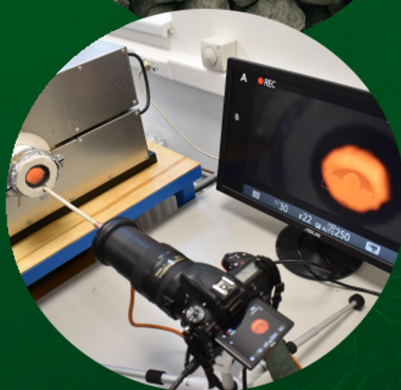


# Vodík a metalurgické technológie

Róbert FINDORÁK  
Zuzana MIŠKOVIČOVÁ  
Jaroslav LEGEMZA

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



Róbert FINDORÁK, Zuzana MIŠKOVIČOVÁ, Jaroslav LEGEMZA

# Vodík a metalurgické technológie

Monografia

Technická univerzita v Košiciach, 2025



Táto monografia bola vydaná s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja, Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR, v rámci ktorej bol riešený projekt „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO<sub>2</sub>“ (APVV-21-0142).



AGENTÚRA  
NA PODPORU  
VÝSKUMU A VÝVOJA

Autori:

doc. Ing. Róbert FINDORÁK, PhD.

Ing. Zuzana MIŠKOVIČOVÁ, PhD.

prof. Ing. Jaroslav LEGEMZA, PhD.

Obálka a grafická úprava:

Ing. Zuzana MIŠKOVIČOVÁ, PhD.

Jazyková úprava:

Zlatica Košalková

Recenzenti:

doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.

doc. Ing. Pavlína Pustějovská, Ph.D.

Vydavateľ:

Technická univerzita v Košiciach, jún 2025

**Predslov (predhovor).**

Publikácia „Vodík a metalurgické technológie“ sa vytvárala na Inštitúte metalurgických technológií a digitálnej transformácie Fakulty materiálov, metalurgie a recyklácie Technickej univerzity v Košiciach v priebehu rokov 2023 – 2025. Poznatky a informácie, ktoré sú v nej uvedené, boli využité hlavne z riešenia rôznych výskumných projektov autorov publikácie, ako aj z odborných a popularizačných zdrojov vydaných u nás a vo svete. Vydanie tejto publikácie by sa nezaobišlo bez podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV), vďaka ktorej bol riešený projekt APVV-21-0142 s názvom „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO<sub>2</sub>“.

Myšlienka vzniku publikácie „Vodík a metalurgické technológie“ vznikla na základe súčasnej potreby odbornej ale aj laickej verejnosti po informáciach, ktoré sa týkajú využitia vodíka v metalurgickom sektore. Autori sa pokúsili poskytnúť jednak najnovšie informácie a skúsenosti z prezentovanej oblasti (čo je nové?) a jednak sa pokúsili predikovať perspektívy uvedenej oblasti do budúcnosti (čo bude potrebné? čo bude perspektívne?).

Autori ďakujú kolegom z Fakulty materiálov, metalurgie a recyklácie Technickej univerzity v Košiciach, najmä vzácnym kolegom z Inštitútu metalurgických technológií a digitálnej transformácie, ktorí sa aktívne podieľali na riešení projektu APVV-21-0142 s názvom „Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO<sub>2</sub>“, menovite Peter Demeter, Branislav Bul'ko, Iveta Vasková, Peter Futáš, Martina Hrubovčáková, Róbert Dzurňák, Martina Džupková, Marianna Bartošová, Petra Delimanová, Lukáš Fogaraš, Slavomír Hubatka, Vladimír Šabík, Dagmara Vatraľová, Maroš Halama. Autori tiež ďakujú zástupcom metalurgických podnikov v SR za podnetné rady a usmernenia, konkrétne za U. S. Steel Košice, s. r. o. Andrei Egryovej a Róbertovi Maliňákovi a za OFZ, a. s. Michalovi Suroviakovi a Denysovi Gryshanovi. V neposlednom rade autori ďakujú Dane Baricovej, riaditeľke výskumného centra VITC Košice za pomoc pri výstavbe Laboratória testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM).

**Obsah**

|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Zoznam obrázkov .....                                                                                      | 6   |
| Zoznam tabuliek .....                                                                                      | 11  |
| 1. Úvod do problematiky .....                                                                              | 13  |
| 2. Metalurgické technológie a životné prostredie .....                                                     | 14  |
| 2.1. Aktuálny stav metalurgických technológií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin .....                  | 14  |
| 2.2. Inovatívne environmentálne technológie na zníženie emisií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin ..... | 18  |
| 3. Energetické zdroje a redukovadlá v metalurgii .....                                                     | 22  |
| 4. Vodík a jeho vlastnosti .....                                                                           | 27  |
| 5. Výroba a použitie vodíka vo svete a na Slovensku .....                                                  | 30  |
| 6. Využitie vodíka v oceliarskom priemysle a v metalurgických procesoch .....                              | 35  |
| 7. Základy redukcie oxidov železa a mangánu vodíkom .....                                                  | 41  |
| 7.1. Redukcia oxidov železa vodíkom .....                                                                  | 41  |
| 7.2. Redukcia oxidov mangánu vodíkom .....                                                                 | 49  |
| 8. Prehľad výskumov zo sveta, zameraných na redukciu oxidov Fe a Mn vodíkom .....                          | 54  |
| 8.1. Všeobecný prehľad .....                                                                               | 54  |
| 8.2. Vplyv zloženia redukčnej atmosféry, teploty a kinetiky na redukciu Fe oxidov vodíkom .....            | 56  |
| 8.3. Vplyv prietoku plynu na redukciu Fe oxidov vodíkom .....                                              | 59  |
| 8.4. Vplyv zloženia redukovaného materiálu na redukciu Fe oxidov vodíkom .....                             | 60  |
| 8.5. Vplyv tlaku na redukciu Fe oxidov vodíkom .....                                                       | 62  |
| 8.6. Výsledky výskumov zameraných na redukciu Fe peliet vodíkom .....                                      | 64  |
| 8.7. Výsledky výskumov zameraných na redukciu železných materiálov vodíkom pomocou vodíkovej plazmy .....  | 70  |
| 8.8. Riziká, výhody a nevýhody vodíkovej redukcie na základe výskumov zo sveta .....                       | 71  |
| 8.9. Zhrnutie poznatkov z výskumu oblasti redukcie Fe oxidov a peliet vodíkom .....                        | 74  |
| 8.10. Výsledky laboratórneho výskumu zameraného na redukciu Mn materiálov vodíkom .....                    | 75  |
| 9. Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom .....                                  | 82  |
| 9.1. Materiálový výskum Fe aglorúd .....                                                                   | 83  |
| 9.2. Materiálový výskum Fe peliet .....                                                                    | 86  |
| 9.3. Materiálový výskum Mn rúd .....                                                                       | 98  |
| 9.4. Zhodnotenie materiálového výskumu .....                                                               | 102 |
| 10. Využitie modelovania v rámci vodíkových redukcí .....                                                  | 105 |
| 11. Redukcia oxidov železa vodíkom v laboratórnych podmienkach .....                                       | 115 |
| 12. Vlastnosti DRI vyrobených vodíkovou redukciou v laboratórnych podmienkach .....                        | 131 |



---

|                          |                                                                                     |     |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 13.                      | Redukcia oxidov mangánu vodíkom v laboratórnych podmienkach .....                   | 144 |
| 14.                      | Vlastnosti predredukovaných Mn rúd vodíkom v laboratórnych podmienkach .....        | 149 |
| 15.                      | Aplikácia vodíkových redukcí do priemyselných technológií výroby DRI a ferozliatin  | 157 |
| 16.                      | Ekológia a bezpečnosť vodíkových technológií .....                                  | 164 |
| 17.                      | Perspektívy vo využití vodíka, budúcnosť vodíkovej ekonomiky a vodíkovej metalurgie | 166 |
| 18.                      | Záver.....                                                                          | 170 |
| Použitá literatúra ..... |                                                                                     | 171 |

**Zoznam obrázkov**

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 1 Výroba ocele vo svete – podiel v regiónoch v roku 2022 [upravené podľa 1].....                                                             | 14 |
| Obr. 2 Výroba ocele podľa procesov a environmentálny dopad – rok 2022 [1] .....                                                                   | 15 |
| Obr. 3 Porovnanie tradičnej a zelenej metalurgie .....                                                                                            | 18 |
| Obr. 4 Projekt výroby surového železa v ekologickej vysokej peci - ULCOS-BF [4].....                                                              | 19 |
| Obr. 5 Projekt výroby ocele v ekologickej EOP – Simetal EAF Quantum [7] .....                                                                     | 20 |
| Obr. 6 Neobnoviteľné zdroje energie [2].....                                                                                                      | 22 |
| Obr. 7 Obnoviteľné zdroje energie [2] .....                                                                                                       | 23 |
| Obr. 8 Rozdelenie palív podľa rôznych kritérií [2].....                                                                                           | 23 |
| Obr. 9 Využitie obnoviteľných a alternatívnych foriem energie a materiálov .....                                                                  | 26 |
| Obr. 10 Izotopy vodíka [13] .....                                                                                                                 | 27 |
| Obr. 11 Výroba a využitie vodíka [upravené podľa 17] .....                                                                                        | 30 |
| Obr. 12 Elektrolýza vody [19].....                                                                                                                | 32 |
| Obr. 13 Výroba a použitie vodíka [19].....                                                                                                        | 33 |
| Obr. 14 Technologická schéma procesu Midrex, Hyl a Energiron [21].....                                                                            | 35 |
| Obr. 15 Výroba DRI pomocou redukčného činidla vodíka [32].....                                                                                    | 38 |
| Obr. 16 Alternatívy redukcie emisií v závislosti od zmeny vstupnej suroviny a paliva [19] .....                                                   | 39 |
| Obr. 17 Výhody a nevýhody použitia vodíka .....                                                                                                   | 40 |
| Obr. 18 Fázový diagram Fe-O [34] .....                                                                                                            | 41 |
| Obr. 19 Teplotná závislosť disociačného napätia oxidov železa .....                                                                               | 42 |
| Obr. 20 Teplotná závislosť chemickej afinity kyslíka k železu .....                                                                               | 43 |
| Obr. 21 Baur-Glessnerov diagram s Bouduardovou reakciou (BR) a reakciou CO a H <sub>2</sub> .....                                                 | 44 |
| Obr. 22 Reakčné teplo redukcie hematitu pri rôznych pomeroch redukčnej zmesi H <sub>2</sub> /CO.....                                              | 45 |
| Obr. 23 Schéma prvých dvoch krokov redukcie Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -FeO vodíkom.....                      | 47 |
| Obr. 24 Schéma tretieho kroku redukcie FeO na Fe vodíkom [upravené podľa 42].....                                                                 | 48 |
| Obr. 25 Mikrosnímky zrn pred a počas redukcie vodíkom [42] .....                                                                                  | 48 |
| Obr. 26 Vývoj morfológie povrchu častice počas transformácie z FeO na Fe pri 1500 K a čase redukcie 1.16s (a1), 1.41 s(a2), 1.66 s (c) [42] ..... | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Obr. 27 Binárny diagram C-Mn [34].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| Obr. 28 Štandardná Gibbsová energia redukcie oxidov Mn pomocou CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 51 |
| Obr. 29 Časť fázového diagramu systému Mn-O [34] .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 52 |
| Obr. 30 Fázové diagramy stability systému Mn-Mn <sub>x</sub> O <sub>y</sub> v prítomnosti CO/CO <sub>2</sub> resp. H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O [34].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 53 |
| Obr. 31 Použité laboratórne zariadenia a) TGA zariadenie [53]; b) fluidizačné zariadenie [54]; c) laboratórne zariadenie [57].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 54 |
| Obr. 32 Vplyv teploty na rýchlosť redukcie: (a) práškoveho hematitu pri teplotách nad 550 °C [62, 77]; of magnetite ore at temperatures below 570 °C [78]......                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 57 |
| Obr. 33 Vypočítaný hmotnostný pomer fáz na základe údajov z röntgenovej difrakcie (XRD) podľa Chungovho modelu v vzorkách čiastočne redukovaných čistým vodíkom pri rýchlosti ohrevu: (a) 10 °C/min; (b) 20 °C/min [57]......                                                                                                                                                                                                                                                      | 58 |
| Obr. 34 SEM snímka zachytávajúca fázy železa počas redukcie vodíkom [54]. .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 59 |
| Obr. 35 Graf redukcie magnetitovej rudy pri rôznych prietokoch plynu pri teplote 900 °C [64]......                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 60 |
| Obr. 36 Porovnanie redukcie hematitu a magnetitu pri dvoch teplotách: 450 °C a 800 °C [77]. .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 61 |
| Obr. 37 Stupeň redukcie v závislosti od času pre železnú peletu, aglomerát a hrubú rudu pri teplotách 700, 800, 900 a 1000 °C [86]......                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 61 |
| Obr. 38 SEM mikrosnímky znázorňujúce morfologické zmeny na úrovni zŕn v peletách CVRD-DR; (a–e): železné zrná po redukcii pri rôznych teplotách; (f–j): zrná v rôznych štádiách redukcie pri 800 °C; (k–n): leštené prierezy pri stupni redukcie 65 % (k,l) a 81 % (m,n) pre vzorky redukované pri 900 °C; červené šípky označujú znižujúce sa jadrá wüstitu (tmavosivé), ktoré sú obklopené rozširujúcou sa vrstvou železa (svetlosivou), naznačenou modrými šípkami [105]. ..... | 67 |
| Obr. 39 Index zväčšenia objemu počas redukcie (RSI): (a) pre jednotlivé pelety počas ich redukcie v atmosfére H <sub>2</sub> a CO pri teplotách 800, 900, 1000 a 1100 °C; (b) porovnanie maximálneho RSI jednotlivých peliet redukovaných v atmosfére H <sub>2</sub> a CO pri jednotlivých teplotách [98]. .....                                                                                                                                                                   | 68 |
| Obr. 40 Zmena pórovitosti pelety po redukcii H <sub>2</sub> pri 1000°C (a), Vplyv teploty na kinetiku redukcie H <sub>2</sub> [127].....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 69 |
| Obr. 41 Kinetika redukcie peliet hematitovej rudy redukovaných vo vodíku pri 700 °C [131]......                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 69 |
| Obr. 42 Prehľad vplyvu mikroštruktúry a pórovitosti na priamu redukcii hematitových peliet na báze vodíka: (a) Peleta Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , analyzovaná po čiastočnej priamej redukcii na báze vodíka pri 700 °C počas 10 minút. Farebné rámčeky zobrazujú fázové oblasti, ako boli zistené pomocou difrakcie spätného rozptylu elektrónov (EBSD) [132] .....                                                                                                           | 70 |
| Obr. 43 Celkový trend účinnosti spotreby vodíka počas procesu priamej redukcie (znázornený bordovou čiarou), procesu redukcie vodíkovou plazmou – HPR (modrá prerušovaná čiara) a pri hybridnej redukcii (zelená čiara) [112]......                                                                                                                                                                                                                                                | 71 |
| Obr. 44 Redukcia Mn rudy Nchwaning v rôznych redukčných zmesiach [116]......                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 77 |

|                                                                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 45 Porovnanie vplyvu teploty a zloženia redukčnej zmesi na stupeň redukcie Nchwaning Mn rudy [118].....                                                                                                                     | 77  |
| Obr. 46 Polymetalické mangánové noduly (konkrécie) [123] .....                                                                                                                                                                   | 80  |
| Obr. 47 Testované suroviny a materiály.....                                                                                                                                                                                      | 82  |
| Obr. 48 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Fe aglorúd.....                                                                                                                                                     | 83  |
| Obr. 49 Vysokoteplotné pozorovanie vzorky aglorudy Rudomain.....                                                                                                                                                                 | 86  |
| Obr. 50 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Fe peliet .....                                                                                                                                                     | 86  |
| Obr. 51 Granulometrické zloženie Fe peliet a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D .....                                                                                                                              | 89  |
| Obr. 52 Vysokoteplotné pozorovanie Fe peliet. DT = teplota deformácie (°C); ST = teplota zmršťovania (°C); HT = teplota tavenia (°C); NA – neanalyzované z dôvodu dosiahnutia teplotného limitu, ktorý je približne 1515 °C..... | 91  |
| Obr. 53 Mikroštruktúry peliet a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D .....                                                                                                                                           | 93  |
| Obr. 54 Konverzia mikroštruktúrnych snímok na hodnotenie pórovitosti (čierne oblasti na pravej strane obrázka). a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D .....                                                         | 94  |
| Obr. 55 Porovnanie pórovitosti Fe peliet pomocou dvoch metodík.....                                                                                                                                                              | 95  |
| Obr. 56 Korelácia pórovitosti peliet. MAO – pórovitosť na základe mikroštruktúry; PA – výpočet na základe pyknometrickej a objemovej mernej hmotnosti.....                                                                       | 96  |
| Obr. 57 Priečene rezy analyzovaných peliet.....                                                                                                                                                                                  | 96  |
| Obr. 58 Mechanické vlastnosti peliet v tlaku .....                                                                                                                                                                               | 97  |
| Obr. 59 Hodnotenie termického šoku Fe peliet .....                                                                                                                                                                               | 97  |
| Obr. 60 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Mn rúd .....                                                                                                                                                        | 98  |
| Obr. 61 Štruktúrna analýza Mn rudy Gabun.....                                                                                                                                                                                    | 100 |
| Obr. 62 Štruktúrna analýza Mn rudy JAR .....                                                                                                                                                                                     | 101 |
| Obr. 63 Analýza teploty tavenia vzoriek a) Gabon; b) Burkina Faso .....                                                                                                                                                          | 101 |
| Obr. 64 Použité výpočtové moduly v rámci termodynamického programu HSC Chemistry [35] .....                                                                                                                                      | 107 |
| Obr. 65 Termodynamické modelovanie pomocou programu HSC Chemistry [35].....                                                                                                                                                      | 110 |
| Obr. 66 Schodnosť redukčných reakcií pre redukciu oxidov železa vodíkom .....                                                                                                                                                    | 111 |
| Obr. 67 Tepelný efekt redukčných reakcií pre redukciu oxidov železa vodíkom .....                                                                                                                                                | 112 |
| Obr. 68 Vplyv množstva vodíka na redukciu hematitu pri teplote a) 500 °C; b) 1000 °C; c) 1500 °C .....                                                                                                                           | 113 |
| Obr. 69 Schodnosť redukčných reakcií pre redukciu oxidov mangánu vodíkom .....                                                                                                                                                   | 114 |

