli charakteristické nárastom poróznosti pričom vyššia teplota redukcie viedla k vzniku kompaktnejších aglomerovaných oblastí.
- Optimálne podmienky pre efektívnu redukciu oxidov mangánu v podmienkach týchto experimentov boli dosiahnuté pri 600 °C / 60 min. kedy bol zabezpečený vysoký stupeň redukcie Mn pri zachovaní vhodnej pôrovitej mikroštruktúry.

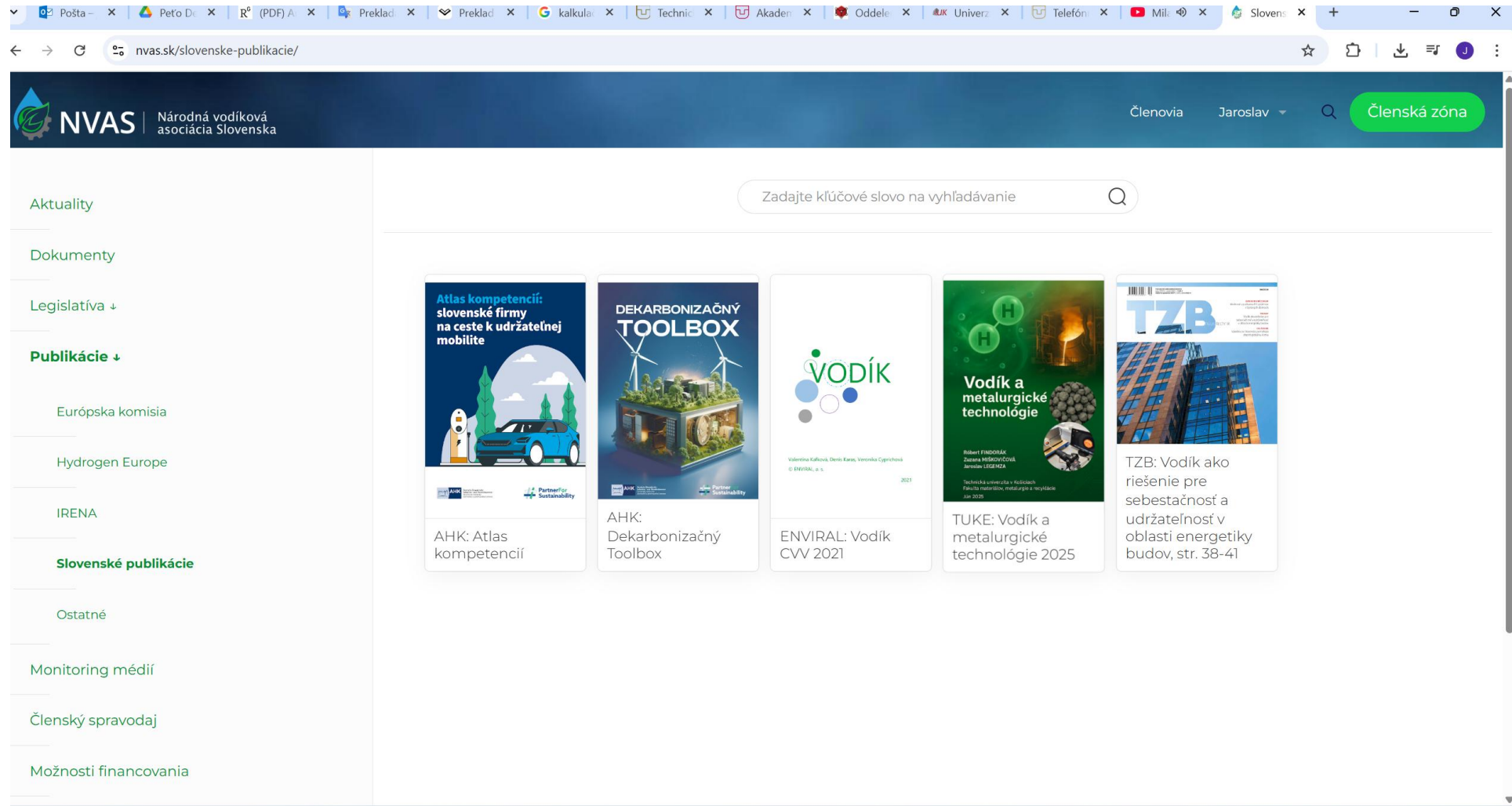
15. Aplikácia vodíkových redukcií do priemyselných technológií výroby DRI a ferozliatin

Autori tejto publikácie riešili v rokoch 2022-2025 výskumný projekt APVV s názvom „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂“, cieľom ktorého bolo nielen rozšírenie databázy informácií o využití vodíka pri výrobe železa, oceľe a feroliantov, ale aj vývoj nových metalurgických technológií a zníženie celkovej environmentálnej záťaže. Jednalo sa pritom o prvý projekt tohto zamerania v podmienkach SR. Prostredníctvom aplikácie poznatkov z riešenia projektu sa vytvorili výchozí predpoklady na využitie vodíka aj v prevádzkových podmienkach SR v najbližších rokoch, čo je kľúčové pre rozvoj a vôbec ďalšiu existenciu metalurgickej výroby v SR aj z dôvodu ambiciózných plánov EÚ na znížovanie emisií do roku 2030 o 55% v porovnaní s rokom 1990. Medzi nosné témy výskumu vodíka a jeho aplikácie v metalurgickom priemysle bol aj výskum výroby ultracitlivého kremika za pomoci vodíka, čo by predstavovalo nové originálne riešenie, ktoré sa vo svete zatiaľ nepoužíva. V schéme na Obr. 102 si znázornené nosné výskumné aktivity v rámci projektu (červeným), ktoré predstavujú významnú časť tejto publikácie.



Obr. 102 Aplikácia výskumných aktivít do priemyselných technológií výroby DRI a ferozliatin za pomoci vodíka

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

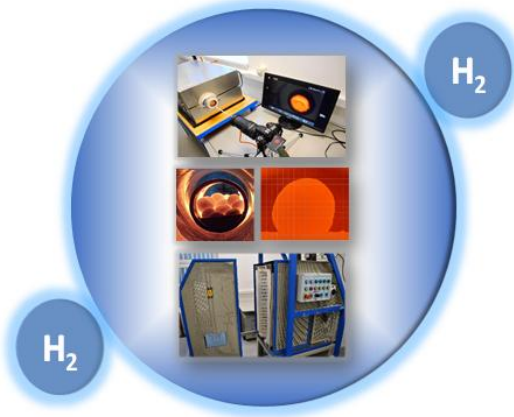


propagácia monografie na stránke NVAS (Národná vodíková asociácia Slovenska)

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

ISBN: 978-80-553-4845-2

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín (podnadpis: Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii)“ prináša súčasné pohľady na redukčné procesy a testovanie rudných surovín v rámci metalurgických technológií výroby železa, ocele a ferozliatin.

Predkladaná vysokoškolská učebnica je orientovaná predovšetkým do oblasti využitia alternatívnych redukovadiel (predovšetkým vodíka) v metalurgickom sektore.

Technická univerzita v Košiciach,
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
jún 2025, počet strán 210

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



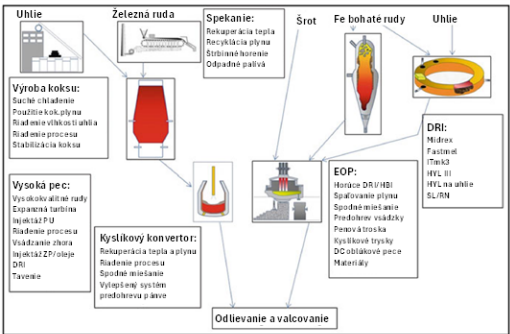
H₂

H₂

Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025



Obr. 5 Možnosti produkcie ocele klasickým spôsobom alebo rôznymi alternatívnymi technológiami [xx]

Alternatívne priamo redukované železá (DRI) predstavujú z celosvetovej výroby železa 7-13% s očakávaným rastúcim trendom, Obr.6. Samotné vysoké pece sa optimalizujú a vylepšujú po stránke technickej a technologickej vzhľadom na snahu eliminácie koksu a prevádzkovania peci so zvýšeným podielom iných redukovadiel. Veľmi progresívnou sa javí pec s injektážou vodíka (H₂), koksárenského plynu (reforming coke oven gas-RCOG, originál coke oven gas-OCOG), či konvertorového plynu (BOFG). Ďalšou z možností je recyklácia VP plynu a jeho injektovanie do pece kde existuje taktiež viacero možností kombinácie s uskladňovaním uhlíka (CCS) alebo prevádzkovania pece s injektážou kyslíka (OBF) namiesto obohateného vzduchu (Obr.7).

Priamou alternatívou pre VP z pohľadu produktu (Fe tavenina) sú procesy tavennej redukcie ako je Corex, Finex či Hismelt. Tieto produkujú taveninu podobnú surovému železu pričom vsádzkou sú buď kusové rudy, aglomeráty a pelety (platí pre Corex) alebo jemnozrnné koncentráty bez nutnosti skusovania (Finex, Hismelt). Redukcia prebieha prostredníctvom C a CO z uhlia pričom ako oxidačný plyn sa používa kyslík. K procesom založeným na redukcii pomocou uhlia patrí proces Technored, DIOS, Hisarna, Romelt, Redsmelt/Fastmelt. Jednotlivé technológie sa líšia formou vstupnej kovonosnej vsádzky (pelety, kusové rudy vs. jemnozrnné rudy a koncentráty) ako aj typom agregátu (šachtová pec, fluidná pec, prstencová pec, cyklónová pec), čo si vyžaduje odlišné požiadavky na vlastnosti aj samotnej vsádzky.