|                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 70 Vplyv množstva vodíka na redukciu pyroluzitu pri teplote 500 °C .....                                                                                                                                                                           | 114 |
| Obr. 71 Postup experimentálneho testovania materiálov v špecializovanom laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) .....                                                                                                                 | 115 |
| Obr. 72 Laboratórne zariadenia na experimentálne testovania v LTRM .....                                                                                                                                                                                | 115 |
| Obr. 73 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet A.....                                                                                                                                                                                             | 117 |
| Obr. 74 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet B.....                                                                                                                                                                                             | 118 |
| Obr. 75 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet C.....                                                                                                                                                                                             | 118 |
| Obr. 76 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet D.....                                                                                                                                                                                             | 119 |
| Obr. 77 Rovnovážny systém vodíkovej redukcie pre Fe pelety a) A; b) B; c) C; d) D .....                                                                                                                                                                 | 121 |
| Obr. 78 Predikovaná výťažnosť pri redukcii peliet v H <sub>2</sub> atmosfére .....                                                                                                                                                                      | 122 |
| Obr. 79 Rovnovážne zloženie kremičitanov vápenatých s rôznym obsahom CaO .....                                                                                                                                                                          | 122 |
| Obr. 80 Porovnanie výťažku železa pre čistý hematit a testované pelety v atmosfére H <sub>2</sub> vzhľadom na pomer redukčného činidla a redukčnú teplotu: (a) čistý hematit pri 600 °C; (b) čistý hematit pri 800 °C; (c) Peleta A; (d) Peleta B. .... | 124 |
| Obr. 81 Schéma experimentov redukcie peliet vodíkom .....                                                                                                                                                                                               | 126 |
| Obr. 82 Indexy redukcie vodíka peliet a vplyv teploty na stupeň redukcie: (a) 600 °C; (b) 800 °C ...                                                                                                                                                    | 127 |
| Obr. 83 Porovnanie výťažnosti Fe pre testované pelety v atmosfére H <sub>2</sub> – termodynamická simulácia. ....                                                                                                                                       | 128 |
| Obr. 84 Teplotný profil v keramickej trubici počas redukcie vodíka (vstup H <sub>2</sub> zľava).....                                                                                                                                                    | 129 |
| Obr. 85 Grafické zobrazenie rozloženia teplôt na analyzovanej vzorke .....                                                                                                                                                                              | 129 |
| Obr. 86 Simulácia prúdenia v trubici.....                                                                                                                                                                                                               | 130 |
| Obr. 87 Porovnanie zmeny % Fe <sub>CELK</sub> v peletách po redukcii v experimentoch s H <sub>2</sub> .....                                                                                                                                             | 130 |
| Obr. 88 Chemické zloženie DRI peliet po redukcii vodíkom .....                                                                                                                                                                                          | 131 |
| Obr. 89 Štruktúra peliet A po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                      | 135 |
| Obr. 90 Štruktúra peliet B po redukcii pri a) 600 °C a b) 800 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                       | 137 |
| Obr. 91 Štruktúra peliet D po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                      | 139 |
| Obr. 92 Štruktúra peliet C po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                      | 141 |
| Obr. 93 Schématické porovnanie peliet redukovaných vodíkom.....                                                                                                                                                                                         | 142 |
| Obr. 94 Upravené vstupné vzorky získané z dodanej Mn rudy Gabon.....                                                                                                                                                                                    | 144 |
| Obr. 95 Schéma ohrevu a redukcie Mn rudy Gabon v trubkovej peci .....                                                                                                                                                                                   | 147 |

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Obr. 96 Vplyv času, teploty a formy Mn rudy Gabon na jej redukciu vodíkom.....                                    | 148 |
| Obr. 97 Vzorky Mn rudy po redukcii vodíkom .....                                                                  | 149 |
| Obr. 98 Štruktúra Mn rudy Gabon pred redukciou .....                                                              | 151 |
| Obr. 99 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                           | 153 |
| Obr. 100 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                          | 154 |
| Obr. 101 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 800 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                          | 155 |
| Obr. 102 Aplikácia výskumných aktivít do priemyselných technológií výroby DRI a ferozliatin za pomoci vodíka..... | 157 |
| Obr. 103 Vplyv injektáže koksárenského plynu na charakter oxidačných priestorov [135] .....                       | 159 |
| Obr. 104 Vplyv prídavku H <sub>2</sub> na geometriu Ristovho operačného diagramu [136].....                       | 160 |
| Obr. 105 Plazmová pec na výrobu kovového mangánu za pomoci vodíka.....                                            | 162 |

**Zoznam tabuliek**

|                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tab. 1 Emisie vznikajúce pri výrobe aglomerátu, surového železa a ocele [4].....                                                   | 16  |
| Tab. 2 Výhody a nevýhody používania tradičných uhlíkatých palív .....                                                              | 24  |
| Tab. 3 Porovnanie fyzikálnych a chemických vlastností vodíka, biomasy, koksu a uhlia .....                                         | 25  |
| Tab. 4 Porovnanie spôsobov výroby vodíka.....                                                                                      | 34  |
| Tab. 5 Projekty vo svete zamerané na využitie vodíka v oceliarskom priemysle [22-31].....                                          | 36  |
| Tab. 6 Zovšeobecnené charakteristiky spolu s podmienkami redukcie a použitými zariadeniami pre skúmané materiály [53, 59–71] ..... | 55  |
| Tab. 7 Vlastnosti testovaných Fe aglorúd.....                                                                                      | 84  |
| Tab. 8 Mineralogické zloženie Fe aglorúd .....                                                                                     | 85  |
| Tab. 9 Vlastnosti testovaných Fe peliet.....                                                                                       | 88  |
| Tab. 10 Identifikované fázové zloženie na základe mikroskopického pozorovania Fe peliet.....                                       | 92  |
| Tab. 11 Vlastnosti testovaných Mn rúd.....                                                                                         | 99  |
| Tab. 12 Chemické zloženie testovaných peliet.....                                                                                  | 116 |
| Tab. 13 Pórovitosť peliet.....                                                                                                     | 119 |
| Tab. 14 Vizuálne makro a mikro pozorovanie peliet po redukcii vodíkom .....                                                        | 133 |
| Tab. 15 Porovnanie štruktúry peliet CG67 pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                            | 134 |
| Tab. 16 Porovnanie štruktúry peliet B pred a po redukcii v atmosfére H <sub>2</sub> .....                                          | 136 |
| Tab. 17 Porovnanie štruktúry pelety D pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                               | 138 |
| Tab. 18 Porovnanie štruktúry peliet C pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub> .....                               | 140 |
| Tab. 19 Chemické zloženie kusovej Mn rudy Gabon.....                                                                               | 145 |
| Tab. 20 Fázové zloženie kusovej Mn rudy Gabon.....                                                                                 | 145 |
| Tab. 21 Mikroskopická analýza Mn rudy Gabon .....                                                                                  | 146 |



## Použité skratky a dôležité vysvetlivky

**VP, KK, EOP** – vysoká pec (VP) – zariadenie na výrobu surového železa, kyslíkový konvertor (KK) a elektrická oblúčková pec (EOP) - zariadenia na výrobu ocele,

**CO<sub>2</sub>** – oxid uhličitý je atmosférický plyn tvorený dvoma atómami kyslíka a jedným atómom uhlíka, je bezfarebný, nehorľavý, málo reaktívny, ťažší než vzduch, vzniká ako produkt biologických procesov, napríklad dýchania a kvasenia a ako produkt horenia zlúčenín uhlíka vo vzduchu do atmosféry,

**ULCOS (Ultra–Low Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) Steelmaking)** – vývojové a výskumné projekty v rámci Európy, ktorých cieľom je zníženie CO<sub>2</sub> v rámci metalurgických technológií,

**CCUS (Carbon Capture, Utilization, and Storage)** – technológie na zníženie CO<sub>2</sub>,

**IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle** - integrovaný kombinovaný cyklus splyňovania) - uhlie nie je priamo spaľované, ale reaguje s kyslíkom a parou a tak sa vytvára syntetický plyn - „syngas“,

**DRI (direct reduction iron)** - priamo redukované železo, produkt priamej redukcie,

**H-DR (hydrogen direct reduction)** - priamo redukované železo vodíkom,

**DRI-EAF (direct reduction iron-electric arc furnace)** - priamo redukované železo spracované v elektrickej oblúčkovej peci na výrobu ocele,

**BF-BOF (blast furnace-basic oxygen furnace)** – technológia výroby surového železa vo VP a následne výroba ocele v KK,

**SAF (submerged arc furnace)** – elektrická oblúčková pec na výrobu ferozliatin,

**HBI (hot briquetting iron)** – briketované priamo-redukované železo za horúca, produkt priamej redukcie,

**MIDREX, HYL, ENERGIRON, FINMET, CIRCORED** - priemyselne používané procesy pre výrobu priamo redukovaného železa v tuhej aj tekutej forme plynným alebo tuhým redukčným činidlom - alternatíva k vysokopecnému procesu,

**XRD (rentgenová difrakcia), XRF (rentgenová fluorescenčná spektrometria) a SEM (skenovacia elektrónová mikroskopia)** - analytické techniky používané napr. na materiálový výskum surovín a produktov

**EDX** – analýza, pomocou ktorej je možné zistiť elektrónovým mikroskopom prvkové zloženie vzorky

**HSC Chemistry** – termodynamický program na modelovanie a simuláciu chemických (vrátane metalurgických) procesov

**LTRM** -laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov na FM MR TUKE v Košiciach

## 1. Úvod do problematiky

Publikácia „Vodík a metalurgické technológie“ prináša súčasné ale aj nové pohľady na využitie vodíka v metalurgickom sektore. Fosílna palivá sú v súčasnosti deficitnou surovinou, preto je potrebné hľadať ich optimálne využitie. Znižujúce sa zásoby tradičných fosílnych palív a dynamický rast svetovej populácie sú kritické faktory našej spoločnosti ohľadne udržania rozvoja priemyselnej výroby a zabezpečenia energetickej bezpečnosti. Zvyšujúce sa nároky štátov na potrebu dostatočného množstva energií a s tým spojené ohrozenie biosféry budú v najbližších desaťročiach charakterizovať prostredie, v ktorom budeme žiť. Predkladaná publikácia „Vodík a metalurgické technológie“ je orientovaná predovšetkým do oblasti využitia vodíka ako redukčného činidla v metalurgickom sektore. V publikácii je popísané aplikačné využitie vodíka pre rôzne technologické procesy výroby surového železa, ocele a ferozliatin.

Úvodná časť publikácie „Vodík a metalurgické technológie“ je zameraná na špecifikáciu metalurgických technológií a životného prostredia.

Ďalšia časť sa venuje tradičným a alternatívnym redukovadlám, špeciálne vodíku a jeho využitiu v oceliarskom priemysle a v metalurgických procesoch.

Významná časť publikácie je orientovaná na prehľad výskumov zo sveta, zameraných na redukcii oxidov Fe a Mn vodíkom – pričom dôraz je kladený na vlastné originálne experimentálne práce v oblasti využitia vodíka pri redukcii oxidov železa a mangánu.

Posledná časť publikácie „Vodík a metalurgické technológie“ je zameraná na perspektívy vo využití vodíka, budúcnosť vodíkovej ekonomiky a vodíkovej metalurgie.

Autori publikácie „Vodík a metalurgické technológie“ sa dlhodobo venujú problematike výroby surového železa, ocele a ferozliatin a v poslednom období sa zamerali aj na oblasť využitia vodíka v metalurgickom sektore. Keďže táto oblasť zatiaľ nie je na Slovensku preskúmaná a nie sú zadefinované dôležité výhody a nevýhody použitia vodíka pri redukcii oxidov železa a mangánu, autori sa rozhodli ponúknuť odbornej, ale aj laickej verejnosti svoje skúsenosti s využívaním vodíka v metalurgii. Vodík predstavuje veľký potenciál pre metalurgický priemysel – aj keď jeho použitie a využitie je pre konkrétne technologické oblasti metalurgie zatiaľ veľmi obmedzené. Celý rozvoj metalurgických výrobných technológií za použitia alternatívnych palív by nebol možný bez dostatočného množstva kvalitných ľudských zdrojov. Preto je dôležité zabezpečenie kvalitných odborníkov pre budúcu činnosť v tejto oblasti. Predpokladom pre prípravu týchto odborníkov sú kvalitné odborné základy a preto publikácia „Vodík a metalurgické technológie“ by mala byť určená jednak pedagógom a študentom technických vysokých škôl, výskumníkom, odborníkom z praxe, ako aj širokej verejnosti, ktorá má záujem o problematiku využitia vodíka v rámci metalurgie.

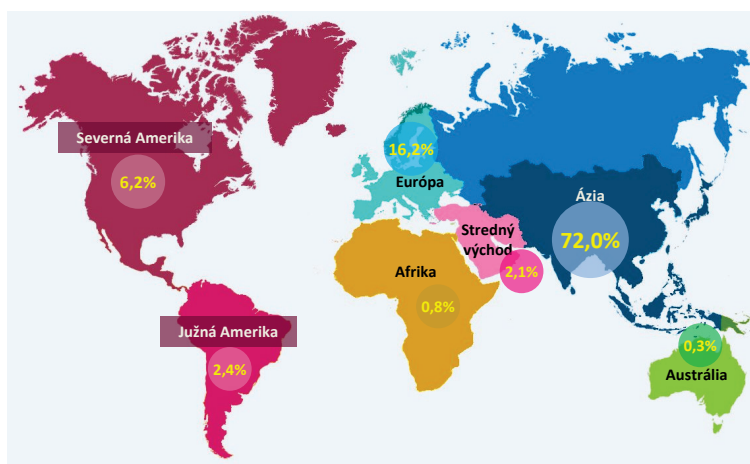
## 2. Metalurgické technológie a životné prostredie

### 2.1. Aktuálny stav metalurgických technológií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin

Environmentálne otázky zohrávajú dnes omnoho väčšiu úlohu pre priemysel a rozvoj spoločnosti ako kedykoľvek predtým. V súčasnosti sa pozornosť svetových ekonomík orientuje najmä na energiu (energetickú efektívnosť technológií), suroviny a inovácie. Zároveň si môžeme všimnúť aj fenomén prepájania ekonomickej a environmentálnej politiky. V spoločnosti rezonujú tiež čoraz viac pojmy ako udržateľný rozvoj, cirkulárna ekonomika, recyklácia, kritické suroviny, environmentálne technológie, ekológia, eko-dizajn a pod. Spoločnosť si čoraz viac uvedomuje a zdôrazňuje potrebu energie, surovín, ich efektívneho využívania a zároveň ochrany životného prostredia. Ťažobný priemysel a metalurgia sa nachádzajú v ťažkej pozícii, keďže sú na začiatku výrobného reťazca v spoločnosti a širšia verejnosť ich často nevníma alebo vníma viac negatívne alebo skreslene. Zároveň majú však silnú pozíciu, nakoľko dnes viac ako inokedy majú vo vyspelej spoločnosti nezastupiteľnú úlohu vďaka rozvoju vyspelých technológií. Metalurgický priemysel má na Slovensku bohatú tradíciu a korene a vo veľkej miere sa podieľa na tvorbe HDP tejto krajiny. Spoločnosť si zvykla na využívanie vyspelých technológií, ale tie nebudú fungovať bez kovov, a teda bez surovín a ich ťažby a metalurgie.

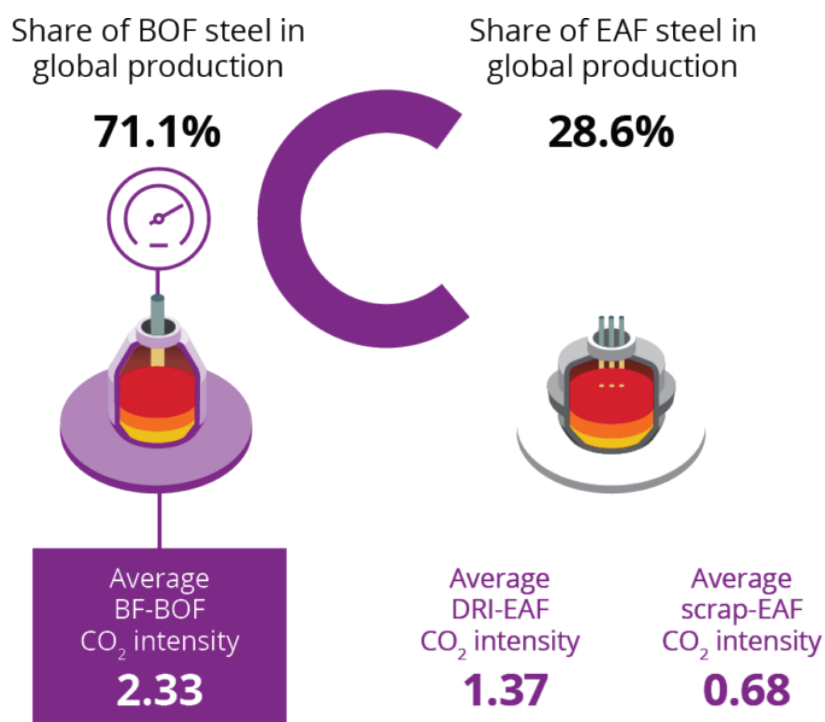
Asi tri štvrtiny celkových priemyselných emisií tvoria najmä štyri priemyselné odvetvia – železiarsky a oceliarsky, chemický a petrochemický priemysel, producenti cementu a vápna a producenti hliníka.

Výroba železa, ocele a ferozliatin patrí medzi metalurgické technológie, ktoré sú pre spoločnosť veľmi dôležité, ale súčasne sú tieto technológie zdrojom znečistenia životného prostredia. Na **Obr. 1** je znázornená výroba ocele vo svete (rok 2022), pričom je zrejmé, že najviac ocele sa vyrába v Ázii (cca polovica z takmer 2 miliárd ton ocele ročne sa vyrobilo v Číne) [1]. Majoritná časť ocele sa vyrába prostredníctvom integrovaného hutníckeho cyklu aglomerácia - vysoká pec – kyslíkový konvertor.



Obr. 1 Výroba ocele vo svete – podiel v regiónoch v roku 2022 [upravené podľa 1]

Pri porovnaní výroby ocele v integrovanom hutníckom cykle aglomerácia - vysoká pec – kyslíkový konvertor s hutníckym cyklom minimill hute na báze elektrickej oblúkovej pece, vychádza energeticky náročnejší prvý zmieňovaný integrovaný cyklus. Z environmentálneho hľadiska je to tiež podobne, **Obr. 2** [1]. Zhruba polovica materiálových vstupov pri výrobe železa a ocele prechádza vo výstupoch v podobe odchádzajúcich plynov a tuhých odpadov (sekundárnych produktov) [2, 3]. Väčšina emisií, ktoré odchádzajú do ovzdušia, pochádza z uhlíkatých palív (uhlie, koks, zemný plyn, ropné produkty), [2].



Obr. 2 Výroba ocele podľa procesov a environmentálny dopad – rok 2022 [1]

V nasledujúcom texte sú uvedené typické modelové príklady pre emisie štyroch technologických prevádzok v rámci výroby železa a ocele, **Tab. 1** [4].