	DIOS	HISMELT	CCF	ROMELT
	3.5% C, 0.1 S, 0.06% Si	4.5% C, 0.1% S, 0.06% Si	3.5% C, 0.1% S, 0.06% Si	4% C, 0.05% S, 0.01% Si

a)

	FINMET	CIRCORED	IRON CARBIDE	FINEX
Doba	2hod	3hod	18hod	5hod
Kon. produkt	HBI(1.4%C)	HBI(1.4%C)	Fe3C(6%C)	HDR(4.6%C)

b)

	INMETCO	FASTMET	COMET
RHF			
DRI	T Fe: 85%, C: 5% S: 0.1%, Nulína: 6.5%	T Fe: 90%, C: 2% S: 0.15%, Nulína: 6%	T Fe: 92%, C: 0.4% S: 0.04%, Nulína: 3%

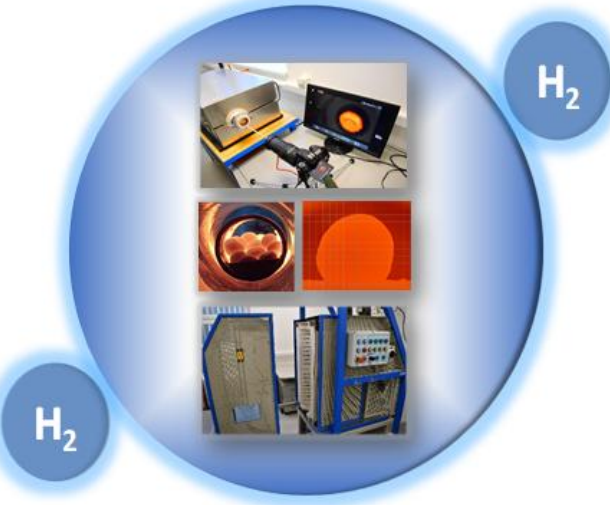
c)

Obr. 6 Technologické schémy alternatívnych technológií výroby železa [71]
a) procesy tavennej redukcie, b) procesy priamej redukcie železa vo fluidných reaktoroch
c) procesy v karuselových peciach

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

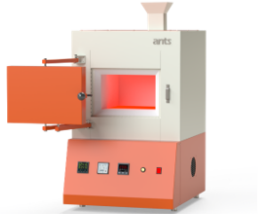
Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

Názov metodiky	Stanovenie prchavej horľaviny
Vzorka	zrntosť pod 0,2 mm
Podmienky	teplota 900 °C čas 7 minút
Popis	Do keramických, vopred zvažných, vyžiháných valcových kelimkov s dobre tesniacimi viečkami sa umiestni 1,0 g +/- 0,01 g analytickej vzorky. Povrch vzorky sa v kelimkoch urovní niekoľkými poklepní o tvrdú podložku tak, aby sa v kelimku utvorila rovnomerná vrstva vzorky. Kelimky s navážkami zakryté viečkami sa zasunú do odporovej pece a ponechajú sa 7 minút pri teplote 900 +/- 5°C. Po tejto dobe sa kelimky vyberú, ochladia a zisti sa ich hmotnosť. Obsah prchavej horľaviny v analytickej vzorke paliva Va sa vypočíta podľa vzorca: $V = 100 \cdot ((m_2 - m_1) / (m_2 - m_1)) \cdot W_4$ kde: m_1 - hmotnosť prázdneho kelimka s viečkom v g m_2 - hmotnosť kelimka a viečka a skúsobného podielu pred zahrievaním v g m_3 - hmotnosť kelimka s viečkom a obsahu po zahrievaní v g W_4 - obsah vody v analytickej vzorke %
Zariadenie	Odporová pec 
Norma	STN ISO 562

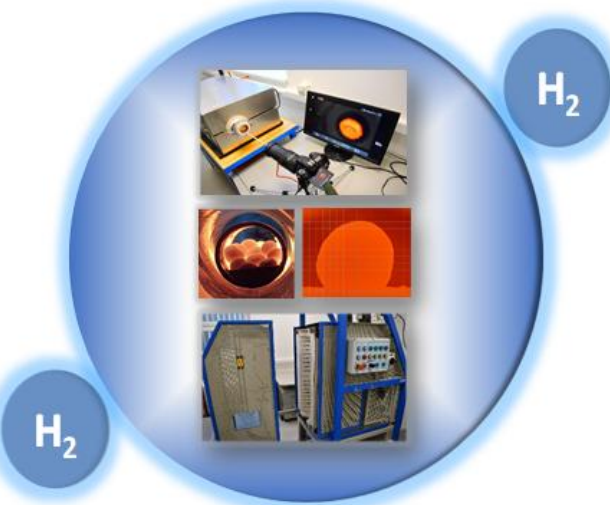
Názov metodiky	Stanovenie CO ₂ reaktivity
Vzorka	zrntosť 19-21 mm, hmotnosť 200 g
Podmienky	teplota 1100 °C čas 120 minút
Popis	Vzorka o zrntosti 19 až 21 mm a hmotnosti 200 g sa ohrieva v rúrke umiestnenej v elektrickej peci v dusikovej atmosfére do teploty 1100°C. Potom sa pri tejto teplote po dobu 2 hodín prenáva čistým CO₂. Po ukončení pokusu sa stanoví hmotnostný úbytok koksu v %, označený ako CRI podľa vzťahu: $CRI = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100 \quad [\%],$ kde CRI je reaktivita koksu [%], m_1 je hmotnosť koksu pred reakciou [g], m_2 je hmotnosť koksu po reakcii [g].
Zariadenie	Pec na stanovenie reaktivity 
Norma	ISO/DIS 18 894

Metód na stanovenie vlastností uhlíkatých palív je v súčasnosti veľké množstvo. V Tab. 4 sú uvedené v súčasnosti najviac využívané metodiky na testovanie uhlíkatých palív.

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín”

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovaadlo v metalurgii



Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

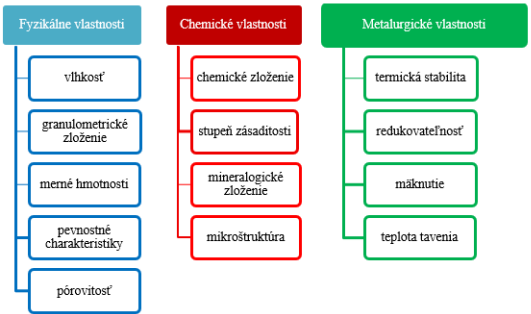
Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

6. Vlastnosti rudných surovín, ich testovanie a metodiky

Špecifikácia vlastností rudných surovín

Pri charakteristike akéhokoľvek materiálu resp. hmoty sú hodnotené a porovnávané tie vlastnosti, ktoré sú významné z hľadiska ich použitia či spracovania a ktoré ovplyvňujú technologický proces, či výsledný produkt. V metalurgických procesoch využívame na popis fyzikálno-chemických dejov, prebiehajúcich v daných technológiách, známe poznatky a princípy zákonov chémie, fyziky a termodynamiky. Kvalita rudných surovín má veľký vplyv na technologické, ekonomické a ekologické parametre ich ďalšieho spracovania. Preto je komplexné zhodnotenie fyzikálno – chemických a metalurgických vlastností týchto surovín veľmi dôležité. Detailnejšia materiálová analýza môže odhaliť rozdiely v rôznych vlastnostiach rúd, ktoré môžu mať vplyv na zhodnotenie ich ďalšieho spracovania a využitia napr. v procese výroby kovov alebo zliatin.

V schéme na Obr. 33 sú uvedené základné vlastnosti rudných surovín, ktoré sú všeobecne predmetom ich hodnotenia.



Obr. 33 Schéma vlastností rudných surovín

Vlhkosť – úzko súvisí so štruktúrou rúd, od ktorej závisí či sú rudy nasiakavé alebo nenasiakavé. Napr. magnetitové rudy sa vyznačujú vysokou hutnosťou a nie sú nasiakavé, vlhkosť sa udržiava len na povrchu kusov rúd. Naopak hnedele a limonity sú veľmi nasiakavé,

a nie je ich možné spracovávať bez predbežného sušenia. Mnohé Mn rudy sú vysoko nasiakavé a naopak kremene a kremence sú nenasiakavé. Optimálna vlhkosť závisí na kusovosti, pórovitosti, ale aj na chemickom zložení rudy. Vlhkosť je veľmi dôležitá hlavne v zimných mesiacoch, kedy dochádza k zamŕznutiu rúd počas dopravy.

Granulometrické zloženie – dôležitá charakteristika rúd, definovaná ako idealizovaný priemer najmenších a najväčších kusov daného vzorku rudy alebo je definovaná ako stredný rozmer kusov. Ďalšou dôležitou charakteristikou rúd je rozptyl granulometrie definovaný percentuálnym podielom užšie vymedzenej granulometrie. Granulometrické zloženie rúd nám udáva aj informácie o podieli jednotlivých frakcií, od ktorých závisí výbornosť pece a spotreba paliva (resp. redukovaadla). Granulometrické zloženie rúd ovplyvňuje priekážnosť vsádzkového stĺpca, intenzitu prúdenia plynu v jednotlivých častiach pece, stupeň využitia tepelnej a redukčnej schopnosti redukčného plynu a tlakové straty. Zložitosť redukčných a plynodynamických podmienok pri spracovávaní rúd v pecnom agregáte si vyžaduje dodržiavanie granulometrickej skladby vsádzky.

Merná hmotnosť – je trojakého druhu: skutočná, zdanlivá a násypná, vyjadruje sa v kg.m^{-3} . Skutočná merná hmotnosť rúd závisí od chemicko-mineralogickej povahy zložiek. Zdanlivá hmotnosť rúd je číselne vždy menšia než skutočná, pretože sa do objemu zahŕňa aj objem pórov. Násypná merná hmotnosť rudy je číselne najmenšia, pretože zahŕňa ako vnútorné póry kusov, tak aj medzery medzi kusmi.

Sypné vlastnosti – sem patrí hlavne prirodzený násypný uhol, ktorý nepriamo ovplyvňuje prúdenie plynu pecou, tým že podporuje alebo potláča segregáciu jednotlivých zavalovaných surovín.

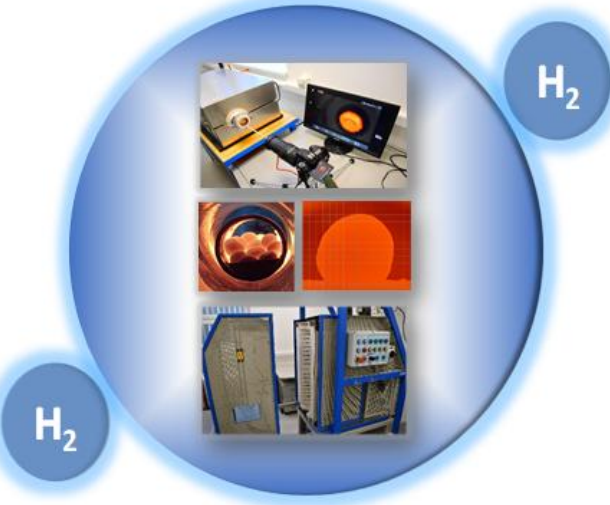
Mechanická pevnosť – schopnosť rudy zachovať si svoju celistvosť účinkom tlaku, nárazu, pádu a oteru. Požiadavky na mechanickú pevnosť sú rozdielne a závisia od toho, či chceme rudu obohacovať studenou úpravou, alebo priamo spracovávať. U rúd určených na obohatenie je výhodná dobrá meliteľnosť a driteľnosť. Rudy na priame spracovanie by sa mali vyznačovať dobrou mechanickou pevnosťou. Mechanická pevnosť sa môže hodnotiť za studena (pôvodná ruda), aj pri ohreve (tzv. termická stabilita).