Pre aglomeračný závod je typické, že množstvo a druhy znečisťujúcich látok sú veľmi rôznorodé. Súvisí to s charakterom výroby, keď sa okrem primárnych aglorúd a koncentrátov spracováva aj veľký počet druhotných železonosných materiálov. Vznikajúci aglomeračný plyn obsahuje hmotné častice (ťažké kovy, hlavne zlúčeniny železa), ale aj ďalšie zlúčeniny (hlavne s obsahom zinku a olova), alkalické chloridy, oxidy síry, oxidy dusíka, HCl, HF, uhlíkovodíky, CO<sub>2</sub> a CO.

Tab. 1 Emisie vznikajúce pri výrobe aglomerátu, surového železa a ocele [4]

| Parameter        | Jednotka SI                 | Výroba<br>Fe glomerátu | Výroba<br>surového Fe | Výroba<br>oceľ v KK | Výroba<br>oceľ v EOP |
|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|
| Výstupný plyn    | Nm <sup>3</sup> /t produktu | 1500 - 2500            | 1200 - 2000           | 500 - 1000          | 200 - 1200           |
| Prach            | kg/t produktu               | 0,4 - 15               | 7 - 40                | 12 - 23             | 5 - 30               |
| PM <sub>10</sub> | g/t produktu                | 66 - 177               | 3 - 10                | neudané             | neudané              |
| NO <sub>x</sub>  | g/t produktu                | 300 - 1030             | 30 - 120              | 5 - 20              | 120 - 240            |
| SO <sub>2</sub>  | g/t produktu                | 219 - 970              | 20 - 230              | 0,4 – 5,5           | 24 - 130             |
| CO <sub>2</sub>  | kg/t produktu               | 160 - 360              | 400 - 900             | 11 - 140            | 2 - 50               |
| CO               | kg/t produktu               | 9 - 38                 | 300 - 700             | 7 - 16              | 0,7 - 4              |
| Uhl'ovodíky      | g/t produktu                | 35 - 400               | 130 - 300             | neudané             | neudané              |
| VOC              | g/t produktu                | 1,5 - 260              | neudané               | neudané             | neudané              |
| PAH              | mg/t produktu               | 0,2 - 590              | 0,3 - 3               | 0,08 – 0,16         | 3,5 - 70             |
| PCCD             | µg/ t produktu              | 0,15 - 16              | 0,001 – 0,004         | 0,001 – 0,11        | 0,07 - 9             |

Legenda: VOC - prchavé organické látky, PAH - polycyklické aromatické uhl'ovodíky, PCB - polychlórované bifenyly, PCCD - polychlórované dibenzo-p-dioxíny

Aglomeráčny plyn obsahuje aj stopové množstvá polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAH) a aromatických halogénových zlúčenín, ako sú polychlorované dibenzodioxíny a furány (PCDD/F) a polychlorované bifenyly (PCB) [2]. Okrem emisií z odpadného plynu vznikajú pri aglomeračnom procese aj prachové emisie z manipulácie, drvenia, preosievania a prepravy materiálov pre výrobu aglomerátu (vrátane uhlíkatých materiálov).

Pre vysokopecnú výrobu surového železa je charakteristické, že sa používajú rôzne redukčné uhlíkaté činidlá: uhlík (resp. uhl'ovodíky) v podobe koksu, uhlia, oleja, zemného plynu alebo v súčasnej dobe v niektorých prípadoch aj plasty. VP plyn obsahuje cca 20 - 28 % CO, 17 - 25 % CO<sub>2</sub>, 1 - 5 % vodíka, 50 - 55 % N<sub>2</sub>, oxidy síry, kyanidové zlúčeniny, polycyklické aromatické uhl'ovodíky, polychlórované dibenzo-p-dioxíny a veľké množstvo prachu zo vsádzky. Emisie CO<sub>2</sub> pri výrobe surového železa sú značne závislé na druhoch a množstvách redukčných činidiel (napr. koksu, uhlia, olejov, zemného plynu, atď.), ktoré sa používajú vo vysokých peciach [2, 3].

Pri výrobe ocele v kyslíkovom konvertore sa fúka kyslík a produktom chemických reakcií v plynnej forme je konvertorový plyn. Proces výroby ocele v kyslíkovom konvertore je zdrojom predovšetkým prachu, tuhých odpadov (trosky) a odpadnej vody. Konvertorový plyn majoritne obsahuje oxid uhoľnatý (CO) a veľké množstvo tuhých častíc (obsahujúcich hlavne oxidy kovov, vrátane ťažkých kovov),

relatívne malé množstvá oxidov síry ( $\text{SO}_2$ ) a oxidy dusíka ( $\text{NO}_x$ ). V závislosti na kvalite použitého ocelového šrotu sa môžu v emisiách z konvertorového plynu objavovať aj ďalšie organické škodliviny, ako napr. PCB a chlórbenzény z dôvodu tepelného rozkladu organických materiálov (olejov, farieb, mazív alebo plastov) [2].

Elektrické oblúkové pece (EOP) majú v koncepcii moderných oceliarní v súčasnosti významné miesto a do budúcnosti sa predpokladá ďalšie zvýšenie produkcie ocele touto technológiou. Pri výrobe ocele v elektrickej oblúkovej peci vznikajúci plyn obsahuje oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ), oxid uhoľnatý ( $\text{CO}$ ), veľké množstvo tuhých častíc (obsahujúcich hlavne oxidy kovov, vrátane ťažkých kovov), relatívne malé množstvá oxidov síry ( $\text{SO}_2$ ) a oxidy dusíka ( $\text{NO}_x$ ). V závislosti na kvalite použitého ocelového šrotu sa môžu v emisiách z plynu z EOP objavovať aj ďalšie organické škodliviny, ako napr. PCB a chlórbenzény [2].

Výroba ferozliatin priamo súvisí s výrobou železa a ocele a patrí tiež medzi dôležité priemyselné odvetvia SR, ktoré sa podieľajú na zvyšovaní životnej úrovne a raste HDP. Na druhej strane je aj výroba ferozliatin zdrojom znečisťovania životného prostredia. Medzi základné, t.j. najviac sledované znečisťujúce látky v tomto priemyselnom segmente patria oxidy uhlíka, hlavne oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ). Situácia vo ferozliatinárskom podniku je charakterizovaná na jednej strane existenciou BAT technológií, na druhej strane masívnym využívaním klasických agregátov, ktorých optimalizačný potenciál už nie je vysoký. V dôsledku týchto skutočností je dosahovaná nižšia pridaná hodnota výroby, čo bráni vytváraniu finančných zdrojov pre ďalší rozvoj podnikov cestou nákupu nových technológií. Plyn z výroby ferozliatin obsahuje okrem plynných zložiek na báze uhlíka aj oxidy síry, kyanidové zlúčeniny, polycyklické aromatické uhľovodíky, polychlórované dibenzo-p-dioxíny a veľké množstvo prachu zo vsádzky [2]. Emisie  $\text{CO}_2$  pri výrobe ferozliatin sú značne závislé na druhoch a množstvách redukčných činidiel (napr. koksu, polokoksu, čierneho uhlia, drevného uhlia, atď.), ktoré sa používajú v elektrických oblúkových peciach na výrobu ferozliatin.

Z prechádzajúceho textu je zrejmé, že tradičná metalurgia s využitím uhlíkatých materiálov už splnila svoju historickú úlohu a musí sa postupne pretransformovať na tzv. zelenú metalurgiu. Zelená metalurgia je charakterizovaná vysokým inovačným potenciálom zameraným hlavne na ekologizáciu výrobných technológií. Na **Obr. 3** sú uvedené hlavné rozdiely v rámci vnímania tradičnej a zelenej metalurgie. Inovatívne environmentálne technológie na zníženie emisií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin sa vo svete realizujú už desiatky rokov a prispeli k zníženiu emisií, k efektívnejšiemu využívaniu zdrojov a k lepšiemu nakladaniu s odpadom.



Tradičná metalurgia

**Znečistenie:**

Ťažobné a taviace operácie znečisťujú pôdu, vodu a vzduch ťažkými kovmi.

**Ničenie biotopov:**

Ťažba spôsobuje odlesňovanie, stratu biotopov a eróziu, čím narušuje ekologickú rovnováhu.

**Vyčerpávanie zdrojov:**

Tradičná metalurgia využíva neobnoviteľné zdroje a prispieva k ich vyčerpávaniu.

**Spotreba energie a emisie skleníkových plynov:**

Výroba kovov spotrebúva veľa energie z fosílnych palív, čo zvyšuje emisie CO<sub>2</sub> a podporuje klimatické zmeny.

**Produkcia toxických látok:**

Tradičná metalurgia uvoľňuje toxické látky, ako oxid siričitý či fluoridy, ktoré škodia zdraviu a ekosystémom.



Zelená metalurgia

**Znížené emisie:**

Obnoviteľné zdroje a vyššia energetická účinnosť môžu výrazne znížiť emisie skleníkových plynov v metalurgii.

**Efektívne využívanie zdrojov:**

Recyklácia, opätovné využitie a nové technológie pomáhajú šetriť zdroje a znižovať odpad pri ťažbe a spracovaní kovov.

**Nakladanie s odpadom:**

Zelená metalurgia minimalizuje odpad a zhodnocuje vedľajšie produkty, ako je využitie trosky namiesto cementu či odpadového tepla na iné účely.

**Sanácia životného prostredia:**

Zelené technológie, ako fytooremediácia, využívajú rastliny na čistenie pôdy od ťažkých kovov.

**Nové materiály:**

Nové zliatiny a ľahké materiály so zníženým ekologickým dopadom podporujú udržateľnosť.

Obr. 3 Porovnanie tradičnej a zelenej metalurgie

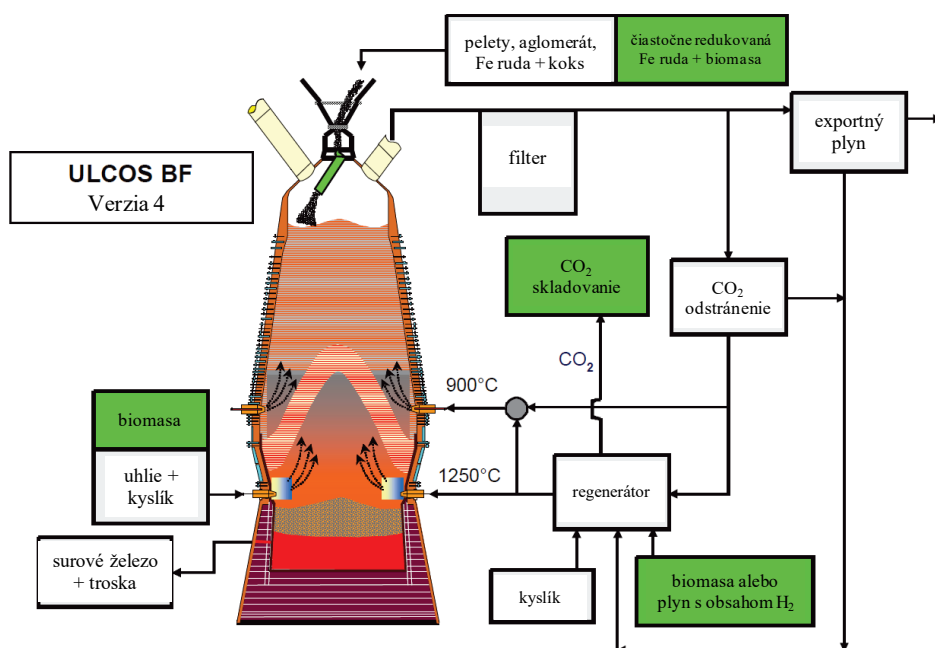
## 2.2. Inovatívne environmentálne technológie na zníženie emisií vo výrobe železa, ocele a ferozliatin

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

výfučne. Znamená to, že časť koksu sa nahradí iným zdrojom uhlíka a uhl'ovodíkov [2]. Tieto uhl'ovodíky môžu byť vo forme ťažkého topného oleja, olejových zbytkov, zrnitého alebo práškoveho uhlia, zemného plynu, odpadných plastov a biomasy. Táto technológia priamo znižuje spotrebu koksu, celkové znečistenie a znižuje aj potrebu energie.

Na podobnej myšlienke ako je recyklovanie časti odpadného plynu z aglomeračného pásu, sú založené aj výskumy recyklácie vysokopecného plynu. V rámci výskumných projektov ULCOS sa v laboratórnych a poloprevádzkových podmienkach recykluje vysokopecný plyn naspäť do vysokej pece [2, 6]. Technológia by využívala čistý kyslík ( $O_2$ ) a opakovane by sa injektoval plynný oxid uhoľnatý ( $CO$ ). Technológia je pripravená k použitiu v priemyslovom rozsahu, **Obr. 4**.

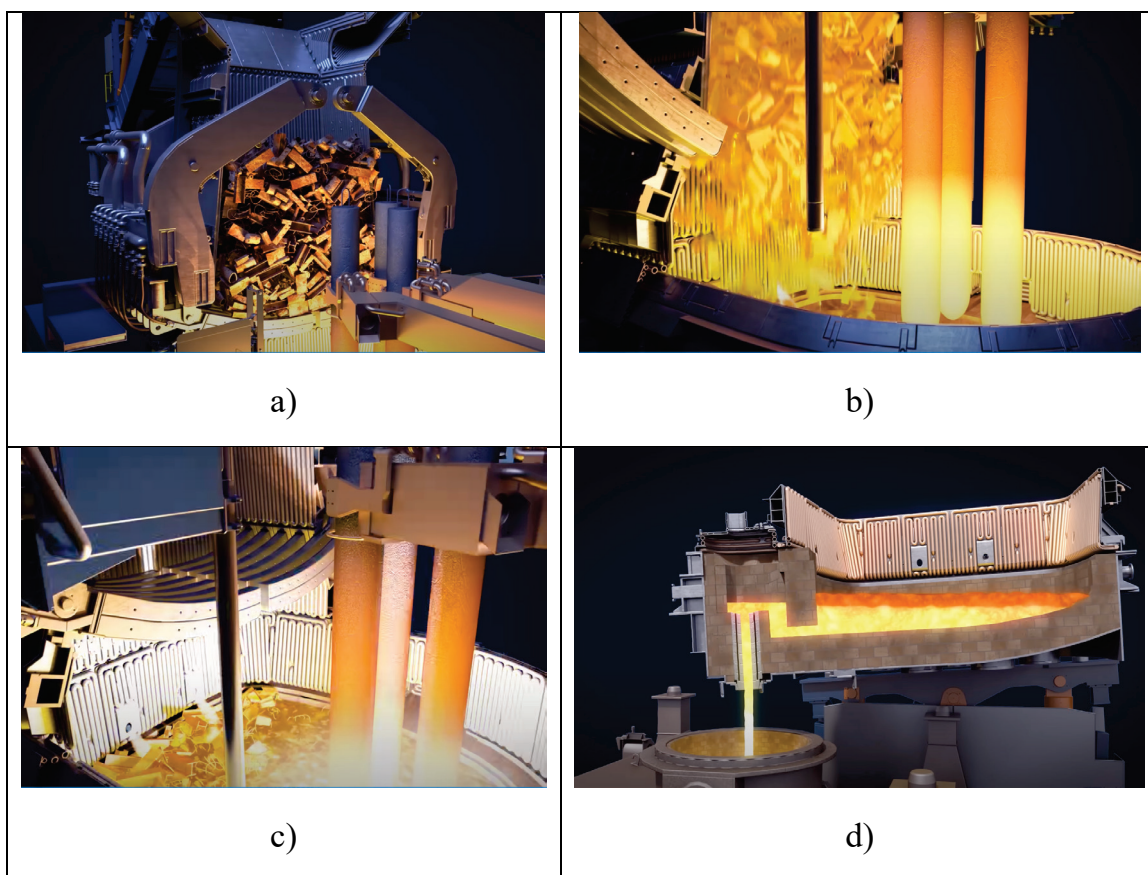


Obr. 4 Projekt výroby surového železa v ekologickej vysokej peci - ULCOS-BF [4]

V mnohých oceliarnach sa prijali opatrenia k rekuperácii konvertorového plynu a jeho využitie ako zdroja energie. Systémy otvoreného spaľovania zavádzajú do potrubia spalín konvertora vzduch a dochádza tak k spaľovaniu oxidu uhoľnatého. Pri potlačenom (čistočnom) spaľovaní sa do potrubia spalín nedostáva vzdušný kyslík a zabránuje sa tým dospáleniu oxidu uhoľnatého. Spaliny, bohaté na  $CO$ , sa môžu čistiť a skladovať pre následné využitie ako palivo. Použitie konvertorového plynu v spojení s vysokopecným 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 (čistočné, resp. úplné spaľovanie) ovplyvňuje emisie. Keď sa použije čistočné (resp. potlačené) spaľovanie, môže sa dosiahnuť nižšia koncentrácia tuhých častíc ( $5 - 10 \text{ mg/Nm}^3$ ) [6].



V posledných rokoch je stále viac nových EOP, vybavených systémom pre predohrievanie ocelového šrotu odpadným plynom s cieľom rekuperovať energiu. Predohrievanie šrotu (pri teplotách cca 800 až 1000 °C) sa úspešne používa hlavne v krajinách s vysokými nákladmi na elektrickú energiu, napr. v Japonsku. Toto predohrievanie sa realizuje buď v zavážacích košoch šrotu, alebo v zavážacej šachte (šachtovej peci Simetal EAF Quantum) pripojenej k EOP, alebo na špeciálne navrhnutom systéme prepravy šrotu, ktoré umožňuje realizovať plynulé zavážanie v priebehu procesu tavenia (napr. proces CONSTEEL a ESC), **Obr. 5** [7]. V kombinácii s pokročilou úpravou odpadného plynu zohráva predohrievanie ocelového šrotu významnú úlohu pri optimalizácii výroby ocele v elektrických oblúkových peciach, a to nielen zvýšenou produktivitou, ale tiež minimalizáciou emisií. Ako vedľajší efekt predohrievania šrotu sa znižujú emisie prachu o cca 20 %, pretože odpadný plyn musí prechádzať šrotom, ktorý pôsobí ako filter. Tým sa zvyšuje obsah zinku v prachu, ktorý sa môže efektívnejšie recyklovať a tým sa zlepšujú ekologické parametre výroby ocele v EOP.



Obr. 5 Projekt výroby ocele v ekologickej EOP – Simetal EAF Quantum [7]

a) predohrev šrotu, b) vsádzanie šrotu do EOP, c) tavenie šrotu, d) odpich ocele

Plynné zložky v procesoch výroby ferozliatin je možné využiť pri následnej výrobe mnohými spôsobmi, ako je napr. tepelná predúprava alebo predredukcia rúd. V určitých prípadoch môže plyn nahradiť aj tuhé zdroje uhlíka ako redukčné činidlo a tak

zohrávať úlohu pri redukcii rudy na kov. Ruda môže byť spracovaná horúcim plynom v samostatnom procese pred samotným redukčným stupňom v EOP. Tým sa surovina ohrieva a suší, čím sa potenciálne znižuje spotreba energie pri následnom redukčnom procese. Taktiež pri tomto tepelnom procese prechádzajú vyššie oxidy na nižšie (odstraňuje sa kyslík). Pri predredukcii sa na odstránenie časti kyslíka z rudy používa redukčný plyn, takže množstvo uhlíka potrebné v nasledujúcom redukčnom stupni sa zníži. Pri predúprave a predredukcii sa najčastejšie používajú plyny  $H_2$  a  $CO$ , ktoré možno získať napríklad zo spalín procesných plynov. Technológie, ktoré budú využívať plynné zložky, budú zohrávať zásadnú úlohu pri znižovaní emisií  $CO_2$  nahradením fosilného uhlíka vodíkom, využívaním uhlíka extrahovaného zo zemného plynu na elimináciu emisií  $CO_2$  a zavádzaním využívania bioplynu a vývojom nových procesov, ktoré sú vhodnejšie na zachytávanie a využitie uhlíka. Predhrievanie, predkalcinácia alebo predredukcja mangánových rúd majú potenciál znížiť spotrebu elektrickej energie a emisnú záťaž o 30 až 35 %.

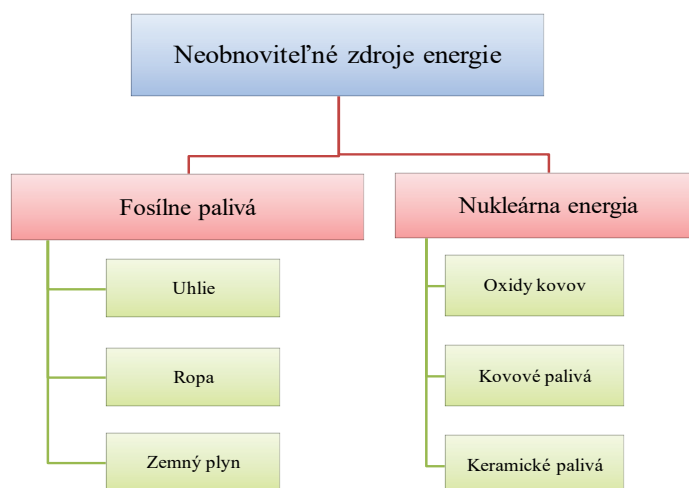
Metalurgické technológie, najmä ak nie sú navrhnuté s ohľadom na environmentálnu udržateľnosť, môžu mať významné negatívne vplyvy na životné prostredie vrátane znečistenia ovzdušia, vody a pôdy, ako aj ničenia biotopov a vyčerpávania zdrojov. Pokroky v zelenej metalurgii, ako je využívanie obnoviteľnej energie a alternatívnych redukcií, spätné získavanie odpadového tepla a recyklácia, sú však kľúčové pre minimalizáciu týchto vplyvov a podporu udržateľnejšieho metalurgického priemyslu. Silný tlak na dekarbonizáciu metalurgického priemyslu sa musí jednoznačne odraziť na výraznej zmene technologických procesov výroby ocele a ferozliatin a to z dôvodu, že metalurgický priemysel celosvetovo produkuje približne 8 % emisií  $CO_2$  (vynímajúc emisie tvorené v rámci dopravy a energetiky v metalurgickom priemysle). Najviac to bude postihovať technologické uzly v ktorých prebiehajú úpravárenské, redukčné, alebo oxidačné procesy a ktoré sú založené na produkcii emisií  $CO_2$ . Z tohto pohľadu budú stáť najväčšie výzvy pred tzv. integrovanými hutníckymi podnikmi, ktoré oceľ vyrábajú tzv. rudnou cestou. Výroba ocele zo železnej rudy spotrebovávajú takmer trojnásobne väčšie množstvo energie a generuje 3-4 krát väčšie množstvo emisií na tonu surovej ocele, ako výroba ocele zo šrotu. V prípade výrobcov ocelí v tzv. v mini-milloch, ktorí vyrábajú oceľ tzv. šrotovou cestou bude na nich tlak dekarbonizácie minimálny. Práve cesta výroby ocele v elektrických oblúkových peciach zo šrotu a z DRI (vyrobených prostredníctvom syntézneho plynu alebo vodíka) bude jedným z možných variantov nízko-uhlíkových (alebo bezuhlíkových) technológií výroby ocele vo svete.

### 3. Energetické zdroje a redukovadlá v metalurgii

Na zemi neustále prebiehajú zložité energetické pochody, ktoré ovplyvňujú planétu a život jej obyvateľov. Zem nielen prijíma energiu z kozmického priestoru, ale sama energiu vyžaruje. Pokiaľ bude tento rovnovážny stav zachovaný, nie je život na našej planéte ohrozený. Energia sa dá definovať rôzne, ale v každom ohľade znamená pohyb hmoty. Ide o pohyb častíc, ktoré generujú energiu. Napríklad tepelnú, elektrickú, pohybovú. Túto fascinujúcu schopnosť majú rôzne objekty – častice, telesá, látky,... Platí, že nielen bez kyslíka, ale ani bez energie nie je možný život na Zemi. Keďže nás predovšetkým zaujíma energia a jej zdroje v priemyselnom sektore, nižšie je spomenutých pár štatistických údajov práve v tejto sfére.

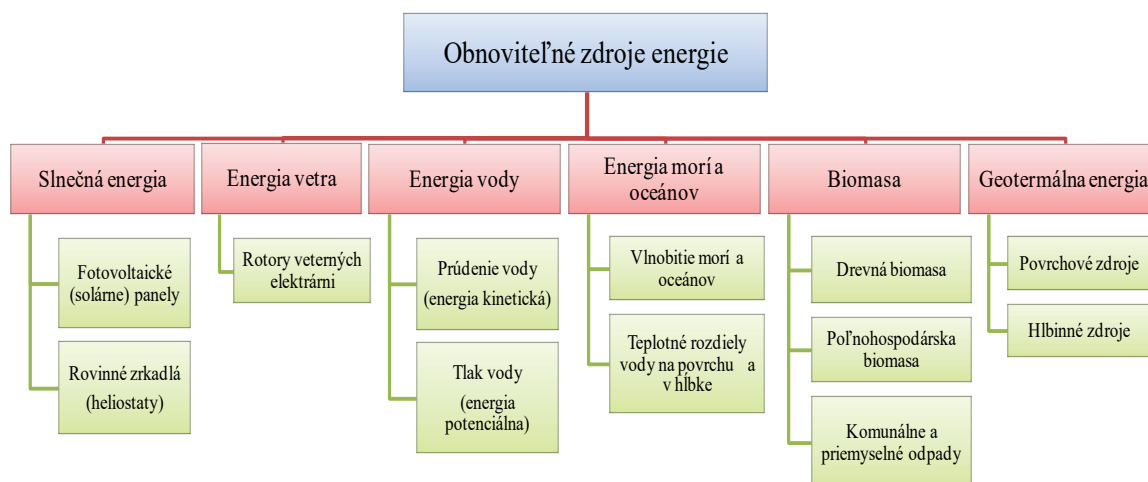
Priemyselný sektor bol v roku 2023 v Európskej únii tretím najväčším konečným spotrebiteľom energie po doprave a domácnostiach. Podiel priemyslu na konečnej spotrebe energie bol 25,6 %. Viac ako polovicu (50,9 %) konečnej spotreby energie v priemysle pokrývali zemný plyn, ropa a ropné produkty, tuhé fosílné palivá a nerecyklovateľný odpad. Elektrina (33,2 %) a zemný plyn (32,7 %) v roku 2023 pokrývali dve tretiny konečnej spotreby energie v priemyselnom sektore Európskej únie. Podiel obnoviteľných zdrojov energie a biopalív bol 9,7 % [8].

V rôznych technologických procesoch sa pri výrobe požadovaných foriem energií používajú neobnoviteľné a obnoviteľné zdroje energie. Medzi neobnoviteľné zdroje energie patria hlavne fosílné palivá na báze uhlia a uhl'ovodíkov. Fosílné palivá môžu byť prítomné v tuhej (napr. uhlie), kvapalnej (napr. ropné produkty), alebo plynnej (napr. zemný plyn) forme. Medzi neobnoviteľné zdroje energie sa zaraďuje aj nukleárna energia, **Obr. 6** [2].



Obr. 6 Neobnoviteľné zdroje energie [2]

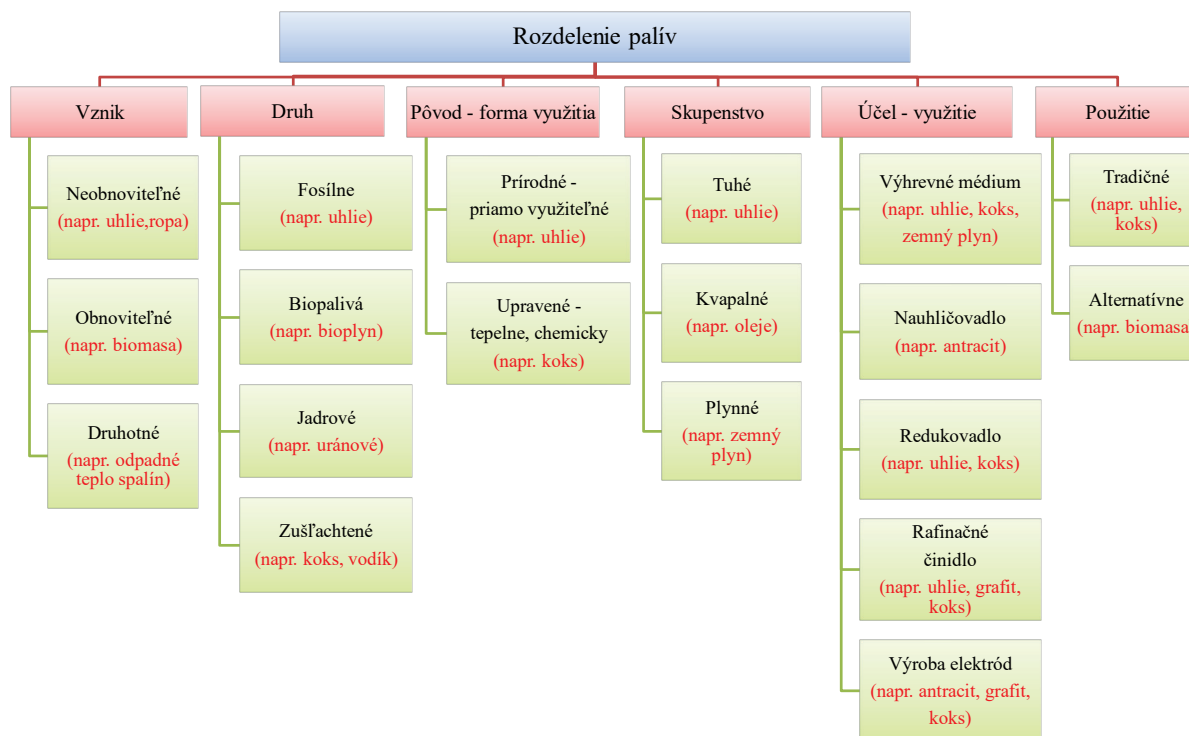
Najvýznamnejšie obnoviteľné zdroje energie v súčasnosti sú hydroenergia (vodná energia), biomasa a solárna (slnečná) energia, **Obr. 7** [2].



Obr. 7 Obnoviteľné zdroje energie [2]

Obnoviteľný zdroj energie je nefosílny zdroj energie. Tieto zdroje sú energetickými tokmi, ktoré sa nachádzajú prirodzene v blízkosti zemského povrchu a ich zásoby sa obnovujú aspoň v rovnakom tempe, ako sú vyčerpávané. Medzi tieto obnoviteľné zdroje patria slnečné žiarenie, z ktorého sa odvíja energia vetra a vody, energie prílivov, geotermálna energia a biomasa. Základným zdrojom takmer všetkých obnoviteľných zdrojov energií je energia slnka.

Energia je v metalurgii využiteľná hlavne vo forme palív (napr. výhrevné médium a redukovadlo). Základné rozdelenie palív je uvedené na **Obr. 8** [2].



Obr. 8 Rozdelenie palív podľa rôznych kritérií [2]

Základné rozdelenie fosílnych palív je z hľadiska ich skupenstva, **Obr. 8**. Väčšina týchto palív je v súčasnosti využiteľná aj v metalurgii železa, ocele a ferozliatin (napr. rôzne druhy uhlí, koks, oleje, zemný plyn, plyn zo splyňovania uhlia, redukčný plyn zo zemného plynu). Z hľadiska využívania tradičných uhlíkatých palív sú v **Tab. 2** špecifikované výhody a nevýhody ich využívania.

Tab. 2 Výhody a nevýhody používania tradičných uhlíkatých palív

| Výhody                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Nevýhody                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li><b>+ Odolnosť voči vysokým teplotám.</b> Uhlík má schopnosť dosahovať veľmi vysoké teploty pri spaľovaní, čo je nevyhnutné pre tavenie a spracovanie kovov. Vďaka tomu môžu metalurgické procesy prebiehať účinne.</li> <li><b>+ Redukčné schopnosti.</b> Uhlík je efektívne redukčné činidlo.</li> <li><b>+ Nízke náklady.</b> Uhlík je cenovo dostupný zdroj energie, čo môže znížiť náklady na metalurgické procesy v porovnaní s inými zdrojmi energie.</li> <li><b>+ Stabilita dodávok.</b> Uhlík je široko dostupný a jeho dodávky sú relatívne stabilné, čo napomáha zaisťovať nepretržitý chod metalurgických procesov.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><b>- Emisie skleníkových plynov.</b> Spaľovanie uhlíkových palív pri používaní v metalurgických procesoch produkuje veľké množstvo skleníkových plynov, napr. CO<sub>2</sub>. Tieto emisie prispievajú ku globálnemu otepľovaniu a klimatickým zmenám.</li> <li><b>- Znečisťovanie ovzdušia.</b> Metalurgické procesy, ktoré využívajú uhlíkaté palivá môžu spôsobovať znečisťovanie ovzdušia, vrátane emisií oxidov sýry a dusíka, čo negatívne pôsobí na ovzdušie a ľudské zdravie.</li> <li><b>- Narušenie ekosystému.</b> Ťažba uhlia môže mať výrazný vplyv na životné prostredie a prírodné ekosystémy (narušenie pôdy, vodných zdrojov a lesov).</li> <li><b>- Obmedzená dostupnosť.</b> Niektoré oblasti na svete majú obmedzené zásoby uhlia, čo môže spôsobovať problémy s dostupnosťou tejto suroviny.</li> <li><b>- Vysoké energetické nároky.</b> Metalurgické procesy s využitím uhlia sú často energeticky náročné, čo znamená, že spotrebúvajú veľké množstvo elektrickej energie.</li> </ul> |

Metalurgický priemysel, ktorý po stáročia využíval tradičné uhlíkaté materiály ako uhlie a koks, dnes čelí vážnym environmentálnym výzvam. Tieto materiály boli vždy pilierom výroby železa a ocele, no ich dopad na klimatické zmeny už nemožno ignorovať. V metalurgii tradičné redukčné činidlá zahŕňajú predovšetkým materiály na báze uhlíka, ako je koks a uhlie. Zemný plyn, ktorý sa často považuje za „čistejšiu“ alternatívu, hrá významnú úlohu v procesoch priamej redukcie železa (DRI). V porovnaní s uhlím produkuje menej CO<sub>2</sub>, no stále ide o fosílnu palivo. Preto aj jeho využitie má svoje limity. Alternatívne redukčné činidlá zahŕňajú hlavne biomasu a vodík. Tieto alternatívy ponúkajú potenciálne výhody, ako je zníženie emisií CO<sub>2</sub> a využitie obnoviteľných zdrojov, ale môžu prichádzať s problémami, ako sú náklady a dostupnosť.

### Prečo práve vodík?

Vodík, na rozdiel od uhlíkatých materiálov, ponúka úplne odlišný prístup. Jeho spaľovaním alebo využitím vo forme redukčného činidla nevzniká CO<sub>2</sub>, ale iba vodná

para. Táto vlastnosť z neho robí revolučnú možnosť pre metalurgiu. Navyše, ak je vyrábaný z obnoviteľných zdrojov (tzv. zelený vodík), jeho ekologická stopa sa prakticky vyrovná nule. Porovnanie vodíka, biomasy a tradičných uhlíkatých redukovadiel je uvedené v **Tab. 3** [9, 10].

Tab. 3 Porovnanie fyzikálnych a chemických vlastností vodíka, biomasy, koksu a uhlia

| Vlastnosť                                | Vodík                                      | Biomasa                                                        | Koks                                      | Uhlie                                                          |
|------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>Chemické hľadisko</b>                 | H <sub>2</sub><br>95 - 99 % H <sub>2</sub> | obsah uhlíka<br>v závislosti od<br>pôvodu hmoty<br>10 - 90 % C | vysoký obsah<br>uhlíka<br>> 85 % C        | obsah uhlíka<br>v závislosti od<br>preuhoľnenia<br>40 - 90 % C |
| <b>Emisie CO<sub>2</sub> pri použití</b> | 0                                          | nízke                                                          | vysoké                                    | vysoké                                                         |
| <b>Vedľajšie produkty pri použití</b>    | Vodná para (H <sub>2</sub> O)              | CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> ,                            | CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , prach | CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>            |
| <b>Energetická hustota (kJ/kg)</b>       | 120 000 – 142 000                          | 8 000 - 20 000                                                 | 25 000 - 32 000                           | 12 000 - 30 000                                                |
| <b>Obnoviteľnosť</b>                     | áno (zelený vodík)                         | áno                                                            | nie                                       | nie                                                            |

Najvyšší využiteľný potenciál zo všetkých obnoviteľných zdrojov energie má pre metalurgické využitie v súčasnosti biomasa. Existujú dva základné prístupy ku zníženiu emisií CO<sub>2</sub>. Prvým je použiť alternatívne redukčné činidlo pre uhlík. Jednú alternatívu predstavuje biomasa a druhú alternatívu predstavuje vodík. Druhý prístup je znížiť objem CO<sub>2</sub>, unikajúceho do atmosféry z metalurgických procesov, jeho zachytávaním a skladovaním [11, 12]. Pre zvýšenie účinnosti sa skúma maximálne využitie odpadného tepla pre zlepšenie činidiel pre pohlcovanie (absorbovanie) CO<sub>2</sub>.

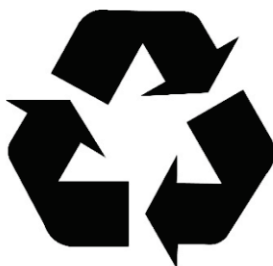
Do budúcnosti sa ukazuje ako vysoký inovačný potenciál využitie vodíka ako redukčného činidla pri výrobe železa a ferozliatin, **Obr. 9** [11, 12].

**Obnoviteľná energia:**

Nahradenie fosílnych palív obnoviteľnými zdrojmi energie, ako je slnečná energia, vietor a biomasa, môže výrazne znížiť emisie uhlíka.