Pórovitosť – je definovaná podielom hmotou nezaplneného objemu z celkového objemu kusu rudy. Počet pórov v objemovej jednotke a ich veľkosť charakterizujú jednu z najdôležitejších vlastností rúd, merný povrch pórov, na ktorom závisí hlavne redukovateľnosť. Pórovitosť prírodných rúd je veľmi rozdielna.

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii

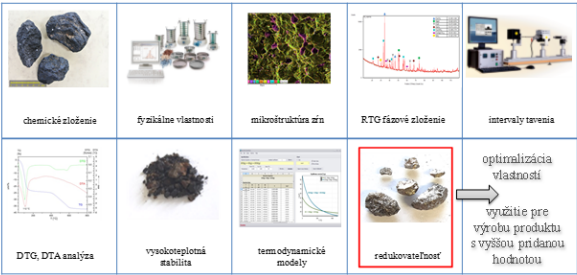


Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

založené na redukčných reakciách. Na *Obr.66* je uvedená štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností analyzovaných Mn rúd, ktorá bola využitá v rámci testovania týchto surovín.



Obr. 66 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Mn rúd

Tab.33 sumarizuje detailnejšie vybrané fyzikálno-chemické a mineralogické vlastnosti testovaných mangánových rúd, ktoré slúžia ako východisko pre ďalšiu analýzu a interpretáciu ich správania pri redukcii. Hodnoty sypnej a skutočnej mernej hmotnosti boli stanovené pre všetky typy vstupných vzoriek, pričom ich priemerné hodnoty korelovali s deklarovanou bohatosťou surovín. Chemické zloženie bolo identifikované použitím viacerých metodík predpísaných normami ISO, ASTM a DIN. Aplikované metódy zahŕňali predovšetkým röntgenovú fluorescenciu (XRF), atómovú absorpciu spektroskopiu (AAS), infračervenú spektroskopiu (IR) a titračné a gravimetrické metódy. Chemické zloženie bolo určené pomocou XRF spektrometra Niton XL3 Gold (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) a prvkovej analýzy pomocou zariadenia Thermo Scientific ICE 3500 AAS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Na analýzu síry bol použitý prístroj Elemental Vario (Elementar Analysensysteme GmbH, Langensfeld, Nemecko). Sitová analýza bola realizovaná pomocou vibračného-kyvadlového triediča KVT-U-2 so sadou sit. Fázové analýzy boli vykonané pomocou röntgenového difraktometra D8 Advance, Bruker AXS (Karlsruhe, Nemecko) a interval tavenia bol určený analýzou snímok z vysokoteplotného mikroskopu Leitz WETZLAR (New York Microscope Company, New York, USA). Na mikroskopické pozorovanie vzoriek

bol použitý skenovací elektrónový mikroskop FE SEM MIRA 3 (TESCAN, Brno, Česká republika).

Tab. 33 Vlastnosti testovaných Mn rúd

Mangánová ruda		Burkina Faso (Afrika)	Gabon (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
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,	pyroluzit, kremeň,	rhodochrozit, kremeň	rhodochrozit, braunit,

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



H₂

H₂

Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

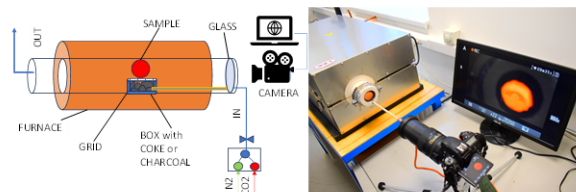
Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

9. Inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Puchnutie peliet je fenomén ktorý sa prejavuje vo väčšej alebo menšej miere a predstavuje problém vo vysokej peci pri prekročení dovolených hraníc objemovej zmeny. Z tohto dôvodu boli po vzájomnej dohode, nad rámec dohodnutých prác na projekte, zahájené práce pre posúdenie stability peliet počas ohrevu v redukčných podmienkach. Metodika bola založená na zabezpečení vizuálneho pozorovania vzorky počas ohrevu v redukčnej atmosfére a vyhodnotenie záznamu z obrazovej analýzy. Experimentálna sústava bola navrhnutá pre sledovanie vzorky, ktorá bola umiestnená do výhrevnej trubice, opatrenej priezorom z kremenného skla a otvormi pre prechod plynnej fázy v meranej sústave. Riadený ohrev prebiehal podobne ako pri TGA analýze t.j. v režime lineárneho ohrevu pelety v inertnej atmosfére dusika a následne po dosiahnutí požadovanej teploty bol injektovaný CO₂ plyn pre reakciu s tuhým uhlíkom paliva. Pre experimenty bolo po optimalizácii zvolené za palivo drevné uhlie namiesto aglokoku. Dôvodom bola nízka reaktivita koksu a mechanizmus generovania CO prebiehal v nevyhovujúcom kinetickom režime. Drevné uhlie je reaktívnejšie palivo a pre tvorbu CO plynu ideálnejšie. Prebytok paliva v systéme zabezpečoval generovanie dostatočného množstva CO počas celej doby testu na zvolenej izoterme. Po redukcii bola peleta ochladzovaná pozvoľne v peci v atmosfére dusika. Okrem optického pozorovania s možnosťou videozáznamu boli pelety hodnotené aj z pohľadu redukovateľnosti. Z tohto dôvodu bolo potrebné pred experimentom pelety zbaviť prípadnej vlhkosti, zaznamenať váhu pred a po experimente. Váhové úbytky spolu s ohľadom na chemické zloženie a určenie kyslíka viazaného na železo dovoľovalo vypočítať konečné stupne redukcie.

Vyobrazenie schémy meranej aparatury a reálny obraz je na nasledujúcom obrázku.



Obr. 19 Schéma aparatury pre meranie puchnutia peliet (vľavo) a reálna aparatura (vpravo)

Analýza videozáznamu bola realizovaná dvoma metodikami, pre vzájomné porovnanie získaných výstupov objemových zmien.

Prvá metodika využívala pokročilú metódu počítačového videnia a na meranie zmeny objemu bola implementovaná metóda analýzy jasov v pravidelných intervaloch 10 s v dĺžke sledovaného videozáznamu. Percentuálna zmena objemu je vyjadrená relatívna zmena počtu pixelových bodov v čase k pôvodnému počtu na začiatku. Matematicky je to:

$$C = \frac{(N_t - N_0)}{N_0} * 100 \quad (5)$$

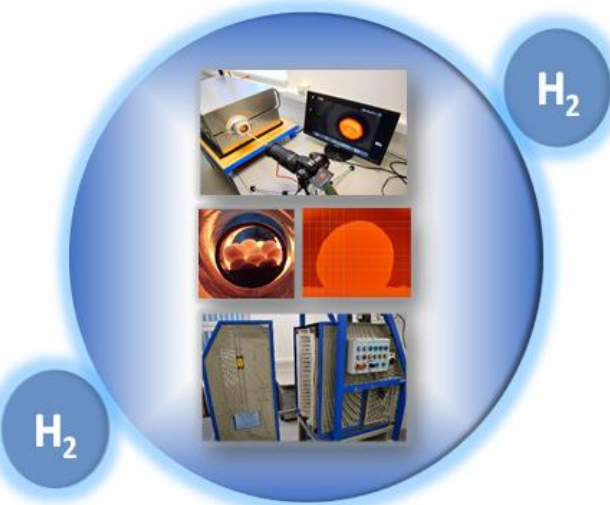
Metodika stanovenia počtu pixelových bodov si vyžaduje úpravu obrazu a to tzv. metódou segmentácie podľa jasu po konverzii videa do šedej škály. Tento prístup umožnil presne identifikovať a oddeliť cieľový materiál od pozadia, čo bolo kľúčové pre presnú kvantifikáciu zmien veľkosti materiálu. Analyzované videosekvencie boli transformované do šedej škály, čím sa zjednodušilo rozpoznávanie a zvýšila presnosť segmentácie založenej na rozdieloch v jase medzi materiálom a jeho okolím. Pri segmentácii obrazu bola nastavená hranica jasu dynamicky podľa navrhnutého algoritmu po prekročení ktorej bolo pixelom priradená hodnota 255 (biela) a pixelom s nižším jasom bola priradená hodnota 0 (čierna). Výsledkom je, že cieľový materiál (peleta) je viditeľný bielou farbou a pozadie vyobrazené čiernou. Pre spracovanie videa a extrakciu relevantných dát bol použitý Python skript, ktorého kód zahŕňa funkcie čítania videa, konverzie do šedej škály, segmentáciu obrazu podľa jasu, a výpočet a záznam počtu pixelov pre každú snímku.

Druhá metodika bola založená na podobnom princípe spracovania obrazu avšak pomocou voľne dostupného softwaru ImageJ. V tomto prípade boli spracovávané iba vybrané snímky videozáznamu v jednotlivých pravidelných časových intervaloch. Postup spracovania obrazu v programe bol obdobný t.j. konverzia obrazu do odtieňov sivej, následný threshold (segmentácia), orezávanie a filtrácia chybových bodov pri segmentácii. Následne bola spustená funkcia „Measurement“ pre obrazovú analýzu, výsledkom čoho boli získané dáta o počte pixelov sledovanej oblasti (pelety). Získané hodnoty zmeny počtu pixelov pelety boli percentuálne prepočítané k pôvodnému počtu na začiatku. Rozdiel v oboch metodikách bol v tom, že pri druhej metodike nebola hranica jasu (segmentácie resp. thresholdu) konštantná (90) ale bola nastavovaná ručne podľa kvality snímku (ostrosť a jas obrázka, ktorá sa v dôsledku tvorby redukčného plynu počas snímmania mierne menila). To dovoľovalo vyhnúť sa nechceným šumom, ktoré vznikli pri spracovávaní celého

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



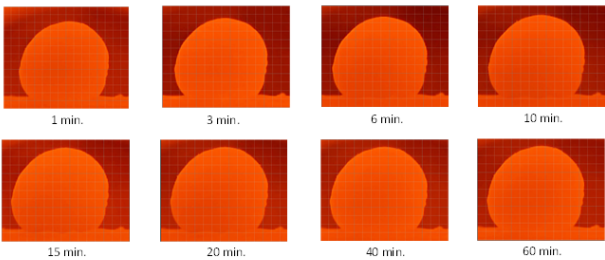
Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

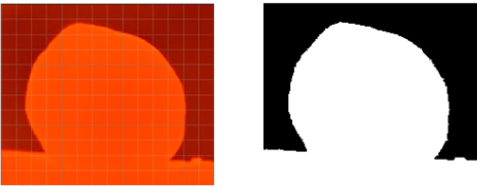
Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

videozáznamu pomocou prvej metódy, ktorá však vďaka kódu pomerne elegantne spracovávala záznamy v krátkom časovom intervale s presnosťou rámcov v 10s intervaloch. Z tohto dôvodu sa javí táto metóda vyhodnocovania ako veľmi sľubná po odladení metodických nedostatkov, ktoré nie sú spôsobené softwarovou chybou ale vonkajšími faktormi počas snímania (roztrásenie obrazu obsluhou meracích prístrojov, zhoršením kvality obrazu snímanej pelety v dôsledku tvorby plynov, ...). Spracovanie obrazu druhou metódou je náročnejšie na vizuálne pozorovanie a výber snímkov. Samotná práca s pomerne malým počtom obrázkov (v porovnaní s predšlou metódou) predikuje dostatočnú kontrolu nad segmentáciou a odfiltrovaním chybových dát.