**Rekuperácia odpadového tepla:**

Zachytávanie a využívanie odpadového tepla z metalurgických procesov na iné účely, ako je diaľkové vykurovanie alebo výroba energie, môže zlepšiť energetickú účinnosť.

**Recyklácia:**

Recyklácia kovového šrotu a iných materiálov môže znížiť potrebu ťažby panenskej rudy, čím sa šetrí zdroje a znižuje odpad.

**Metalurgia biomasy:**

Využitie biomasy ako zdroja paliva, redukčného činidla alebo spojiva v metalurgických procesoch môže znížiť závislosť od fosílnych palív a vytvoriť obehové hospodárstvo.

**Zelená elektrolýza a vodík:**

Použitie zelenej elektrolýzy (pomocou obnoviteľných zdrojov energie) na extrakciu kovov z rúd alebo ich recykláciu môže byť udržateľnejšou alternatívou k tradičným metódam tavenia. Taktiež použitie vodíka vyrobeného zelenou elektrolýzou môže pri redukcii rúd znížiť emisie o 80-95 %.

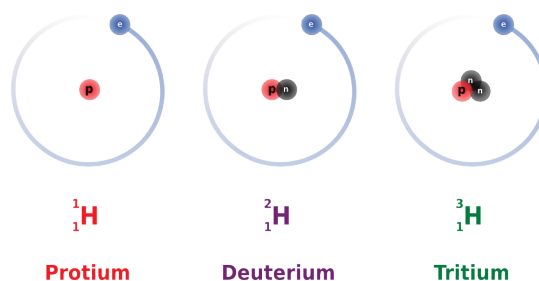
Obr. 9 Využitie obnoviteľných a alternatívnych foriem energie a materiálov  
[upravené podľa 11, 12]



## 4. Vodík a jeho vlastnosti

### Charakteristika a formy vodíka

Vodík je najrozšírenejším a zároveň najjednoduchším prvkom vo vesmíre a tvorí 75 % hmotnosti všetkej viditeľnej hmoty vo hviezdach a galaxiách. Na zemi je vodík po kyslíku a kremíku tretím najrozšírenejším prvkom. Jeho atóm je tvorený štandardne protónom v hustom centrálnom jadre okolo ktorého obieha elektrón. Táto forma izotopu vodíka sa označuje  $^1\text{H}$  (**Protium**). Ďalšími formami vodíka sú **Deutérium** resp. ťažký vodík ( $^2\text{H}$  resp. **D**), ktorý má okrem protónu a elektrónu jeden neutrón. Ak bude vodík obsahovať dva neutróny hovoríme o izotope pod názvom **Trícium** ( $^3\text{H}$  resp. **T**), Obr. 10 [13].



Obr. 10 Izotopy vodíka [13]

Z hľadiska zastúpenia je Protium forma absolútnou majoritou (99.98%), deutérium ako stabilný izotop tvorí v prírode 0.015% a používa sa spolu s trícium v oblasti jadrového výskumu. Hmotnosť vodíka je sústredená v jadre (resp. v protóne), ktorý je cca 1800 krát ťažší ako elektrón. Na druhej strane sa atómy vodíka prirodzené spájajú do molekulárnych párov a vytvárajú najľahší existujúci plyn bez farby, chuti a zápachu tzv. **divodík** ( $\text{H}_2$ ) [13].

Vodík je bezemisná látka, ktorá po rozptýlení do vzduchu neznečisťuje životné prostredie. Vyskytuje sa v zlúčeninách vo forme vody, hydridov, zemného plynu, zmesi uhlíkovodíkov, metanolu, atď. Vodík je veľmi perspektívnym energetickým palivom s vysokým ekologickým potenciálom.

Vodík je veľmi reaktívny, čím sa stáva ideálnym redukčným činidlom v metalurgických procesoch, kde je potrebné odstraňovať kyslík z oxidov kovov. Atomárny vodík je reaktívnejší ako molekulárny. Vodík je schopný vytvárať chemické zlúčeniny so všetkými prvkami z periodickej tabuľky prvkov, okrem vzácnych plynov [14]. Najlepšie tvorí vodík zlúčeniny s uhlíkom, kyslíkom, so sírou a dusíkom, s ktorými sa radí medzi tzv. biogénne prvky, ktoré tvoria základné stavebné kamene živých organizmov na Zemi. Vodík reaguje s ostatnými prvkami len pri zvýšenej teplote alebo po pridaní katalyzátorov. Najrozšírenejšia zlúčenina vodíka je voda, ktorá pokrýva približne 2/3 zemského povrchu.



Vodík vytvára s uhlíkom veľmi veľké množstvo uhl'ovodíkových zlúčenín so špecifickým usporiadaním a vlastnosťami. Najbežnejšími sú metán ( $\text{CH}_4$ ), etán ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propán ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) a bután ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), tieto sa považujú za ľahké uhl'ovodíky, ktoré sú v plynnej forme [14]. Ostatné s vyšším obsahom atómov uhlíka sa považujú za ťažké uhl'ovodíky. Sú to vo výsledku uhl'ovodíky nachádzajúce sa napríklad v benzíne, naftě, petroleji, asfalte, ťažkých olejoch a voskoch.

### Reakcie s nekovmi

Pri obyčajnej teplote sa vodík zlučuje s fluórom za vzniku fluorovodíka HF, a to aj v tme. S chlóróm tvorí chlorovodík HCl iba na slnečnom svetle pomocou ultrafialového žiarenia alebo keď zmes zapálime [15]. V zmesi so vzduchom alebo kyslíkom sa zlučuje po zapálení na vodu.



Reakcia prebieha veľmi prudko, výbušne. Teplota vodíkového plameňa je veľmi vysoká (až  $2\,800\text{ }^\circ\text{C}$ ). Preto sa používa na zváranie a rezanie kovov. Pri vyšších teplotách a za prítomnosti katalyzátorov sa vodík zlučuje s dusíkom na amoniak [15].



Z neho sa ďalej vyrába kyselina dusičná a dusíkaté hnojivá.

### Reakcie s kovmi

S alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín sa vodík zlučuje na tuhé hydridy, v ktorých vodík je aniónom  $\text{H}^-$ , napríklad hydrid sodný NaH alebo hydrid vápenatý  $\text{CaH}_2$  [15]. Reakcie vodíka bývajú sprevádzané uvoľňovaním tepla (exotermická reakcia) a niekedy aj svetelným efektom – horením [16]. Významné sú redukčné vlastnosti vodíka, ktoré sa využívajú pri výrobe niektorých kovov z ich oxidov.

### Horľavosť a reaktivnosť vodíka

Vodík horí, ale horenie nepodporuje. S fluórom reaguje explozívne už pri  $-200\text{ }^\circ\text{C}$ , s chlóróm za laboratórnej teploty pri osvetlení, s brómom a jódom málo ochotne za tvorby halogénovodíkov [14, 16].



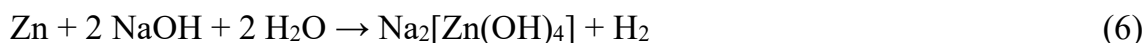
S kyslíkom tvorí výbušnú zmes a pri pomere 2:1 ideálne výbušnú zmes zvanú traskavý plyn [16]. Zahriatím alebo iskrou sa iniciuje reťazová reakcia oboch prvkov, ktorej produktom je voda. Vodík má najvyšší pomer energie k hmotnosti zo všetkých palív. Konkrétne, množstvo energie uvoľnenej počas reakcie vodíka, na hmotnostnej báze, je približne 2,5-násobkom spaľovacieho tepla bežných uhl'ovodíkových palív. Tento násobný energetický obsah je evidentný aj pri explózii vodíka v porovnaní s inými uhl'ovodíkmi. Výhrevnosť vodíka (v prepočte na hmotnostnú jednotku) je  $147,7\text{ MJ/kg}$ . Na druhej strane je energetická hustota vodíka nízka, práve kvôli jeho nízkej hustote [14].

Horľavosť palív resp. možnosť ich horenia alebo výbuchu je podmienená podmienkami prítomnosti paliva, kyslíka v primeranom množstve a iniciátora zapálenia (iskra, plameň alebo vysoká teplota) [16]. Pri palivách, ktoré sú za normálnych atmosférických podmienok v plynnom stave je bod vzplanutia hlboko pod teplotou okolia, pretože palivo je už úplne odparené. Vodík má napr. bod vzplanutia  $-253^{\circ}\text{C}$ , metán  $-188^{\circ}\text{C}$ , propán  $-104^{\circ}\text{C}$ , benzín  $-43^{\circ}\text{C}$ , metanol  $11^{\circ}\text{C}$  [14]. U kvapalných palív sa jedná taktiež o nízke teploty. Okrem teploty vzplanutia paliva je potrebné uvažovať aj s teplotou tzv. samovznietenia teda javom kedy sa látka samozahreje v dôsledku exotermickej reakcie dôjde k samovoľnému vznieteniu bez vonkajšieho zapálenia. Vodík má túto samozápalnú teplotu na vzduchu  $510^{\circ}\text{C}$  a v kyslíku  $450^{\circ}\text{C}$  [16].

Vodík je horľavý vo veľmi širokom rozsahu koncentrácií vo vzduchu (4 – 75 %) a je výbušný v širokom rozsahu koncentrácií (15 – 59 %) pri štandardnej atmosférickej teplote. Je veľmi ľahko zápalný a preto aj malá neviditeľná iskra alebo výboj statickej elektriny môže vyvolať dostatok energie na jeho vznietenie. Nízka elektrická vodivosť vodíka môže spôsobiť pri miešaní plynného a kvapalného  $\text{H}_2$  elektrostatické náboje. Rýchlosť horenia vodíka je rádovo vyššia ako pri  $\text{CH}_4$  alebo benzíne a dosahuje hodnotu okolo 2.65-3.25 m/s. Plameň z horenia vodíka je svetlomodrý a za denného svetla takmer neviditeľný.

### Laboratórna príprava

Vodík sa laboratórne pripravuje rozpúšťaním málo ušľachtilých kovov v kyselinách (najčastejšie v Kippovom prístroji) alebo alkalických hydroxidoch [15]:



Ďalej môžeme vodík získať elektrolyzou vody, ktorá obsahuje malé množstvo  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alebo  $\text{NaOH}$  na zvýšenie vodivosti. Elektrolyza sa uskutočňuje v Hoffmanovom prístroji, kde sa vodík vylučuje na katóde [15].



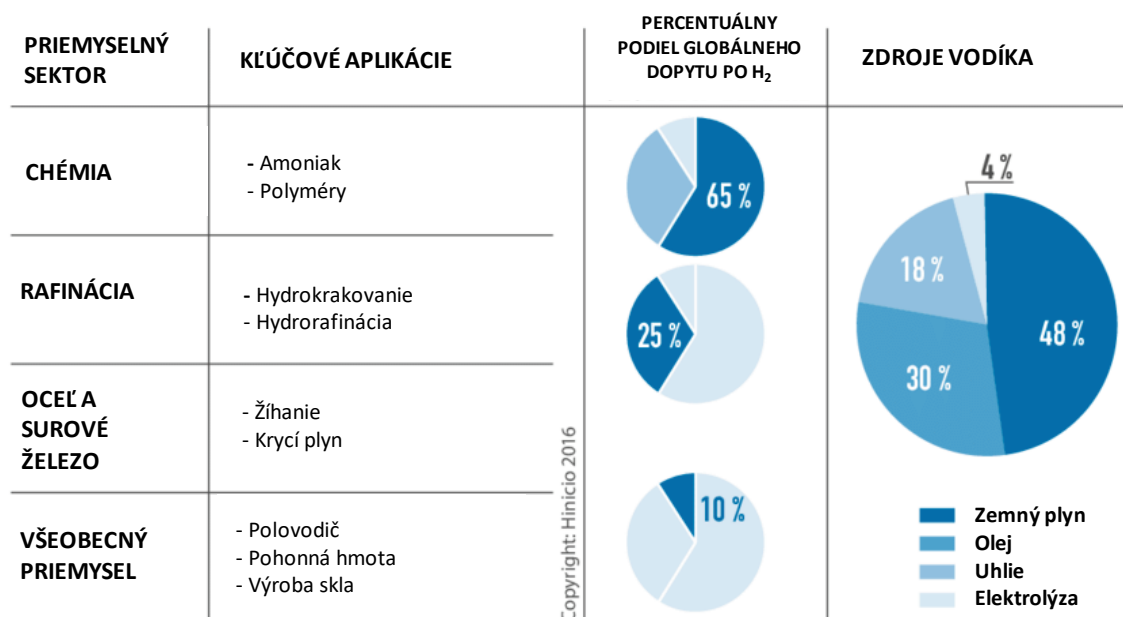
### Fyzikálne vlastnosti vodíka

Z fyzikálnych vlastností môžeme spomenúť, že vodík je kvapalný pod bodom varu 20K ( $-253^{\circ}\text{C}$ ) a tuhá látka pod bodom topenia 14K ( $-259^{\circ}\text{C}$ ) pri štandardnom tlaku. Prechod na kvapalnú formu je výhodný zo strany skladovania, prepravy a manipulácie. Molekuly vodíka  $\text{H}_2$  sú veľmi malé, umožňujúc im prechádzať cez extrémne tenké, neviditeľné póry v materiáloch.

Vodík má najnižšiu atómovú hmotnosť zo všetkých látok, a preto má veľmi nízku hustotu ako plyn ( $0,08376 \text{ kg/m}^3$ ) aj kvapalina ( $70,8 \text{ kg/m}^3$ ) [14].

## 5. Výroba a použitie vodíka vo svete a na Slovensku

Z hľadiska energetického využitia môžeme vodík zaradiť medzi perspektívne alternatívne palivá, o ktoré je v súčasnosti obrovský záujem jednak z dôvodu ochrany životného prostredia ako aj v dôsledku nárastu spotreby a cien energií. V súčasnosti sa vodík vo svete využíva predovšetkým v chemickom priemysle na výrobu amoniaku, v petrochemickom priemysle pri rafinácii ropy a v metalurgickom priemysle pri výrobe a rafinácii kovov, **Obr. 11** [17]. Malá časť vodíka sa využíva na výrobu metanolu a ako palivo.



Obr. 11 Výroba a využitie vodíka [upravené podľa 17]

Vodík sa v menších množstvách používa pri výrobe plochého (tabuľového) skla (vodík používaný ako inertný alebo ochranný plyn), v elektronickom priemysle (používaný ako ochranný a nosný plyn, pri nanášaní, pri čistení, pri leptaní) a pri výrobe elektriny, napr. na chladenie generátorov [18]. Vodík sa využíva ako redukčné činidlo pri výrobe kovov a spolu s kyslíkom slúži aj na ich zváranie a rezanie (dosiahnuteľná teplota plameňa kyslíko-vodíkoveho horáka je až 4000 K a umožňuje taviť aj kovy s najvyššími bodmi topenia ako sú tantal a volfrám. V potravinárstve sa vodík používa na stužovanie tukov. Slúži aj ako raketové palivo a v blízkej budúcnosti by sa jeho spaľovanie mohlo stať jedným zo základných zdrojov energie.

### Technológie výroby vodíka a plynov s jeho vysokým obsahom

Vodík je možné vyrábať širokou škálou procesov z fosílnych zdrojov, akými sú zemný plyn, ropa a uhlie, alebo s využitím jadrovej energie prípadne z obnoviteľných zdrojov energie, ako sú biomasa, veterná, solárna, geotermálna a vodná energia. V súčasnosti vo svetovej produkcii vodíka dominuje výroba z fosílnych zdrojov (95 %),

ktorú reprezentuje hlavne reforming zemného plynu alebo ľahkých uhľovodíkov a splyňovanie uhlia [18]. Zvyšných 5 % vodíka sa produkuje elektrolyzou ako vedľajší produkt pri výrobe chlóru, a prostredníctvom využitia obnoviteľných zdrojov (menej ako 1 % z celosvetovej produkcie vodíka). V Európe bude hlavnou surovinou pri výrobe zeleného vodíka elektrolyzou obnoviteľná energia získavaná zo slnečných, veterných a vodných elektrární [19].

**Parný reforming zemného plynu:** Jedná sa o parný reforming metánu tzv. proces „SMR“ (steam methane reforming). Predstavuje až 48 % podiel z celkovej výroby vodíka. Hlavnými surovinami v procese sú zemný plyn a vodná para. Termochemická reakcia reformingu prebieha v reaktore pri teplote 800 – 900 °C, tlaku okolo 2,5 MPa v prítomnosti katalyzátora, zväčša na báze niklu. Pri reakcii vzniká syngas (syntézny plyn) tvorený vodíkom a oxidom uhoľnatým. Oxid uhoľnatý v ďalšej fáze reaguje s vodnou parou pri 230 – 370 °C, za vzniku vodíka a oxidu uhličitého [19].

**Čiastočná oxidácia uhľovodíkov:** Spočíva v prvom kroku v splyňovaní suroviny ťažkého oleja (1300 – 1500 °C, tlak 3 – 8 MPa), ktorý sa do reaktora rozstrekuje a oxiduje prostredníctvom predhriateho kyslíka alebo vodnej pary. Produktom je syntézny plyn, z ktorého sa po odstránení kyanovodíka a sulfánu, v ďalšom kroku získava reformingom vodík pričom uhlík odchádza v podobe CO<sub>2</sub> [18, 19].

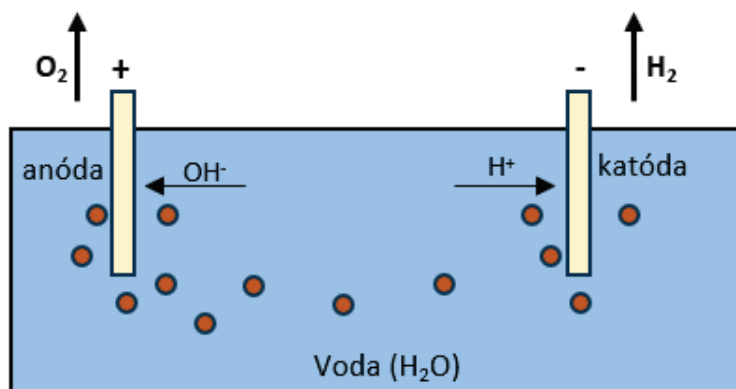
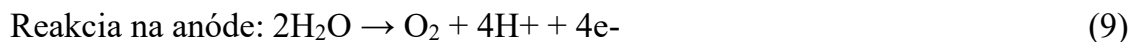
**Splyňovanie tuhých a kvapalných uhľovodíkov:** Splyňovanie je termický proces rozkladania predupraveného materiálu obsahujúceho uhľovodíky (biomasa, uhlie, ťažké oleje) pri vysokej teplote a tlaku za prítomnosti horúceho vzduchu alebo pary. Teplota splyňovania je v závislosti od typu suroviny 500 – 1400 °C. Splyňovanie je energeticky náročný proces, s čím súvisí vysoká produkcia emisií CO<sub>2</sub>. Produktom je syngas, obsahujúci okrem vodíka aj CO, CO<sub>2</sub>, metán a iné stopové látky [18, 19].