V nasledujúcom budú uvedené názorné spracovania obrazu.



Obr. 20 Framovanie videozáznamu a získanie snímkov (pelety MI65)



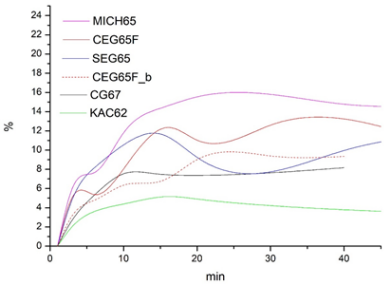
Obr. 21 Transformovaný frame na W/B

Výsledky zmeny objemu pelet v relatívnom vyjadrení predstavujú priebeh tzv. indexu puchnutia (RSI) v čase podľa vzťahu:

$$RSI(t) = (V_t - V_0 / V_0) * 100 \quad [\%] \quad (6)$$

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

Predpokladom pre využitie optickej analýzy obrazu je že zmena objemu pelety je vo všetkých smeroch identická bez väčších deviacii.



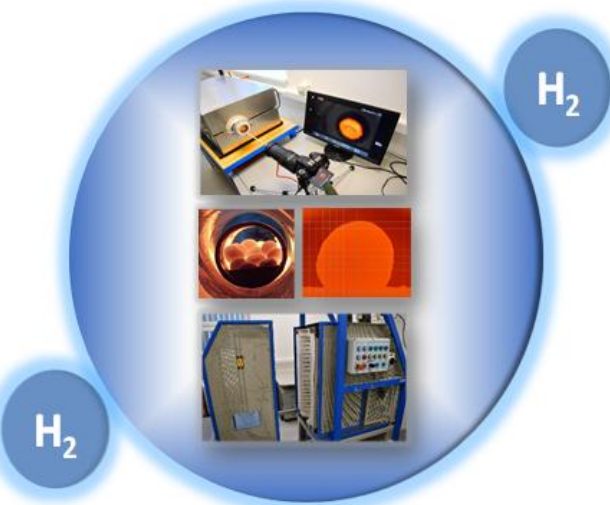
Obr. 22 Porovnanie objemových zmien pelet (metóda 2)

Puchnutie pelet podľa metódy UMET FMMR naznačuje rozdielnosť kinetiky objemovej zmeny ako aj rozdiely jej maxim. Môžeme jednoznačne povedať, že najnižšiu mieru puchnutia vykazujú Kačkanárske pelety (max. 5%). Naopak najväčšiu náchylnosť na objemovú zmenu majú Michailovské pelety (max. 16%). U pelet Cegok boli dosahované väčšie objemové zmeny v prípade fluxovaných vzoriek o približne 5%. Pelety Sevgek mali počiatočnú intenzitu zmeny podobnú ako Michailovské pelety avšak ich maximum dosiahlo okolo 12%. Z vizuálneho porovnania priebehov metódou číslo jedna, ktorá je citlivejšia vzhľadom na značný počet spracovávaných snímkov to vyzerá tak, že krivky vykazujú isté rozkolísanie, ktoré súvisí so samotnou metódou a rušivými vplyvmi počas merania (posun obrazu pri dotyku kamery). Napríklad pri vzorke Cegok 65 fluxovaných bol tento vplyv pri metóde 1 výraznejší (cca 5%)

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

11. Výskum rudných surovín v Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) 179

ako aj stanovenie ukazovateľov rozpadavosti po nízкотеплотnej redukcii statickými metódami (redukcia pomocou CO, CO₂, H₂ a N₂). Prehľad normovaných skúšok ISO, ktoré je možné realizovať v Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) na zariadení RF-33/TV/RDI sú uvedené v tabuľka č. 1.



Obr. 75 Laboratórne zariadenia RF-33/TV/RDI

Tab. 1. Prehľad normovaných skúšok, ktoré je možné realizovať na zariadení RF-33/TV/RDI

Označenie normovanej ISO skúšky	Názov normovanej ISO skúšky
ISO 4695:2007	Stanovenie redukovateľnosti indexom redukovateľnosti
ISO 7215:2007	Stanovenie relatívnej redukovateľnosti
ISO 4696-1:2007	Stanovenie ukazovateľov rozpadavosti po nízкотеплотnej redukcii statickými metódami (redukcia pomocou CO, CO ₂ , H ₂ a N ₂)

- **Zariadenie LAC** – je odporová pec s retortou, Obr. č. 76, ktorá sa využíva na nenormované, originálne skúšky pričom je možné v tomto pecnom zariadení testovať rôzne druhy materiálov, meniť a prispôbovať podmienky testovania, ako sú rôzne

11. Výskum rudných surovín v Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) 180

redukčné atmosféry, teplotné podmienky a reakčné časy. Práve v podmienkach zariadenia LAC je možné realizovať nové originálne experimentálne metodiky, ktoré sú unikátne a sú detailne popísané nižšie.



Obr. 76 Laboratórne zariadenie LAC

- **Zariadenia DTG a LAC**, Obr. č. 77, 78, je originálna a unikátna konfigurácia zariadení na realizáciu vysokoteplotných skúšok vo vertikálnej polohe na stanovenie redukovateľnosti, termickej stability, puchnutia, atď. v atmosfére CO, CO₂, H₂ a N₂.



Obr. 77 Laboratórne zariadenie DTG a LAC

Vysokoškolská učebnica „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín“

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



H₂

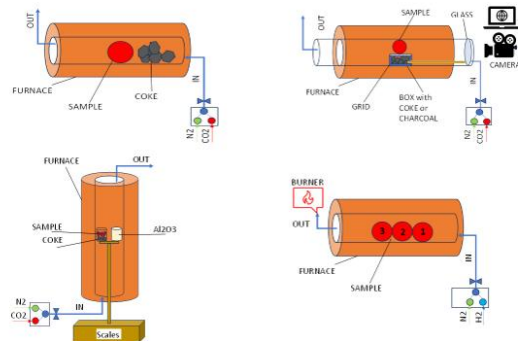
H₂

Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

Technická univerzita v Košiciach
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Jún 2025

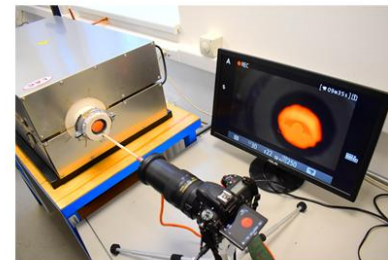
11. Výskum rudných surovín v Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) 181



Obr. 78 Originálna konfigurácia zariadení DTG a LAC

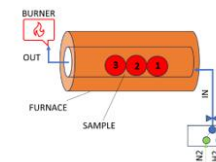
Ako už bolo uvedené vyššie, unikátne laboratórne vybavenie svojho druhu umožňuje realizovať mimo štandardných ISO testov aj originálne metodiky inovatívneho testovania vysokoteplotných vlastností rudných surovín. V súčasnosti medzi nich môžeme jednoznačne zaradiť stanovenie tepelnej stability a puchnutia peliet, ktoré bolo navrhnuté špeciálne pre podmienky LTRM. Metodika je založená na zabezpečení vizuálneho pozorovania vzorky v zariadení LAC, obr. č. 79, počas ohrevu v redukčnej atmosfére a vyhodnotenie záznamu z obrazovej analýzy. Analýzu videozáznamu je možné realizovať dvoma metodikami, pre vzájomné porovnanie získaných výstupov objemových zmien. Prvá metodika využíva pokročilú metódu počítačového videnia metódou analýzy jasov, druhá metodika je založená na princípe spracovania obrazu pomocou voľne dostupného softwaru ImageJ.

11. Výskum rudných surovín v Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) 182



Obr. 79 Vizuálne pozorovanie vzorky v zariadení LAC počas testovania stability a puchnutia peliet

Laboratórne vybavenie a konfigurácia zariadení nám poskytuje možnosti realizovania originálnych, unikátnych metodík aj v rámci testovania vysokoteplotných redukcii surovínových zdrojov pomocou vodíka. Ako príklad môžeme uviesť testy redukcie vzoriek peliet ktoré boli realizované v aparátúre podľa schémy na Obr. 80.



Obr. 80 Aparatúra pre redukciu peliet v 100 % atmosfére vodíka, zariadenie LAC

Podmienky experimentu sú unikátne a vychádzajú z vstupných dát, ako napr. aká surovina má byť testovaná, aké sú reálne prevádzkové podmienky, aké východiská nám poskytujú predikčné modely, atď. Ako príklad je možné uviesť priebeh experimentov pre redukciu peliet v 100%-nej vodíkovej atmosfére, ktoré sú detailne analyzované. Na redukciu boli použité teploty redukcie 600°C a 800°C. Nábeh na izotermickú teplotu redukcie bol inertnej atmosfére N₂. Redukcia v 100%-nej atmosfére H₂ prebiehala s prietokom 11L/min na izotermie po dobu 30

Ďalšie výsledky riešenia projektu APVV-21-0142
v roku 2025

Teoretické štúdium – ukážka vytvoreného interaktívneho dokumentu

Automatické ukladanie

vodik_2025_8 • Uložené v: tento počítač

SúborDomovVložiťKresliťRozloženie stranyVzorceÚdajeRevíziaZobrazit'Automatizovat'DoplňkyPomocníkAcrobat

Prilepiť

Calibri11A^A

BBIU

Písmo

Zarovnanie

Všeobecné

Číslo

Štýly

Podmieneneformátovanie

Formátovať ako tabuľku

Štýly buniek

Vložiť

Odstátniť

Formátovať

Bunky

Úpravy

Citlivosť

Doplnky

Vytvorenie dokumentu PDF

Adobe Acrobat

KomentáreZdieľať

A3

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
		Por. č.	Článok	Použitý materiál	Laboratórne zariadenie	Podmienky	Výsledky					
1												
217		83.	Hydrogen plasma reduction of iron oxides Zhang, Peng, Zhang, Fan, LUO	Jemne mletá prášková vzorka hematitu (Fe ₂ O ₃), priemerná veľkosť častíc približne 53 μm, čistota 99,7 %	Laboratórny reaktor s kremeňovou trubicou (dĺžka 1 m, vnútorný priemer 25 mm)	TLak: 10–50 mbar Teplota: 700–900 °C Plyn: vodík (redukčný plyn) s prídavkom argónu na stabilizáciu plazmy Doba expozície: 5–15 minút Plazmové podmienky vytvorené mikrovlnným žiarením v trubicovom reaktore	Mikrovlnná vodíková plazma dokáže veľmi rýchlo redukovať oxidy železa pri nižších teplotách a s kratšou dobou reakcie než bežná redukcia vodikom. Technológia má potenciál pre nízkouhlíkovú výrobu železa, ale jej priemyselné nasadenie zatiaľ brzdia vysoké energetické nároky a technické výzvy pri škálovaní.					
218												
219		84.	Li, Shuo; Zhang, Huiji; Nie, Jilapei; Dewi, Raf; Baeyens, Jan; Deng, Yimin. The Direct Reduction of Iron Ore with Hydrogen	Jemné častice Fe ₂ O ₃ (oxid železitý) z Geldardovej skupiny C: Priemerná veľkosť častíc: 10–15 μm Hustota častíc: 4800 kg/m ³ Tvar: nezférický, sfertita ~0,85 Chemické zloženie: železo 68 %, kyslík 30 %	Elektricky vyhrievaná pec s makro-termo-gravimetrickým analyzátorom (maco-TGA) na izotermické skúšky. Solárne vyhrievaný vibro-fluidný reaktor (vnútorný priemer 50 mm), inštalovaný v dutine solárnej pece s maximálnym tepelným tokom ~20 kW,	Fluidizačný nosný plyn: N ₂ (dusík) Redukčný plyn: H ₂ (vodík) Rýchlosť plynu: <0,02 m/s Výška lôžka: 0,25 m Frekvencia vibrácií: do 47,7 Hz (bežne ~47 Hz pre max. účinnosť) Amplitúda vibrácií: 0,6 mm (vertikálny smer) Teplota reakcie: 773–873 K (= 500–600 °C)	Priama redukcia jemného Fe₂O₃ vodíkom vo vibro-fluidnom lôžku dosahuje veľmi vysokú účinnosť – až 98 % konverzie pri nízkych teplotách (500–600 °C), čo umožňuje vynechať energeticky náročné spekanie a vysokoteplotnú redukcii vo vysokej peci, čím sa znižuje spotreba energie a CO₂ emisie o viac než 75 %. Technologický prístup je kompatibilný so "zeleným" vodíkom – aplikácia solárneho tepla úplne eliminuje potrebu fosílnych palív a pri využití ekologicky vyrábaného H ₂ má proces potenciál pre uhlíkovú neutrálnu výrobu ocele, hoci výroba takého jemného Fe ₂ O ₃ a zeleného vodíka si vyžaduje ďalší výskum a pilotné overenie					
220												
221		85.	Chen Zhang, Haihao Shi — The study of isothermal reduction kinetics of Cara Mine by full hydrogen reduction	Karara ruda zo závodu spoločnosti Ansteel, po rozomletí na prášok s veľkosťou častíc 0,5–1,7 mm. Chemické zloženie (hm. %): TFe 57,33; FeO 7,01; MgO 1,365; CaO 10,38; SiO ₂ 6,982; Al ₂ O ₃ 1,152	Odporová pec s regulátorom teploty Redukčná trubica s téglikom (2 g vzorky)	Prívod plynov: Ar (150 mL·min ⁻¹) na vypláchnutie, čistý H ₂ (100 mL·min ⁻¹) na redukcii Teploty: 700, 750, 800, 850, 900 °C Časy: 20, 40, 60, 80, 100 minút Sušenie vzoriek pri 100 °C pred drevním a preosievaním Atmosféra: najprv Ar, následne čistý H ₂ počas redukcie, potom opäť Ar na chladenie	Zvýšenie teploty a času redukcie postupne zvyšuje stupeň redukcie železnej rudy Karara, pričom najvyšší stupeň (87,21 %) sa dosiahol pri 850 °C a 100 min redukcie Mechanismus redukcie závisí od teploty: 700–800 °C: proces riadený difúziou, 850 °C: riadený chemickou reakciou na rozhraní, 900 °C: opäť prevažne difúznym mechanizmus, Vypočítaná aktivačná energia bola 73,637 kJ/mol					
222												
223												
224												

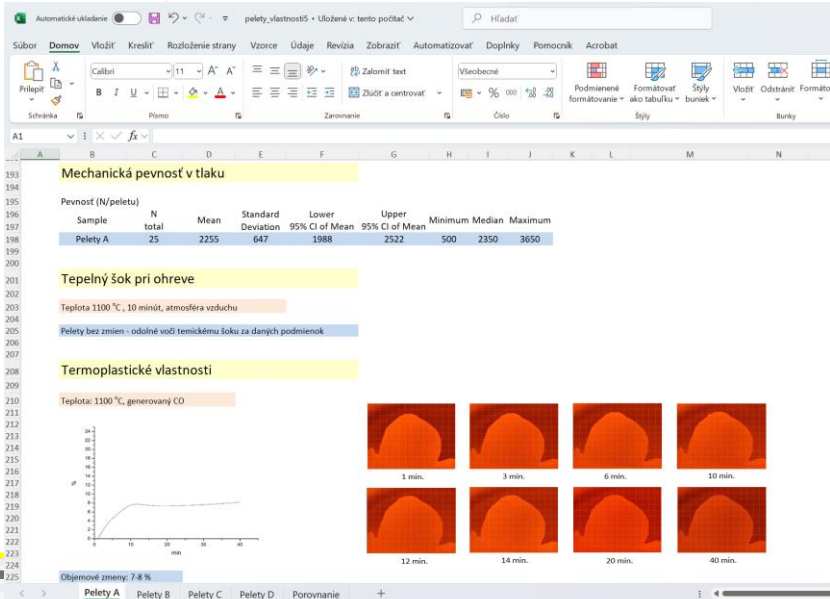
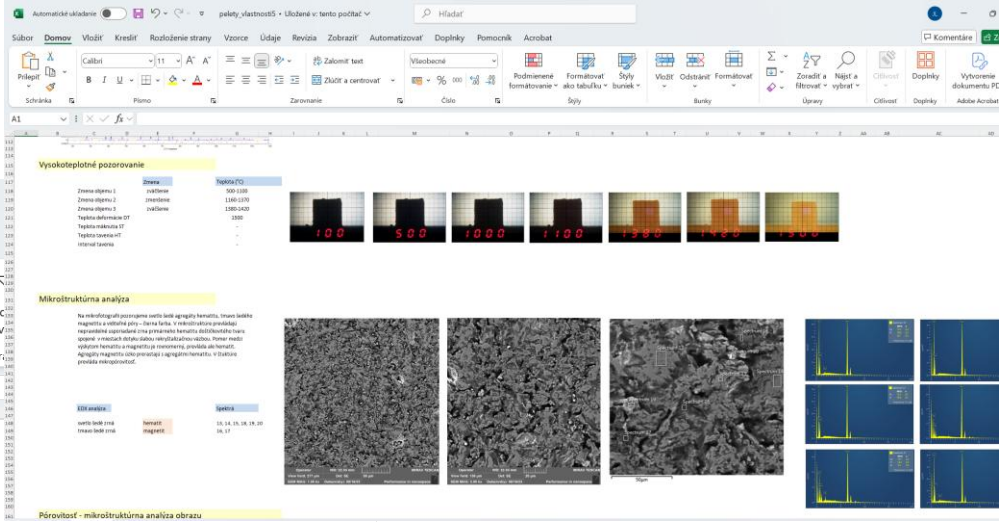
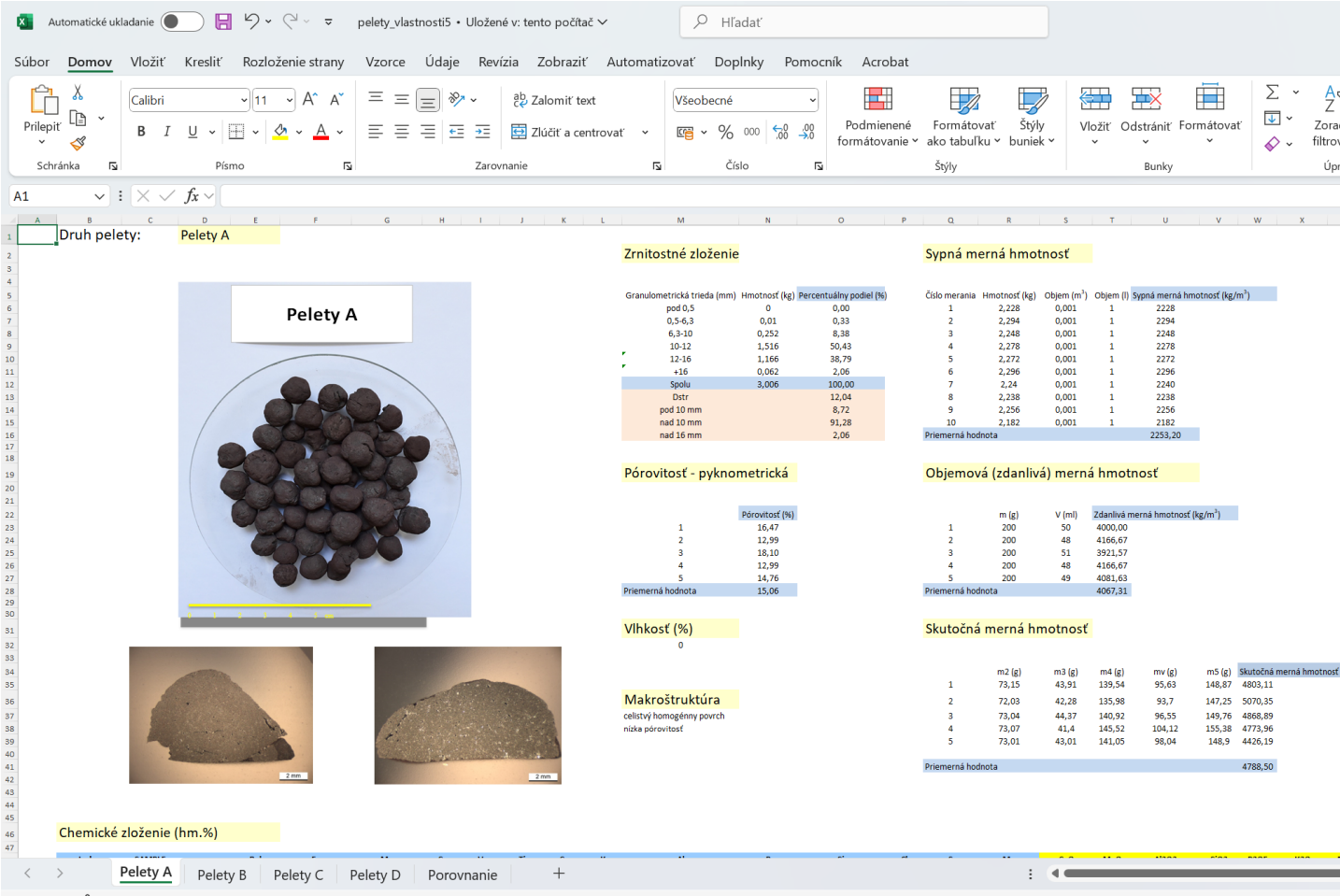
<>