**Splyňovanie uhlia:** Splyňovanie uhlia je v porovnaní so SMR energeticky náročnejší, kapitálovo drahší a menej výkonnejší proces produkujúci väčší objem emisií CO<sub>2</sub>. V súčasnosti predstavuje 18 % podiel svetovej výroby vodíka (najmä v Číne). Oplatí sa len v prípade spracovania veľkého objemu veľmi lacnej suroviny, uhlia, ktorého podpora spracovania v EÚ postupne klesá [19].

**Splyňovanie biomasy:** Biomasa je na rozdiel od uhlia a surovín pochádzajúcich z ropy obnoviteľná surovina. Splyňovanie biomasy prebieha pri teplote 700 – 1200 °C v závislosti od typu biomasy, za prítomnosti vzduchu, kyslíka, pary alebo zmesi týchto splyňujúcich plynov. Výsledkom tohto procesu je plynný produkt obsahujúci vodík (20 – 50 %), oxid uhoľnatý (25 – 40 %), oxid uhličitý (8 – 20 %), metán (6 – 15 %) a malé množstvo iných uhľovodíkov [18, 19].

**Výroba vodíka elektrolyzou:** Elektrolyza je fyzikálno-chemický proces, využívajúci elektrickú energiu na rozloženie vody na vodík a kyslík. V súčasnosti ide o najekologickejší proces výroby vodíka, pri ktorom nevznikajú žiadne emisie (za podmienky, že sa na produkciu vodíka použije EE z OZE) [19]. Elektrolyzna reakcia prebieha v jednotke nazývanej elektrolyzér, **Obr. 12** [19]. Pôsobením elektrického prúdu voda reaguje a na anóde dochádza k vzniku kyslíka a kladne nabitých vodíkových iónov (protónov). Elektróny prúdia vonkajším obvodom a vodíkové ióny sa selektívne

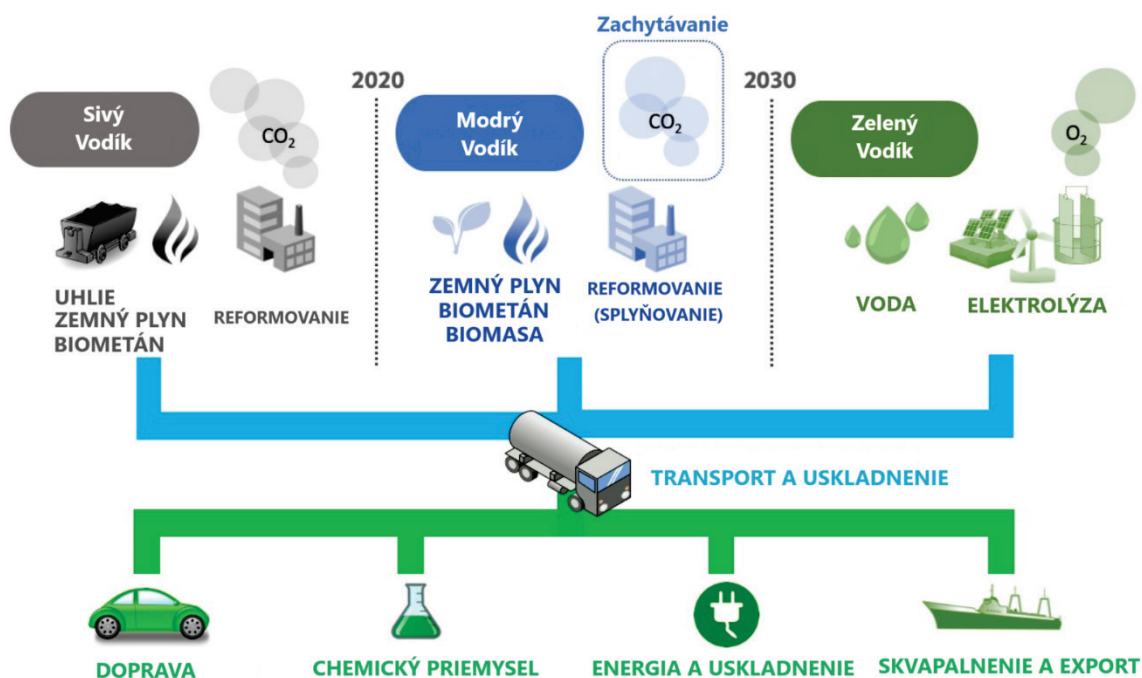
pohybujú cez PEM na katódu. Na katóde sa vodíkové ióny kombinujú s elektrónmi z vonkajšieho obvodu a vytvárajú plyný vodík.



Obr. 12 Elektrolýza vody [19]

Hlavný negatívnym vplyvom, je jeho výroba resp. cena za ktorú sa vodík vyrába. Spojením výroby elektrickej energie pomocou nukleárnej fúzie a výroby vodíka elektrolýzou, na ktorú sa použije energia z fúzie nám dáva do budúcnosti veľmi zaujímavú predikciu použitia takéhoto alternatívneho paliva a redukovadla pri výrobe surového železa.

Z termochemických spôsobov sa na výrobu vodíka najčastejšie používa reformovanie, ktoré spočíva v štiepení (reformovaní) uhlíkovodíkov z fosílnych palív vodnou parou. Pri splyňovaní je možnosť získať vodík s vysokou čistotou a nízke emisie, ak sa zabezpečí oddelenie  $\text{CO}_2$ . Na odstránenie oxidu uhličitého zo zmesi plynu sa realizovali rôzne výskumy, ktoré používajú rôzne techniky (fyzikálne rozpustenie, chemická absorpcia, membránová separácia alebo kryogenická separácia), aby výsledným produktom bol vodík [2, 20]. Na výrobu vodíka elektrolýzou vody je potrebné zabezpečiť obrovské množstvo lacnej elektrickej energie, a tak sa v súčasnosti elektrolýzou vody vyrába len veľmi malá časť vodíka (cca 5 – 7 %). Avšak vzhľadom na nutnosť šetriť primárne energetické zdroje a environmentálne problémy súvisiace predovšetkým s produkciou  $\text{CO}_2$  je možné predpokladať, že výroba vodíka elektrolýzou vody sa bude čím ďalej tým viac rozširovať. Rozštiepenie molekuly vody pomocou elektrolýzy je možné termicky (potreba extrémnych teplôt) a chemicky (potreba drahých katalyzátorov - napr. paládium). Mnohé látky sú schopné rozštiepiť vodu, ale pre veľké, komerčné účely sú ekonomicky najvýhodnejšie rôzne formy uhlíka. Najlacnejšie a najdostupnejšie sú rôzne druhy uhlia, a preto sa najmä počas prechodu k vodíkovej ekonomike očakáva, že primárnym zdrojom pre vodík budú fosílna palivá, hlavne uhlie [2]. Výroba a použitie vodíka sú schematicky znázornené na **Obr. 13** [19].



Obr. 13 Výroba a použitie vodíka [19]

Klasifikácia jednotlivých druhov vodíka vychádza zo spôsobu ich výroby [18, 19]:

- **Sivý vodík** je vyrobený v rámci procesov, ktoré využívajú ako východiskovú surovinu fosílna palivá najmä zemný plyn alebo uhlie. Emisie skleníkových plynov počas životného cyklu sivého vodíka sú vysoké.
- **Modrý vodík** je vyrobený rovnakým spôsobom ako sivý vodík, no oxid uhličitý, ktorý vzniká pri výrobe, je zachytávaný, uskladnený, prípadne ďalej využitý pomocou technológie CCUS. Modrý vodík je možné vyrobiť aj elektrolýzou vody alebo soľného roztoku (pri výrobe chlóru) pomocou elektrolyzérov, napájaných elektrickým prúdom z nízko uhlíkových zdrojov energie. Pri výrobe modrého vodíka musia byť emisie skleníkových plynov počas životného cyklu nižšie ako 100 g CO<sub>2</sub> eq/MJH<sub>2</sub>. Tento prístup znižuje jeho ekologický dopad.
- **Zelený vodík** je vyrobený elektrolýzou vody za pomoci elektrolyzéru, napájaného elektrickým prúdom z obnoviteľných zdrojov energie. Tento proces má prakticky nulovú uhlíkovú stopu, no jeho náklady sú zatiaľ vysoké.
- V odbornej praxi sa definuje aj tyrkysový a biely vodík.

Porovnanie spôsobov výroby vodíka je uvedené v **Tab. 4**.

Tab. 4 Porovnanie spôsobov výroby vodíka

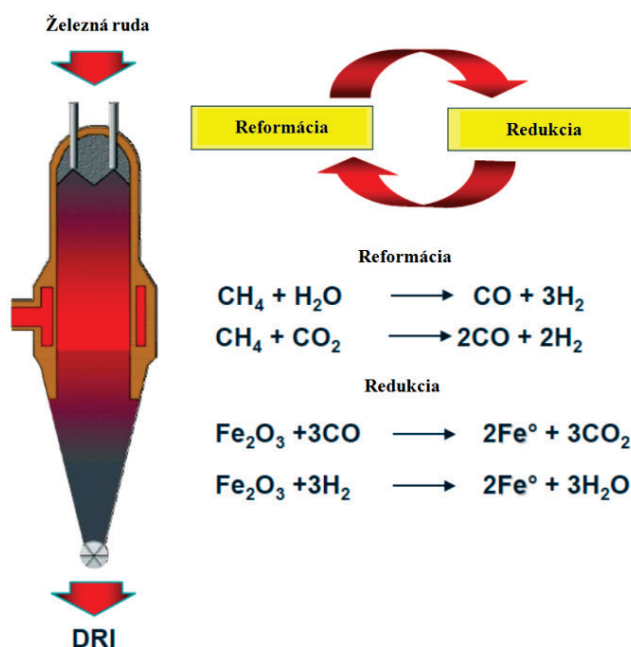
| Spôsob výroby vodíka              | Typ vodíka       | Náklady | Ekologický dopad                          | Technologická náročnosť | Účinnosť |
|-----------------------------------|------------------|---------|-------------------------------------------|-------------------------|----------|
| <b>Elektrolýza vody</b>           | Zelený vodík     | Vysoké  | Nízky (pri použití obnoviteľných zdrojov) | Stredná                 | Stredná  |
| <b>Reformovanie zemného plynu</b> | Sivý/Modrý vodík | Nízke   | Stredný (vysoký bez CCS)                  | Nízka                   | Vysoká   |
| <b>Pyrolýza biomasy</b>           | Biovodík         | Stredné | Nízky (pri udržateľnom využití biomasy)   | Stredná                 | Nízka    |

Aj keď vodík predstavuje obrovský potenciál pre udržateľnú budúcnosť, jeho výroba čelí viacerým výzvam. Zelený vodík, hoci najekologickejší, vyžaduje veľké investície do infraštruktúry obnoviteľnej energie a technológií na elektrolýzu. Navyše, jeho výroba je zatiaľ výrazne drahšia v porovnaní so šedým alebo modrým vodíkom.

Aby využívanie vodíka reálne prispelo k dekarbonizácii priemyselných procesov a nahradilo fosílna palivá v doprave a energetike, musia byť všetky oblasti jeho efektívneho využívania riešené s minimálnymi alebo nulovými emisiami CO<sub>2</sub> [4, 5]. Ide o procesy výroby vodíka, jeho prepravu, skladovanie a využívanie v koncových technológiách a výrobkoch. Pre dosiahnutie konečného cieľa dekarbonizácie predpokladá SR vo svojich priemyselných odvetviach a vo verejnom živote využívať vodík ako nosič energie všade tam, kde priame využitie elektriny nie je možné alebo je nákladovo neefektívne. Technológia výroby vodíka preto musí vychádzať prevažne z využitia obnoviteľných a v prechodnom období aj nízkouhlíkových zdrojov energie. [2, 20]

## 6. Využitie vodíka v oceliarskom priemysle a v metalurgických procesoch

Vo svete už existujú technológie využitia vodíka pri výrobe kovov – najčastejšie v spojení s výrobou železa (resp. podobných produktov – napr. DRI). Postupne sa vyvíjajú a zdokonaľujú procesy na báze technológií MIDREX, HYL a ENERGIRON, ktoré využívajú redukčné plyny na báze  $H_2$  a  $CO$ , ktoré vznikajú reformovaním zemného plynu, **Obr. 14** [21]. Cieľom nových technológií je zvyšovať podiel vodíka (na úroveň cca 60 – 70 %) v syntéznom redukčnom plyne až po využitie čistého vodíka (99,9 %) pri redukcii železných rúd a peliet.



Obr. 14 Technologická schéma procesu Midrex, Hyl a Energiron [21]

Výskum v oblasti metalurgického využitia vodíka je veľmi perspektívna oblasť vo svete, **Tab. 5** [22-31], ktorá je v porovnaní s vyspelými štátmi na Slovensku len minimálna. Perspektívne je elektrolytické získavanie kovov z vodného roztoku a z roztavenej trosky (napr. proces ULCOWIN), alebo výroba železa vodíkovou redukciou (napr. proces ULCORED alebo HYBRIT). V procese HYBRIT sa vodík vyrába elektrolyzou a následne sa používa v šachtových peciach ako redukovoadlo železonosných peliet [24]. Švédsky podnik SSAB (výroba ocele), LKAB (výroba peliet zo železnej rudy) a VATTENFALL (energetická spoločnosť) založili spoločný podnik HYBRIT s cieľom možnosti uskutočniteľnosti výroby ocele na vodíkovom základe pomocou procesu DRI–EAF. V súčasnosti sa v pilotnej fáze očakáva prvý komerčný závod v roku 2026. Produkt redukcie (H-DR) sa použije na výrobu ocele (proces DRI ( $H_2$ )/EAF). Príklad úspešného projektu na báze vodíkovej redukcie je v USA - Louisiana (Nucor, HYL/Energiron). Výrobná kapacita metalurgického závodu je v súčasnosti už



na úrovni cca 2 – 3 milióna t/rok H-DR produktu, čo je približne polovica výrobnnej kapacity USSK. Dobrým príkladom pre metalurgický podnik USSK by mohla byť podobná spoločnosť v Rakúsku (voestalpine AG), ktorá pripravuje projekt výroby vodíka pomocou elektrolýzy v priemyselnom merítku v Linzi (H<sub>2</sub>FUTURE project) [22]. Elektrolýza bude prebiehať za pomoci elektrickej energie získanej z obnoviteľných zdrojov (veterná a slnečná energia) a vyrobí sa 1200 m<sup>3</sup>/hod. vodíka. Podobne sa pripravuje aj pilotný projekt SuSteel, pomocou ktorého sa bude redukovať železná ruda vo vodíkovej plazme (experimentálne reaktory 100 g - 50 kg so spotrebou energie cca. 250 kW.). Spoločnosť HIsarna, ktorá bola vyvinutá počas výskumného projektu výroby ocele s nízkym obsahom uhlíka (ULCOS) financovaného Európskou úniou a niekoľkými veľkými výrobcami ocele, je demonštračným procesom výroby ocele s významným potenciálom zníženia emisií, najmä ak je vybavená technológiou CCUS. V nasledujúcej **Tab. 5** sú špecifikované najvýznamnejšie projekty výroby a využitia vodíka v metalurgických procesoch vo svete (najmä oceliarskeho).

Tab. 5 Projekty vo svete zamerané na využitie vodíka v oceliarskom priemysle [22-31]

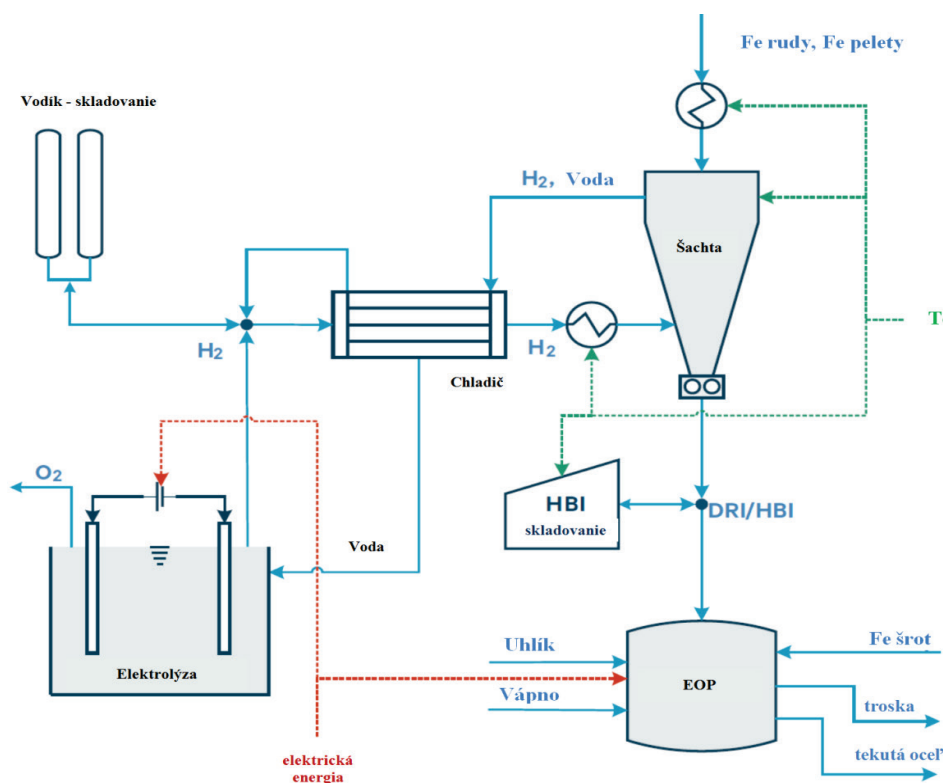
| Projekt                          | Krajina                     | Špecifikácia                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>H<sub>2</sub> FUTURE</b>      | Rakúsko, Nemecko, Holandsko | Projekt, ktorý spustili spoločnosti Voestalpine, VERBUND a Siemens, má za cieľ produkciu zeleného vodíka s využitím obnoviteľnej elektrickej energie. Realizuje sa prostredníctvom 6 MW PEM elektrolýzera, ktorý je umiestnený v oceliarni Voestalpine v Linzi [22].                                    |
| <b>H<sub>2</sub> Green Steel</b> | Švédsko                     | Táto iniciatíva má za cieľ vytvoriť zariadenie na výrobu zeleného vodíka, ktorý bude slúžiť ako náhrada zemného plynu pri výrobe surového železa a umožní úplnú elektrifikáciu procesu. Jediným vedľajším produktom tejto prevádzky bude vodná para. Začiatok výroby je plánovaný na rok 2024 [22, 23]. |
| <b>Carbon2Chem</b>               | Nemecko                     | Tento projekt sa zameriava na premenu vedľajších plynov z oceliarskeho priemyslu na chemikálie, ako sú amoniak, metanol a polyméry, a zároveň na recykláciu CO <sub>2</sub> vznikajúceho pri výrobe ocele. [23]                                                                                         |
| <b>SALCOS</b>                    | Nemecko                     | Cieľom projektu je vyrábať zelený vodík pomocou veternej energie elektrolýzou vody, pri ktorej vzniká vodík a kyslík určený na využitie pri výrobe železa [23].                                                                                                                                         |
| <b>GrInHy 2.0</b>                | Nemecko                     | Projekt sa zameriava na výrobu zeleného vodíka vysokoteplotnou elektrolýzou vody s využitím elektriny výlučne z obnoviteľných zdrojov. Zároveň využíva odpadové teplo z oceliarskeho priemyslu na tvorbu vodnej pary [22].                                                                              |
| <b>HYBRIT</b>                    | Švédsko                     | Technológia HYBRIT si kladie za cieľ nahradiť koksovateľné uhlie pri výrobe železa a ocele                                                                                                                                                                                                              |

|                                                   |                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                   |                                                                                               | bezemisnou elektrickou energiou a vodíkom, pričom sa usiluje vyvinúť prvú technológiu výroby ocele na svete úplne bez fosílnych palív [24].                                                                                                                                                              |
| <b>ULCOWIN, ULCOLYSIS</b>                         | Projekt EÚ ULCOS, na ktorom sa zúčastnilo mnoho európskych výrobcov ocele                     | Projekt ULCOS sa zameriava na elektrolýzu železnej rudy s nulovými emisiami uhlíka [22].                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>HELIOS</b>                                     | Holandsko, Fínsko, Rakúsko, Belgicko                                                          | Cieľom projektu je vyškoliť 10 doktorandov v oblasti výroby zelenej ocele s využitím vodíka. Spája výskum, stáže a mentorstvo od popredných firiem, univerzít ako KU Leuven a TU Delft, a výskumných centier ako K1-MET [25].                                                                            |
| <b>H<sub>2</sub>STEEL</b>                         | Taliansko, Holandsko, Španielsko, Francúzsko                                                  | Projekt H2STEEL, financovaný EÚ, si kladie za cieľ premeniť organický odpad a biometán na zelený vodík, uhlík a ďalšie dôležité materiály pomocou novej techniky katalytickej pyrolýzy v novom type reaktora. Tento prístup umožňuje nákladovo efektívnu výrobu [26].                                    |
| <b>HyInHeat</b>                                   | Španielsko, Taliansko, Fínsko, Belgicko, Nórsko, Švédsko, Nemecko, Grécko, Rakúsko, Holandsko | Projekt HyInHeat, financovaný EÚ, sa zameriava na využitie vodíka na vysokoteplotné ohrevné procesy v hliníkárskom a oceliarskom priemysle. Sústreďuje sa na prepracovanie technologických postupov a využívanie simulácií s cieľom zvýšiť energetickú efektívnosť a minimalizovať spotrebu vodíka [27]. |
| <b>Hybrid hydrogen-based reduction of Fe ores</b> | Nemecko                                                                                       | Projekt kombinuje technológie priamej redukcie vodíkom (H-DR) a redukcie vodíkovou plazmou (HPR) na efektívne zníženie a premenu železnej rudy, s cieľom zlepšiť využitie energie a vodíka [28].                                                                                                         |
| <b>Hydrogen plasma-based reduction of Fe ores</b> | Nemecko                                                                                       | Projekt sa zameriava na výskum využitia vodíkovej plazmy (HPR) [29].                                                                                                                                                                                                                                     |
| <b>HARARE</b>                                     | Nórsko, Grécko, Nemecko, Belgicko, Švédsko                                                    | Projekt HARARE sa venuje využitiu vodíka na získavanie kovov a minerálov z metalurgického odpadu, s cieľom predstaviť udržateľné a bezemisné technológie výroby kovov a zhodnocovania materiálov [30].                                                                                                   |
| <b>DRI expansion Project</b>                      | Čína                                                                                          | Projekt Baosteel Zhanjiang Iron & Steel sa zameriava na výrobu H-DRI s ročnou kapacitou 1 milión ton [31].                                                                                                                                                                                               |

V metalurgickom priemysle sa vodík využíva aj ako súčasť ochranných atmosfér a zabráneniu vzniku oxidácie spracovávaného materiálu. Pri tepelnom spracovaní uhlíkatých ocelí sa vodík využíva aj k ich oduhličeniu. Pre tento účel je používaná ochranná atmosféra zložená zo zmesi vodíka a dusíka, s obsahom vodíka od 3 % do 30 %, v závislosti na typu pece, požiadavkách na kvalitu povrchu a stupeň oduhličenia [18]. Zisťovanie tesností zvarov potrubí, zásobníkov, nádrží, tlakových

nádob ako aj komponentov v automobilovom priemysle a mnohých iných odvetviach priemyslu je často využívaná metodika nedeštruktívneho skúšania – skúšanie netesností. Pri analýze fyzikálnych vlastností plynov, relevantných pre skúšanie netesností, sa zistilo, že v mnohých aplikáciách je vodík najvhodnejší zo všetkých bežne používaných detekčných plynov [18].

Vo svete sa primárna surová oceľ vyrába zo železnej rudy pomocou dvoch odlišných procesov. Pri prvom procese (BF-BOF) sa využíva koks vyrobený z uhlia na tavenie a redukciu železnej rudy vo vysokej peci (BF), pričom vzniká surové železo a veľké množstvo  $\text{CO}_2$ . Ďalej sa horúce surové železo spracováva v kyslíkovom konvertore (BOF), kde sa vháňa kyslík pri vysokej teplote, z dôvodu zníženia obsahu uhlíka (ako nečistoty) v surovom železe, čím vzniká oceľ s nízkym podielom uhlíka a ďalší  $\text{CO}_2$ . Iný proces (DRI-EAF) redukuje železnú rudu priamo (DRI) v tuhej forme s použitím syntézneho plynu ( $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ ) alebo čistého vodíka ako redukčného činidla (primárny proces), **Obr. 15** [32]. Syntézny plyn sa vyrába reformovaním zemného plynu alebo splyňovaním uhlia. Výsledkom primárneho procesu je tuhé „hubovité železo“, ktoré sa následne taví v elektrickej oblúčovej peci (EAF) spolu s recyklovaným oceľovým šrotom (sekundárny proces).

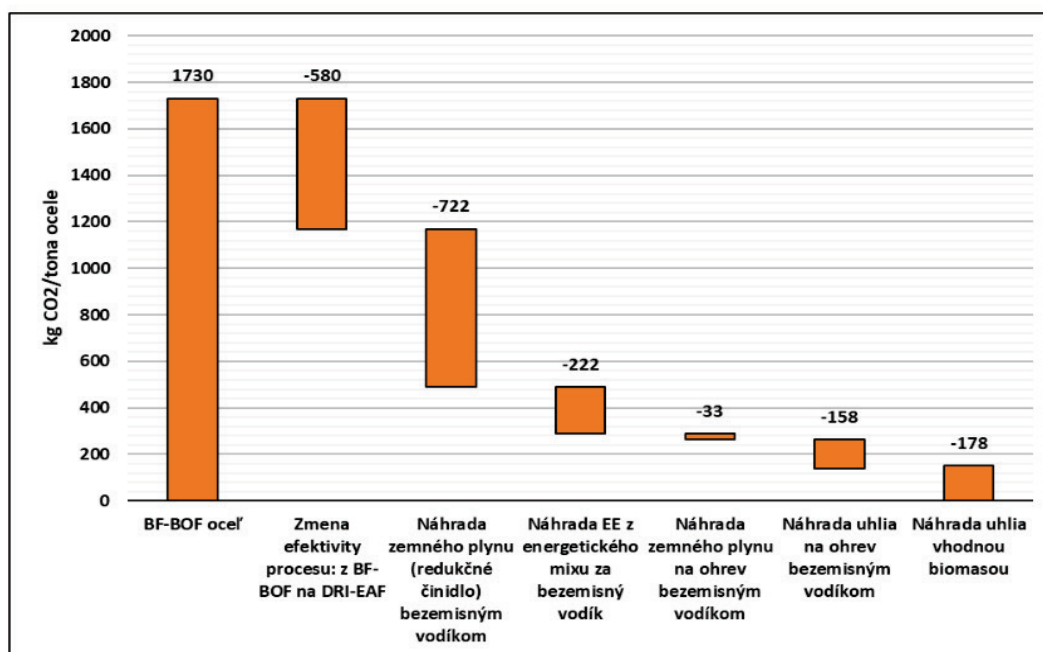


Obr. 15 Výroba DRI pomocou redukčného činidla vodíka [32]

Redukcia železnej rudy vodíkom je endotermická, zatiaľ čo redukcia pomocou  $\text{CO}$  (produkovaného čiastočnou oxidáciou koksovateľného uhlia) je exotermická. To znamená, že ak sa ako redukčné činidlo použije vodík (v procese DRI-EAF), musí sa teplo kontinuálne dodávať z externého zdroja počas procesu redukcie rudy. Výhodou DRI je tuhá forma konečného produktu (kovové železo), čo umožňuje jednoduchšie

riadenie procesu. Ďalšou výhodou DRI je možnosť nahradiť vodík zemným plynom, čo umožňuje používať rôzne pomery týchto surovín podľa ich dostupnosti – táto možnosť by mala zvýšiť celkovú flexibilitu výrobného procesu a čiastočne pokryť nedostatky spojené s kolísavou dostupnosťou obnoviteľnej energie.

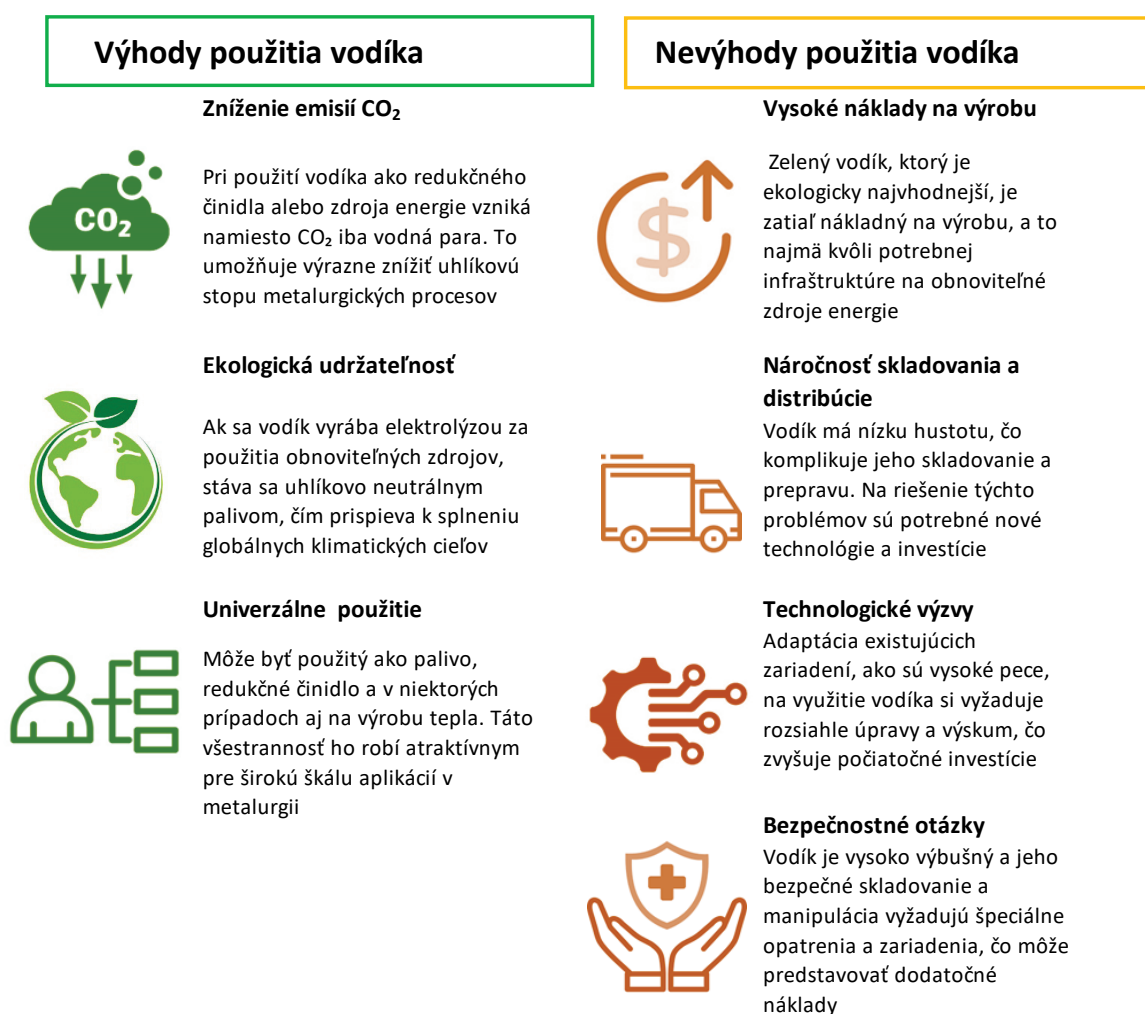
**Porovnanie nákladov BF-BOF a DRI-EAF:** Report World Energy Council uvádza, že náklady na výrobu 1 t surovej ocele pomocou metódy BF-BOF zostanú v období v rokoch 2025 – 2030 relatívne stabilné [19]. OPEX pre proces založený na DRI-EAF využívajúci vodík sa odhaduje asi o 80 % vyšší v porovnaní s BF-BOF; v prípade DRI-EAF využívajúci zemný plyn bude asi o 30 % vyšší v porovnaní s BF-BOF. Náklady na výrobu surovej ocele prostredníctvom DRI pravdepodobne klesnú, pričom miera poklesu závisí hlavne od rýchlosti znižovania CAPEX nákladov a v menšej miere od ceny EE. Predpokladá sa, že cena EE, ktorá je potrebná na výrobu zeleného vodíka a na napájanie EAF, sa zníži na 30 EUR/MWh [19]. Súčasná úroveň kapitálových nákladov potrebných na zriadenie DRI-EAF procesu, elektrolyzéra a zariadenia na skladovanie vodíka sa odhaduje na 1000 EUR/t surovej ocele, čo predstavuje 80 % celkových výrobných nákladov. Odhaduje sa, že celkové náklady na výrobu tony surovej ocele sa znížia na približne 800 EUR do roku 2030. Najvyššie zníženie nákladov sa očakáva v prípade elektrolyzéro, u ktorých sa v budúcnosti predpokladá výrazné zvýšenie kapacity a automatizácia výrobného procesu. Dôležitým činiteľom celkových výrobných nákladov v procese DRI - EAF je aj spracovanie/využitie ocelového šrotu. Vyššie podiely šrotu sa zvyčajne premietajú do nižších nákladov, avšak znižujú kvalitu ocele, čo znamená, že je potrebné vytvoriť kompromis medzi kvalitou vyrobenej ocele a optimalizáciou nákladov. Na nasledujúcich obrázkoch sú znázornené rôzne alternatívy redukcie emisií pri výrobe ocele v závislosti od zmeny vstupných surovín (okrem železnej rudy) a paliva vychádzajúc z emisií produkovaných prostredníctvom BF-BOF procesu (**Obr. 16**) [19].



Obr. 16 Alternatívy redukcie emisií v závislosti od zmeny vstupnej suroviny a paliva [19]

**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.



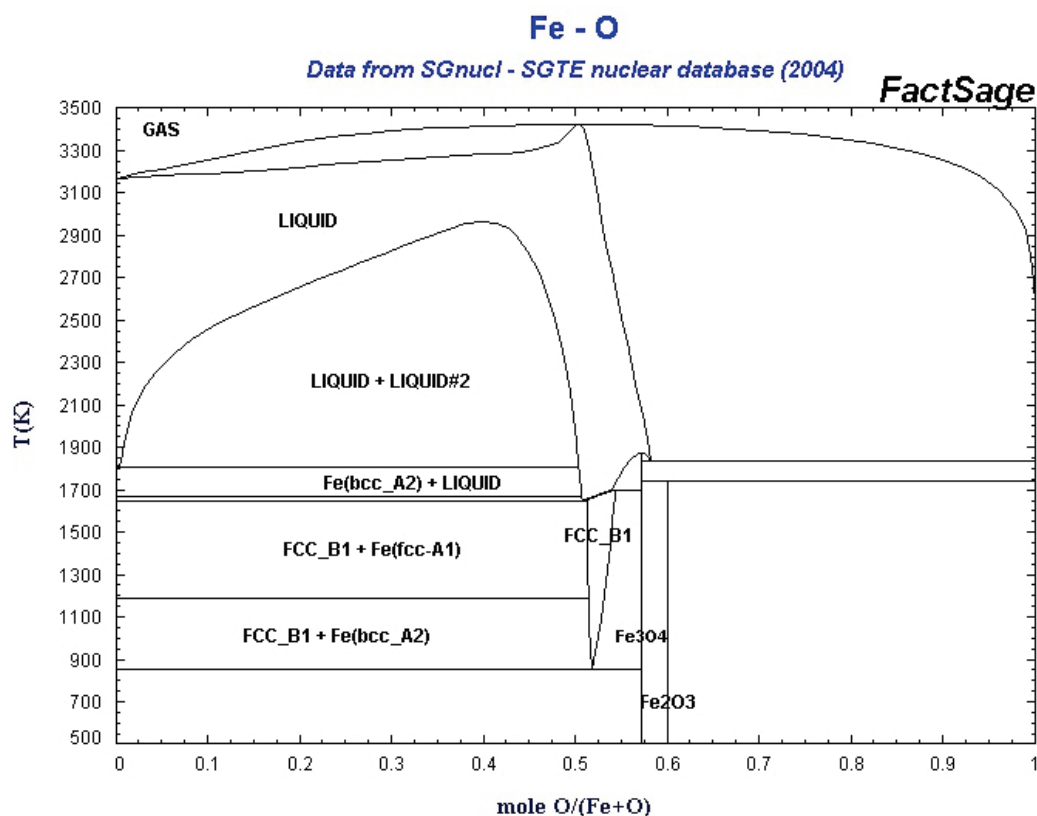
Obr. 17 Výhody a nevýhody použitia vodíka

## 7. Základy redukcie oxidov železa a mangánu vodíkom

### 7.1. Redukcia oxidov železa vodíkom

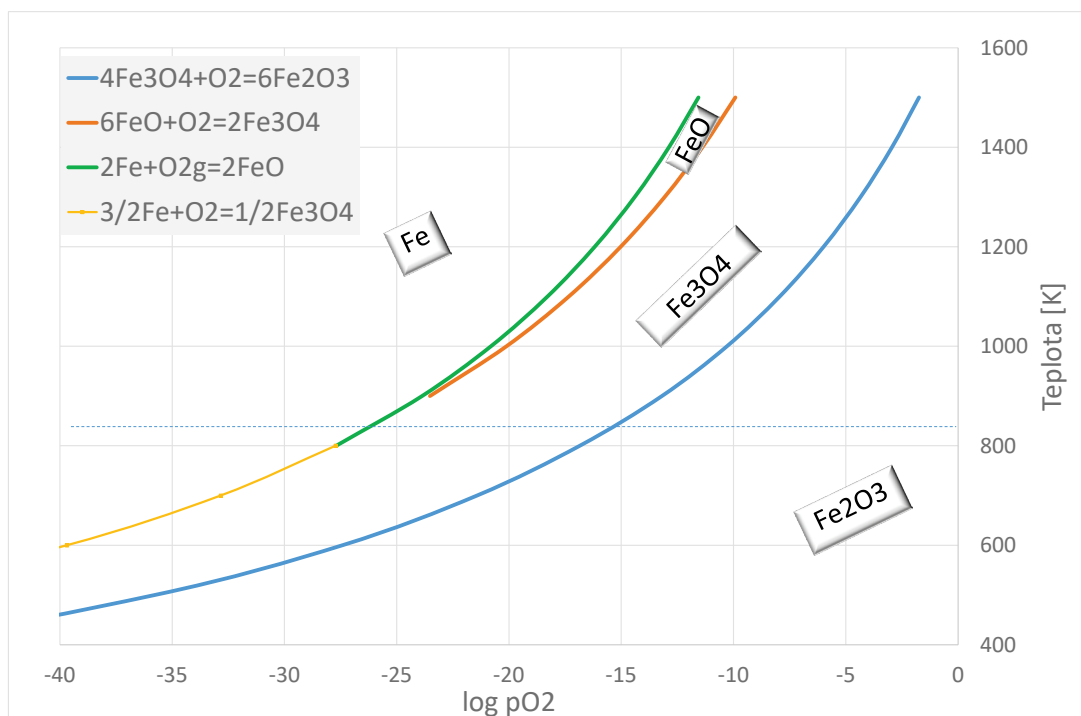
Redukcia oxidov železa je všeobecnou cestou k získaniu kovovej fázy pre jej ďalšie spracovanie [33]. Súčasné požiadavky na produkciu ocele sú zabezpečované predovšetkým vysokopecnou výrobou surového železa a jeho následným spracovaním skujňovacím konvertorovým procesom. Výroba vysokopecného surového 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 polymorfný 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).