úvodHáromki

MateriályRudyPeletySyntetické práškyExperimentálne zariadeniaTGA zariadenieReaktor s FL LZExperimentálne podmienkyVysokoteplotné...+

Databáza bola v roku 2025 doplnená o nové odborné publikácie z oblasti redukcie Fe rúd, peliet a syntetických práškov pomocou vodíka, ktoré boli publikované v rokoch 2024 – 2025.

Databáza vlastností VP peliet



Databáza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností vysokopecných peliet – je vytvorená v programe Microsoft Excel a je priebežne doplňovaná pre účely laboratórnych experimentov redukcie vodíkom. V roku 2025 boli doplnené vlastnosti redukovaných peliet vodíkom (analýza SEM, EDX) a bola vytvorená ENG verzia.

Databáza vlastností VP peliet

Automatické ukladanie

vodík_2025_4 • Uložené v: tento počítač

Hľadať

Súbor Domov Vložiť Kresliť Rozloženie strany Vzorové Údaje Revízia Zobraziť Automatizovať Doplnky Pomocník Acrobat

Prilepiť

Calibri 11 A

B I U

Podmienečné formátovanie

Formátovať ako tabuľku

Stýly buniek

Vložiť Odstrániť Formátovať

Zoradiť a filtrovať

Zoradiť a vybrať

Schránka

Písmo

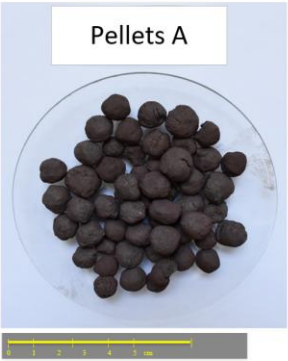
Zarovnanie

Číslo

Úpravy

A1

Type of pellets: Pellets A



Pellets A

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58

Granulometric composition

Particle grain size (mm)	Weight (kg)	Percentage share(%)
pod 0,5	0	0,00
0,5-6,3	0,01	0,33
6,3-10	0,252	8,38
10-12	1,516	50,43
12-16	1,166	38,79
+16	0,062	2,06
Sum	3,006	100,00
Dstr	12,04	
under 10 mm	8,72	
above 10 mm	91,28	
above 16 mm	2,06	

Average value 2253,20

Bulk density

Measurement	Weight (kg)	Volume (m³)	Volume (l)	Bulk density (kg/m³)
1	2,228	0,001	1	2228
2	2,294	0,001	1	2294
3	2,248	0,001	1	2248
4	2,278	0,001	1	2278
5	2,272	0,001	1	2272
6	2,296	0,001	1	2296
7	2,24	0,001	1	2240
8	2,238	0,001	1	2238
9	2,256	0,001	1	2256
10	2,182	0,001	1	2182

Average value 2253,20

Porosity - pycnometric

	Porosity (%)
1	16,47
2	12,99
3	16,10
4	12,99
5	14,76

Average value 15,06

Moisture (%)

0

Macrostructure

Continuous homogeneous surface

low porosity

Pellets A

Pelety A

Pelety B

Pelety C

Pelety D

Porovnanie

Automatické ukladanie

vodík_2025_4 • Uložené v: tento počítač

Hľadať

Súbor Domov Vložiť Kresliť Rozloženie strany Vzorové Údaje Revízia Zobraziť Automatizovať Doplnky Pomocník Acrobat

Prilepiť

Calibri 11 A

B I U

Podmienečné formátovanie

Formátovať ako tabuľku

Stýly buniek

Vložiť Odstrániť Formátovať

Zoradiť a filtrovať

Zoradiť a vybrať

Schránka

Písmo

Zarovnanie

Číslo

Úpravy

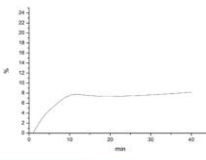
A1

Temperature: 1100 °C, 10 minutes, air atmosphere

Pellets without changes – resistant to thermal shock under the given conditions

Thermoplastic properties

Temperature: 1100 °C, generated CO



1 min. 3 min. 6 min. 10 min. 12 min. 14 min. 20 min. 40 min.

Volumetric changes: 7–8%

Reducibility – in a CO atmosphere

Temperature: 1100 °C, 60 minutes

R_{red} relatively %R_i

Pellets A Pelety A Pelety B Pelety C Pelety D Porovnanie

Automatické ukladanie

vodík_2025_4 • Uložené v: tento počítač

Hľadať

Súbor Domov Vložiť Kresliť Rozloženie strany Vzorové Údaje Revízia Zobraziť Automatizovať Doplnky Pomocník Acrobat

Prilepiť

Calibri 11 A

B I U

Podmienečné formátovanie

Formátovať ako tabuľku

Stýly buniek

Vložiť Odstrániť Formátovať

Zoradiť a filtrovať

Zoradiť a vybrať

Schránka

Písmo

Zarovnanie

Číslo

Úpravy

A1

Microstructural analysis

In the micrograph, we observe light gray aggregates of hematite, dark gray magnetite, and visible pores – shown in black. The microstructure is dominated by regularly arranged grains of primary hematite with a platy shape, joined at contact points by weak recrystallization bonding. The proportion of hematite and magnetite is balanced, though hematite predominates. Magnetite aggregates are closely intergrown with hematite aggregates. The structure is characterized by predominant microporosity.

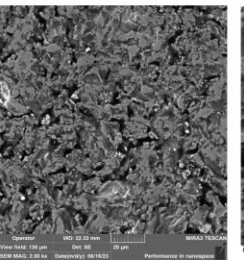
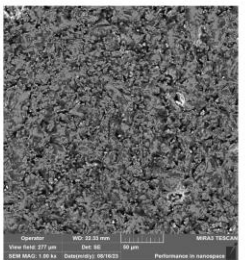
EDX analysis

Light gray grains Dark gray grains

hematite magnetite

Spectrums

13, 14, 15, 16, 19, 20, 16, 17



Databáza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností vysokopecných peliet – je vytvorená v programe Microsoft Excel a je priebežne doplňovaná pre účely laboratórnych experimentov redukcie vodíkom. V roku 2025 boli doplnené vlastnosti redukovaných peliet vodíkom (analýza SEM, EDX) a bola vytvorená ENG verzia.

Aktívne príspevky na konferenciách



Zuzana Miškovičová:

Material Characterization and Selection of Manganese Ores for Hydrogen-Based Reduction Processes

Slavomír Hubatka:

Methodological Framework for Scope 1–2 CO₂ Emissions Quantification in Integrated BF–BOF Steel Production at the Product Level

Dominik Dubec:

Strategies of Leading Steel Producers to Low-Carbon and Carbon-Neutral Production



Děkujeme za Vaši účast a těšíme se na příští setkání.
METAL 2026 se uskuteční v květnu 2026.

Mezinárodní konference metalurgie a materiálů

METAL 2025 - mezinárodní konference pro odborníky, výzkumníky a profesionály z oblasti metalurgie a materiálového inženýrství. Můžete očekávat přednášky zaměřené na technologii výroby železa, ocelí, ve slévárenství, tváření kovů, vlastnosti ocelí a výrobky z ocelí, povrchové



01

INTRODUCTION

Quantifying the emissions intensity of production at the product level is essential for assessing the environmental profile of high value-added steel products and supporting strategic decarbonization in the industry. Accurate CO₂ quantification supports product competitiveness, regulatory compliance, and lifecycle-based reporting. While total plant emissions are often reported, there is increasing pressure to assign emissions at the product level.

This work presents a modular methodology for calculating Scope 1 and Scope 2 emissions across each technological step of the BF-BOF production route. By combining real operational data, validated emission factors, and process-specific inputs, the model enables high-resolution emission tracking from raw material to final product.

Keywords: Scope 1-2, BF-BOF, CO₂ emissions, steel production, product carbon footprint

02

CALCULATION & INPUT DATA

The quantification of Scope 1 and 2 emissions is based on a mass and energy balance methodology, applied across all technological steps of the BF-BOF steelmaking route. Each unit operation is treated as a separate calculation module with its own input data, emission factors, and allocation logic (Figure 1).

Input data are collected regularly from operational systems, internal reports and include various energy carriers and technical media such as coke oven gas, process steam, blast and basic oxygen furnace gas. All values are normalized to standard physical or energy units – GJ, MWh, m³, t. The system enables high-resolution tracking of emissions by assigning calculated outputs from each module to downstream processes. This structure allows the total plant emissions to be accurately distributed to individual product categories based on specific technological routes and material flows. Table 1 lists the input energy and utility media streams tracked across the BF-BOF production system (Figure 2).

Input Data - Energy	Unit	Input Data - Energy	Unit
Electrical Energy - Generated	MWh	Nitrogen 2 MWh	(Scope m ³)
Electrical Energy - Purchased	MWh	Slower Air	(Scope m ³)
Technical Steam	(GJ)	Nitrogen 60%	(Scope m ³)
Heating Water	(GJ)	Nitrogen 95%	(Scope m ³)
Industrial Water	(Scope m ³)	Demineralized Water	(Scope m ³)
Drinking Water	(Scope m ³)	Argon	(Scope m ³)
Compressed Air	(Scope m ³)	Softened Water	(Scope m ³)
Circulating Water	(Scope m ³)	Coke Oven Gas (COG)	(GJ)
Oxygen 90.5%	(Scope m ³)	Blast Furnace Gas (BFG)	(GJ)
Acetylene	(GJ)	Natural Gas (NG)	(GJ)
Nitrogen 95.5%	(Scope m ³)	Basic Oxygen Furnace Gas (BOFG)	(GJ)

The methodology applies a modular and transparent approach to Scope 1-2 CO₂ quantification, going beyond standard EU ETS auditing practices. While traditional audits calculate emissions using input-output carbon mass balances at the plant level, this model captures emissions at each individual process step within primary and secondary metallurgy.

This methodology allows for high-resolution tracking, product-level allocation, and a built-in correctness test, where total modeled emissions are compared to official EU ETS audit values. The resulting deviation is minimal, confirming the model's robustness and consistency.

Figure 1. Scope 1-2 Emissions Tracking Framework

Figure 2. Input Data Flowchart

03

METHODOLOGICAL FRAMEWORK

The emission quantification framework is based on a modular process model, where each technological unit within the BF-BOF production route is treated as an independent emission source. This allows for step-by-step tracking of energy inputs, emission factors, and CO₂ outputs, with high granularity and traceability.

Figure 3 – Scheme of the CO₂ Calculation Model for Scope 1 and Scope 2

This diagram illustrates how input parameters (energy consumption, emission intensity, production volume) are integrated into the emission model. Scope 1 and Scope 2 emissions are calculated separately and aggregated through validated emission factors, ensuring consistent product-level reporting.

Mathematical Formulation

The on-site generation of secondary energy carriers—such as technological steam, compressed air, or heating water—is based on the combustion of a multi-component fuel mix, comprising process off-gases (coke oven gas, blast furnace gas, basic oxygen furnace gas), natural gas, and solid fossil fuels. Due to the varying calorific values and CO₂ intensities of these fuels, a precise quantification of associated Scope 1 emissions requires a harmonized and process-specific calculation approach. This formulation captures both the specific emission rate of each fuel (i.e., its effective CO₂ intensity per unit of energy) and its relative contribution to the site's energy generation.

$$E_{\text{Fuel}} = \left(\frac{E_{\text{COG}}}{E_{\text{COG}} + E_{\text{BFG}} + E_{\text{BOFG}}} \cdot w_{\text{COG}} \right) + \left(\frac{E_{\text{BFG}}}{E_{\text{COG}} + E_{\text{BFG}} + E_{\text{BOFG}}} \cdot w_{\text{BFG}} \right) + \left(\frac{E_{\text{BOFG}}}{E_{\text{COG}} + E_{\text{BFG}} + E_{\text{BOFG}}} \cdot w_{\text{BOFG}} \right) + \left(\frac{E_{\text{NG}}}{E_{\text{COG}} + E_{\text{BFG}} + E_{\text{BOFG}} + E_{\text{NG}} + E_{\text{COAL}}} \cdot w_{\text{NG}} \right) + \left(\frac{E_{\text{COAL}}}{E_{\text{COG}} + E_{\text{BFG}} + E_{\text{BOFG}} + E_{\text{NG}} + E_{\text{COAL}}} \cdot w_{\text{COAL}} \right) \quad (1)$$

Where:

- E_{COG} , represents the total mass of CO₂ emissions generated by fuel X (in tons),
- X_{COG} is the total calorific value of fuel X (in gigajoules),
- w_{COG} – proportion of fuel X in the overall fuel mix used for internal energy generation, based on energy content.

The resulting composite emission factor is used to quantify Scope 1 emissions for each technological process unit based on its consumption of internally generated energy and utility media (2).

$$\text{Process}_{\text{CO}_2} = \sum (\text{Emission}_{\text{Scope 1}}) = \sum (E_{\text{Fuel}} \cdot E_{\text{Energy-Media}}) + (E_{\text{BFG}} \cdot E_{\text{COG}} + E_{\text{BOFG}} \cdot E_{\text{COG}} + E_{\text{BOFG}} \cdot E_{\text{COG}}) \quad (2)$$

In this formulation:

- E_{BFG} – the emission factor, expressing the amount of CO₂ emitted per unit of energy consumed (in tCO₂/GJ¹ or tCO₂/MWh¹),
- E_{COG} – the energy consumption measured for each relevant energy carrier or fuel input (in GJ or MWh).

For Scope 2 emissions, which cover indirect emissions from externally purchased electricity, the following equation (3) is used:

$$\text{Process}_{\text{CO}_2} = \sum (\text{Emission}_{\text{Scope 2}}) = \sum (E_{\text{Energy-Mix}} \cdot E_{\text{Purchased-Energy}}) \quad (3)$$

$E_{\text{Energy-Mix}}$ represents the national grid electricity emission factor (in tCO₂/MWh¹), reflecting the average CO₂ intensity of the electricity mix supplied by external energy providers.

04

DISCUSSION

→In the presented calculation framework Figure 4, the total carbon footprint of a steel product is calculated by aggregating emissions across defined technological steps.

Figure 4. CO₂ Emissions Tracking Framework

→The initial phase – tCO₂ Crude Steel – represents the cumulative emissions from all operations up to the stage of liquid steel production, including raw material processing, coating, entering, blast furnace ironmaking, and basic oxygen steelmaking. These steps are shared across all product types and form a universal baseline for CO₂ allocation.

→Following crude steel production, the model branches into product-specific technological paths, which reflect the actual processing steps used for a given steel grade or format. These include secondary metallurgy (e.g., vacuum treatment), hot and cold rolling (e.g., tandem mill, dynamo line), and surface finishing (e.g., pickling, coating, or preparation lines). By mapping each product to its corresponding processing route, the model enables the allocation of emissions at high resolution, ensuring accurate quantification of the product-specific tCO₂ footprint.

→This paper presents a condensed formulation of the methodological framework. Due to the scope and formal limitations of the conference a full elaboration of the methodology is beyond the present discussion. Extended methodological details, validation studies, and application-based case analyses will be addressed in future scientific publications.

05

CONCLUSION

→The presented methodology provides a transparent, process-based framework for quantifying Scope 1 and Scope 2 CO₂ emissions in Integrated BF-BOF steel production. By capturing emissions at the level of individual technological steps and allocating them to final products, the model ensures traceability, high-resolution reporting, and compatibility with EU ETS requirements and product carbon footprint declarations.

→Its modular structure enables consistent integration of real operational data, allowing for dynamic recalculations, product scenario modeling. As decarbonization and customer-specific reporting become increasingly important, the ability to assign emissions directly to steel grades and product formats will serve as a valuable tool for compliance, communication, and competitiveness.

→In summary, this approach bridges the gap between regulatory emission reporting and product-specific carbon transparency. The methodology has already been applied and verified in cooperation with a major steel producer, supporting product-level emission allocation and client-specific reporting. It establishes a scalable and verifiable foundation for future developments in emission monitoring, digital integration, and sustainable steelmaking.

CONTACT

Hubatka, L. Fogaraš, B. Bulko, P. Demeter, M. Hrubováčková, J. Demeter, D. Dubec, A. Pylypenko

CONTACT

Letná 9, Košice 042 00 Slovakia
Institute of Metallurgical Technologies and Digital Transformation, PRIMA TUKÉ
Email: slovmit@hubatka.sk

RESEARCH

This research work was performed under the grant project no. 1/0199/24 and was financially supported by VEGA ME SR AND SAS and by APVV-21-0142.

IMTECH

Institute of Metallurgical Technologies and Digital Transformation

FMMR

APVV

MATERIAL CHARACTERIZATION AND SELECTION OF MANGANESE ORES FOR HYDROGEN-BASED REDUCTION PROCESSES

Zuzana Miškováčková, Jaroslav Legemza, Róbert Findorák, Peter Demeter, Branislav Bulko, Jaroslav Demeter

Technical university of Košice, Faculty of materials, metallurgy and recycling, Institute of metallurgical technologies and digital transformation

Hydrogen is gaining attention as a clean alternative to carbon-based reductants in metallurgical processes. Its application in manganese ore reduction offers promising potential for lowering CO₂ emissions in ferroalloy production. This study investigates the physicochemical and metallurgical properties of selected manganese ores from Gabon, Burkina Faso, Ghana, and South Africa. A key focus of the work is the assessment of ore reducibility based on phase composition. The oxidation state of manganese and the mineralogical form—such as pyrolusite, rhodochrosite, or braunite—play a decisive role in how effectively hydrogen can reduce the ore. The article presents a comparative analysis based on chemical composition, mineralogy, particle size distribution, melting point, and thermodynamic modeling. The findings support the pre-selection of manganese ores suitable for hydrogen-based processing and contribute to the development of low-emission technologies in ferromanganese production.

Experimental methods

Chemical composition

Phase composition

Bulk and true specific gravity analysis

Particle size distribution

Melting point

Microstructure analysis

Thermodynamic modeling

Burkina Faso

Gabon

Ghana

RSA

Microscopic analysis of the Gabon ore reveals that the pyrolusite (MnO₂) phase exhibits a porous microstructure. This porosity is of particular importance for gas-solid reduction reactions, as it enhances the surface area available for reaction and facilitates the diffusion of hydrogen into the interior of the ore particles. These microstructural characteristics are expected to positively influence the kinetics and overall efficiency of hydrogen-based reduction.

The reduction of manganese oxides with hydrogen between 0–1500 °C proceeds through a series of favorable stepwise reactions. The most thermodynamically preferred is the reduction of MnO₂ to Mn₂O₃, followed by Mn₂O₃ to Mn₃O₄, and finally to MnO. These transitions are spontaneous across the entire temperature range, making them suitable for hydrogen-based pre-reduction. However, direct reduction to metallic Mn is not thermodynamically feasible under these conditions. Metallic manganese can be reduced using atomic hydrogen, e.g. in a plasma furnace. Therefore, hydrogen reduction should be viewed as a pre-reduction step, typically ending with MnO formation.

The figure illustrates the thermodynamic pathway of manganese dioxide (MnO₂ - pyrolusite) reduction with hydrogen gas at 500 °C, showing the formation and transformation of intermediate oxide phases as a function of hydrogen amount. As H₂ is gradually introduced, MnO₂ is reduced stepwise through Mn₂O₃ and Mn₃O₄ to MnO, which becomes the final stable phase. Further reduction beyond MnO is only possible in the presence of carbon.

This research was funded by the Slovak Research and Development Agency (APVV), Slovak Republic, No. APVV-21-0142 and VEGA ME SR AND SAS grant number - 1/0199/24.

CONCLUSION

Based on a comprehensive evaluation of chemical, mineralogical, physical, and thermal properties, a preliminary selection of manganese ores was conducted to determine their suitability for hydrogen-based reduction. Ores rich in higher manganese oxides—particularly the Gabonese ore with dominant pyrolusite—were identified as the most favorable due to their high reducibility, low gangue content, and thermal stability. In contrast, Ghanaian and South African ores, containing manganese mainly in carbonate and silicate forms, were found less suitable for hydrogen reduction but remain appropriate for carbothermic routes. Thermodynamic modeling confirmed the favorable stepwise reduction of Mn oxides to MnO. These findings form a foundation for further experimental work aimed at developing low-emission manganese processing technologies.

Vedecké publikácie v karentovaných časopisoch – rok 2025

Publikované

V príprave

[Journals](#) [Topics](#) [Information](#) [Author Services](#) [Initiatives](#) [About](#)

Sign In / Sign Up

Submit

Search for Articles:

Title / Keyword

Author / Affiliation / Email

Metals

All Article Types

Search

Advanced

Journals / Metals / Volume 15 / Issue 3 / 10.3390/met15030289

Submit to this Journal

Review for this Journal

Propose a Special Issue

Article Menu

Subscribe SciFeed

Recommended Articles

Related Info Link

More by Authors Links

Article Views

1684

Table of Contents

^

Order Article Reprints

Open Access

Article

Experiments and Simulations on the Low-Temperature Reduction of Iron Ore Oxide Pellets with Hydrogen

by Róbert Findorák ^{1,*}, Zuzana Mišková ¹, Jaroslav Legemza ¹, Róbert Dzurňák ¹, Branislav Bučko ¹, Peter Demeter ¹, Andrea Egryová ² and Róbert Malinák ²

¹ Institute of Metallurgical Technologies and Digital Transformation, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Technical University of Kosice, Letná 1/9, 042 00 Kosice, Slovakia

² U. S. Steel Košice, s.r.o., 044 54 Kosice, Slovakia

* Author to whom correspondence should be addressed.

Metals 2025, 15(3), 289; https://doi.org/10.3390/met15030289

Submission received: 3 February 2025 / Revised: 27 February 2025 / Accepted: 2 March 2025 / Published: 6 March 2025

Download

Browse Figures

Versions Notes

Abstract

This article examines the low-temperature reducibility of four types of iron ore pellets in a pure hydrogen atmosphere, with the aim of understanding the thermodynamic aspects of the process. The research focuses on optimizing conditions for pellet reduction in order to reduce CO₂ emissions and improve iron production efficiency. Experimental tests were conducted at temperatures of 600 °C and 800 °C, supplemented by thermodynamic simulations predicting the equilibrium composition and energy requirements. Chemical and microstructural analyses revealed that porosity,

Article

The low temperature reduction of manganese ore by hydrogen

Zuzana Mišková ¹, Róbert Findorák ^{1,*}, Jaroslav Legemza ¹,

1

2

3

Vyvolaný a podaný projekt pre výzvu APVV-24-31542



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

VV 2024

NÁHĽAD

Základný výskum / Basic research

APVV-24-NEWPROJECT-31542

VV - A1		Základné informácie o projekte
		Basic information on the project
01	Evidenčné číslo projektu Project ID	APVV-24-NEWPROJECT-31542
02	Dátum podania Date of submission	
03	Názov projektu Project title in English	Potenciál vodíka pri spracovaní železonosných materiálov Hydrogen potential in the processing of ferrous materials
04	Akronym projektu Acronym of the project	H2FeM
05	Odbor vedy a techniky R&D specialization	020705 - Hutníctvo kovov 020705 - Metallurgy
06	Charakter výskumu R&D characterization	Základný výskum Basic research
07	Začiatok riešenia projektu Project start	01.09.2025
08	Koniec riešenia projektu Project end	30.06.2028
09 Anotácia (max. 2 000 znakov)		
Energetická politika Európskej únie dostala do popredia otázku zníženia závislosti na fosilných palivách na úkor maximálneho využitia obnoviteľných zdrojov energie a neuhlíkatých reagentov spomedzi ktorých je veľmi významný vodík, a ktorý je možné využiť aj v metalurgii železa. Doterajšie, ako aj budúce alternatívne technológie majú jeden spoločný základ, ktorým je zdroj železa v rôznej primárnej ale aj sekundárnej forme. Projekt si kladie za cieľ výskum redukčného potenciálu vodíka pre jednotlivé typy železonosných surovín (rudy, pelety, bioaglomeráty) v rozsahu možných plynných zmesí a teplotných intervalov. Prostredníctvom aplikácie poznatkov z riešenia projektu sa vytvoria východzie predpoklady redukčného potenciálu vodíka pre jednotlivé typy redukovaných materiálov s cieľom definovania optimálnych podmienok redukcie pre jednotlivé alternatívne technológie. Originálnosť projektu je v zámere vytvorenia novej metodiky hodnotenia redukovaných komodít vodíkom a vo vytvorení otvorenej interaktívnej databázy s príslušnou kartou vlastností čo môže byť efektívne využité v technologických procesoch. Takéto informácie sú deficitné a mali by byť využívané tak pri stanovovaní užitej hodnoty komodity, ako aj pre potreby riadenia technológie. Projekt má za cieľ komplexné hodnotenie redukovateľnosti Fe materiálov, čo predikuje nutnosť zohľadňovať rôzne parametre vplyvu ich vlastností na výslednú kvalitu vyredukovaných produktov. Je zameraný na testovanie reálnych komerčných komodít v širokom intervale návažok (10-5000g) čo je oproti majoritným laboratórnym výskumom s čistými oxidmi železa v práškovej forme resp. vzorkách s nízkymi návažkami nespornou výhodou. Vytvorenie databázy vlastností prinesie cenné informácie pre prechod na nové vodíkové technológie, čo považujeme za kľúčový faktor v predikciách technologických parametrov prípravných a výrobných procesov zvolenej environmentálne a energeticky výhodnej technológie.		
09	Annotation (max. 2 000 characters)	
The EU's energy policy has highlighted the need to reduce dependence on fossil fuels in favor of renewable energy and non-carbon reagents, particularly hydrogen, which is also applicable in iron metallurgy. Current and future alternative technologies share a common foundation—iron sources in various primary and secondary forms. The		

V roku 2025 bol riešiteľským pracoviskom podaný projekt APVV-24-31542 „Potenciál vodíka pri spracovaní železonosných materiálov“, (zodpovedný riešiteľ je doc. Ing. Róbert Findorák, PhD.). Podaný projekt bude nadväzovať na aktuálny projekt APVV-21-0142 „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂“.

Projekt schválený agentúrou APVV
v roku 2025

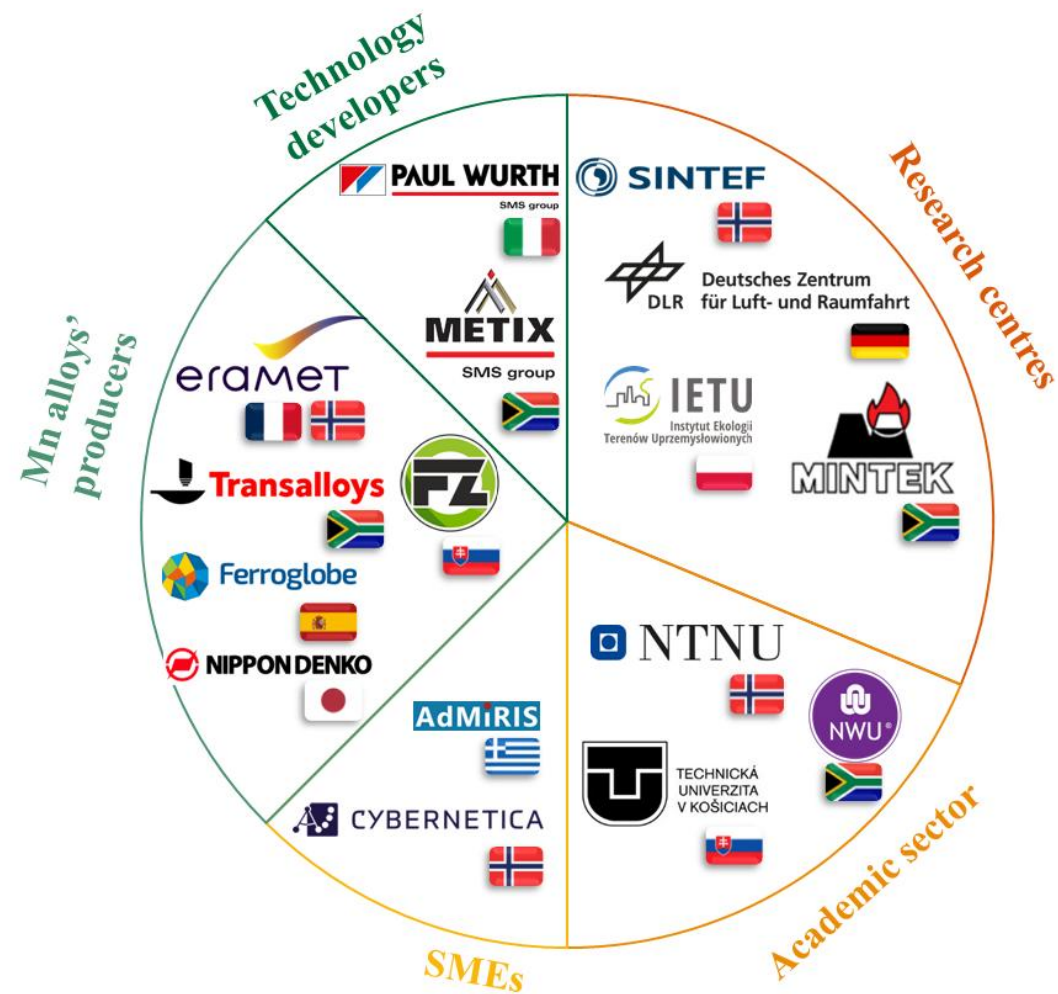
Pripravovaný projekt pre výzvu „EÚ HORIZON“:



V roku 2025 prebiehala príprava projektu pre výzvu EÚ HORIZON s názvom „New Process Routes Enabling Mn Alloy production with H₂ (PreMa 2)“. Pripravovaný projekt 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 a bude sa podieľať na výskume predredukcie Mn rúd a v rámci využitia vodíkovej plazmy pri výrobe Mn zliatin.

Termín podania projektu: 2025-2026

Team lídri za TUKE: Jaroslav LEGEMZA, Róbert FINDORÁK



Konzorcium projektu PreMa H₂

Nadviazanie spolupráce so zahraničnými partnermi

V roku 2025 pokračovala spolupráca medzi riešiteľským pracoviskom a Silesian University of Technology (Poľská republika). Cieľom spolupráce bola prezentácia a propagácia výsledkov riešenia projektu APVV 21 – 0142 „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂“. 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 v ďalších projektoch APVV.





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