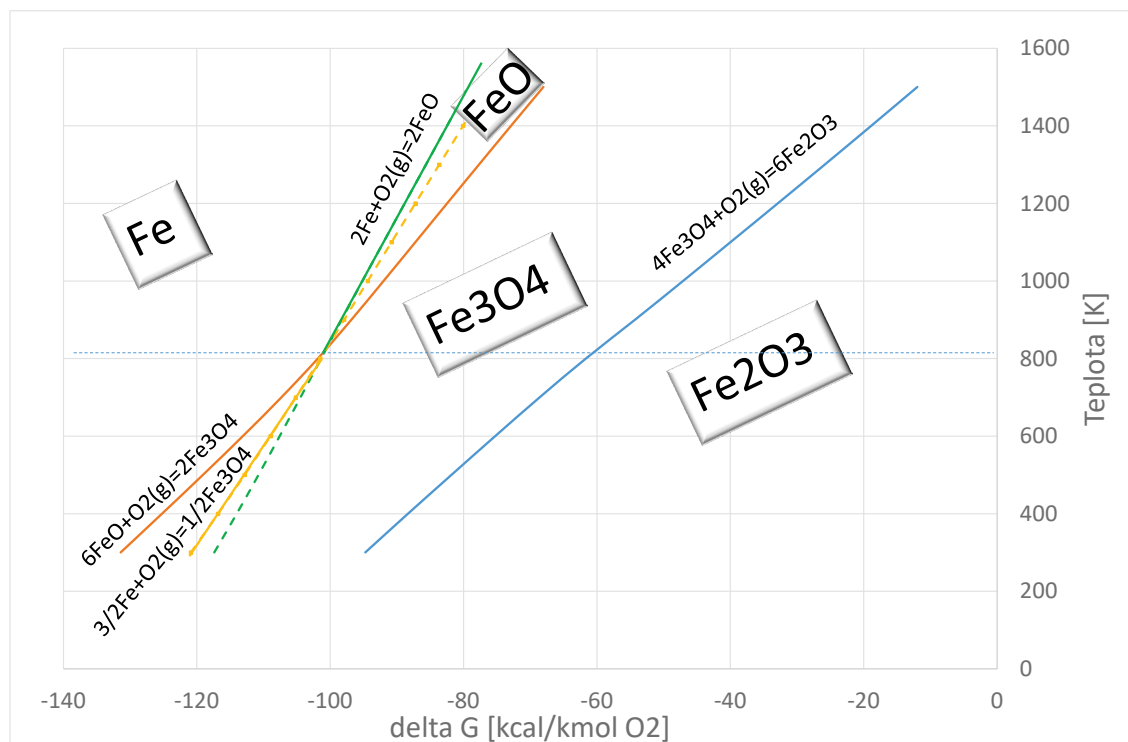
Obr. 18 Fázový diagram Fe-O [34]

V oblasti 1401°C (1674K) až 1536°C (1809K) je oblasť stability delta železa s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou. Jednotlivé modifikačné premeny železa sú spojené s objemovými zmenami. Pri zahrievaní a prechode alfa železa na gama železo dochádza k tesnejšiemu usporiadaniu atómov a znižovaniu merného objemu. Naopak pri prechode gama Fe na delta Fe dochádza k zväčšovaniu objemu pri mriežkovej zmene parametrov usporiadania atómov. Čo sa týka redukčných procesov pri fázovom diagrame Fe-O vidíme napríklad oblasť existencie alfa Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri 30.06% O<sub>2</sub> (resp. 69.94% Fe) so zachovaním svojej stechiometrie až do teploty 1457°C (1730K), kedy disociuje na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a kyslík. Pri obsahu kyslíka 27.64% v binárnom diagrame Fe-O je tento obsah zodpovedajúci magnetitu. Pri zahrievaní magnetitu dochádza k rozpúšťaniu kyslíka v magnetite a pri 1597°C (1870K) k prechodu magnetitu do stavu likvidus. Oblasť wüstitu je vymedzená dvoma čiarami. Pravá vymedzuje existenciu wüstitu s maximálnym obsahom kyslíka a ľavá naopak minimálny obsah kyslíka vo wüstite. Wüstit môžeme považovať za tuhý roztok magnetitu v FeO o rôznych koncentráciach. Ľavá oblasť wüstitu je takmer nezávislá od teploty (zvislý charakter čiar). Oblasť wüstitu je jednoznačne vymedzená aj spodnou čiarou pri teplote 570°C (843K) pod ktorou nemôže wüstit existovať ani v roztoku. Horná čiara tavenia wüstitu nevykazuje izotermický priebeh a je závislá taktiež na obsahu kyslíka. Vidíme tam interval tavenia v rozmedzí 1371°C až 1424°C ktorý je priamo závislý od obsahu kyslíka. Prechod premeny Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na alfa Fe vyjadruje diagram disociačného napätia a teploty sústavy Fe-O (**Obr. 19**), ako aj diagram teplotnej závislosti afinity železa ku kyslíku (**Obr. 20**), ktoré bol zostrojené na základe termodynamických údajov z programu HSC Chemistry [35].



Obr. 19 Teplotná závislosť disociačného napätia oxidov železa





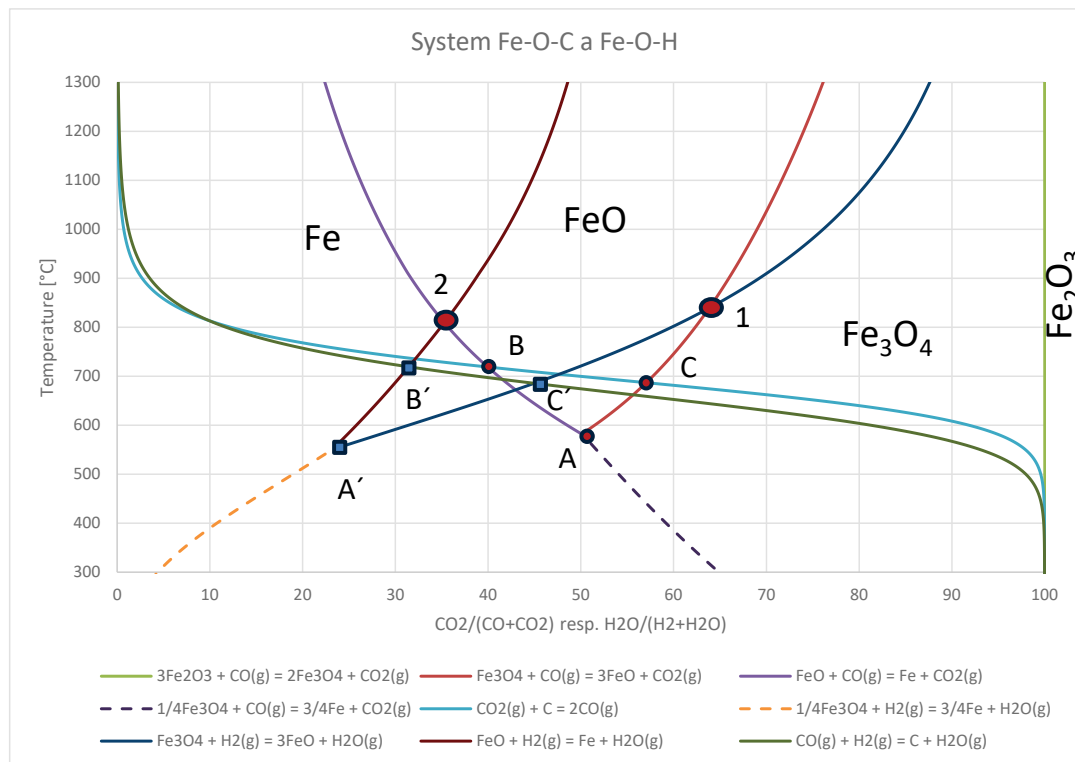
Obr. 20 Teplotná závislosť chemickej afinity kyslíka k železu

Základné chemické reakcie redukcie oxidov železa vodíkom sú dobre známe, pričom existuje množstvo poznatkov a prác zaoberajúcich sa mechanizmom, termodynamikou a kinetikou týchto reakcií (detailnejšie v kapitole 8. Prehľad výskumov zo sveta, zameraných na redukciu oxidov Fe a Mn vodíkom). Na druhej strane reálne využívanie vodíka v existujúcich výrobných agregátoch predstavuje výzvy pre zvládnutie otázok súvisiacich s bezpečným prevádzkovaním, možnosťami upgradu technológií, ako aj zavádzaním nových postupov. Dôležitú úlohu pre proces zohrávajú termodynamické a kinetické faktory pre priebeh chemických reakcií, ako sú teplota, tlak, koncentrácia, fyzikálne a metalurgické vlastnosti materiálov, ako aj vzájomné interferencie spôsobené prítomnosťou prímiesí [36–39].

### Termodynamická rovnováha pre redukciu oxidov železa pomocou $H_2$ a $CO$

Pre štúdium podmienok redukcie sa vychádza zo základných predpokladov systému Fe-O-H v podmienkach  $H_2$ - $H_2O$  respektíve Fe-O-C v podmienkach plynných fáz  $CO$ + $CO_2$ . Za týmto účelom bol na základe programu HSC Chemistry zostrojený tzv. Baur-Glessnerov diagram (Obr. 21). pre porovnanie karbotermickej a vodíkovej redukcie oxidov železa.



Obr. 21 Baur-Glessnerov diagram s Boudouardovou reakciou (BR) a reakciou CO a H<sub>2</sub>

Z BG diagramu rovnovážneho zloženia systému Fe-O-C a Fe-O-H sú viditeľné oblasti stability jednotlivých fáz pre dané podmienky atmosféry a teplotný rozsah. V bodoch A, A' (trojné body) koexistujú v rovnováhe fázy magnetitu, wüstitu a kovového železa pre jednotlivé systémy. Body B a C resp. B' a C' predstavujú teoretické počiatky priamej redukcie wüstitu a magnetitu v dôsledku Boudouardovej reakcie (BR) respektíve vodíka. Pre redukciiu vodíkom platí hraničná čiara rovnováhy reakcie CO+H<sub>2</sub> za vzniku CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Čiarkované oblasti systémov naznačujú rovnováhy prechodu magnetitu priamo na železo. V týchto teplotných intervaloch (cca pod 570°C) je wüstit nestabilný a rozpadá sa na magnetit a železo. V diagrame FeO predstavuje Fe<sub>x</sub>O (wüstit), pričom x sa pohybuje od 0,87 do 0,95. Vidíme, že pre prechod magnetitu na kovové železo v oblasti pod 570°C je pre redukciiu vodíkom potrebná atmosféra 80-100% H<sub>2</sub> a 0-20% H<sub>2</sub>O. Termodynamické výpočty a daný graf ukazujú, že CO má vyššiu redukčnú schopnosť ako vodík pri nižších teplotách a naopak v oblasti vyšších teplôt je redukcia vodíkom stabilnejšia. Priesečníky oboch systémov (body 1 a 2) predstavujú oblasti s rovnakým redukčným potenciálom CO a H<sub>2</sub>. Je potrebné podotknúť, že kinetika pochodov redukcie je úmerná výške teploty, a preto tieto nízko teplotné redukcie prebiehajú oveľa dlhšie. Z kinetického hľadiska je vodík vďaka svojej veľkosti a vysokej difúznej schopnosti rýchlejšim redukčným činidlom v porovnaní s CO pri teplotách nad 850°C.

Komplexná miera využitia zmesi plynov H<sub>2</sub> a CO na redukciiu oxidov železa bude teda zahŕňať súčet miery využitia jednotlivých plynov s ich podielom v zmesi. Matematicky tento vzťah môžeme zapísať:

$$n_{zmes} = X_{H_2} \cdot n_{H_2} + X_{CO} \cdot n_{CO} \quad (11)$$

Pričom:

$X_{H_2}$  a  $X_{CO}$  sú podiely plynov  $H_2$  a  $CO$  v plynnej zmesi,

$n_{H_2}$  a  $n_{CO}$  sú miery využitia  $H_2$  resp.  $CO$

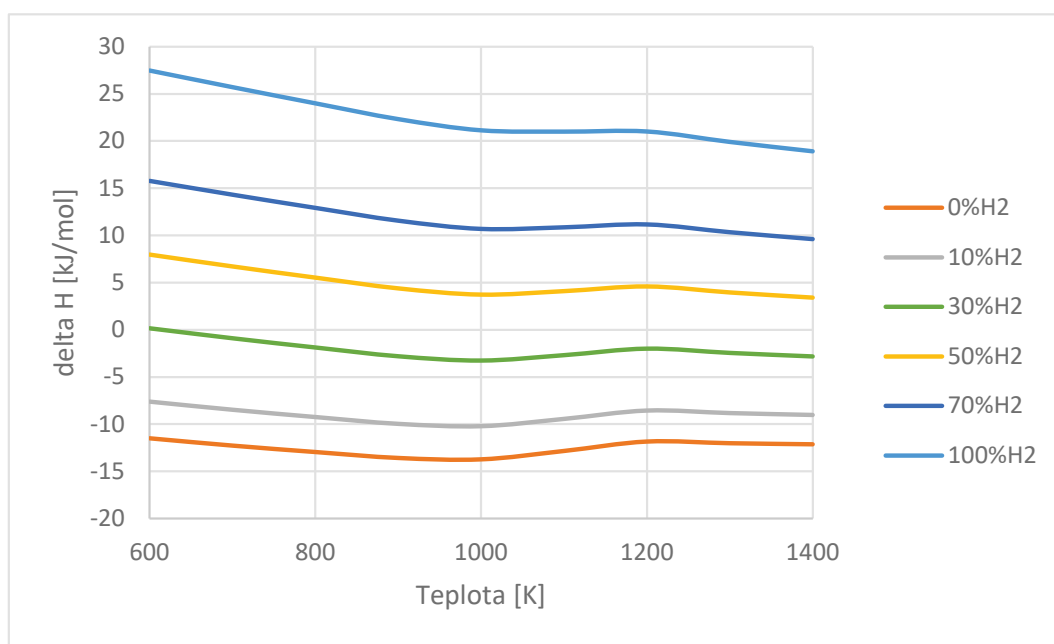
Teoretická komplexná miera využitia plynov s majoritou obsahu vodíka sa neustále zvyšuje so zvyšujúcou sa reakčnou teplotou. Naopak ak redukčná zmes sa viac blíži k  $CO$  jej teoretická miera využitia principiálne klesá so zvyšujúcou sa teplotou.

Zmena tepla redukčnej reakcie oxidu železa zmesou plynov  $H_2/CO$  môže byť vyjadrená ako sumár reakčných tepiel s jednotlivými redukovadlami v pomerovom množstve ich zastúpenia v zmesi a zohľadnením miery využitia týchto plynov. Matematicky zápis by mohol byť nasledujúci:

$$Q = X_{H_2} \cdot n_{vstup} \cdot n_{H_2} \cdot \Delta H_{H_2} + X_{CO} \cdot n_{vstup} \cdot n_{CO} \cdot \Delta H_{CO} \quad (12)$$

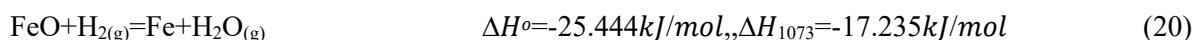
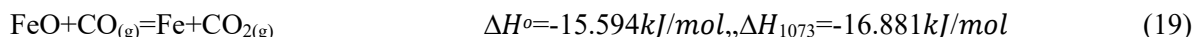
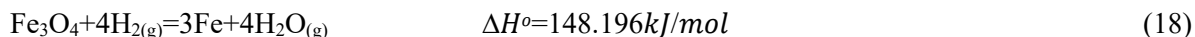
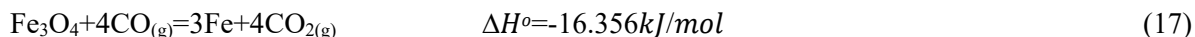
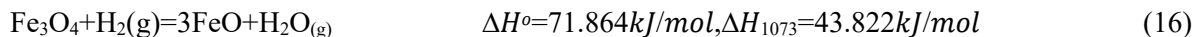
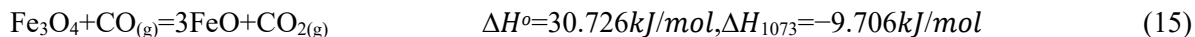
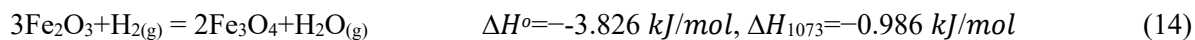
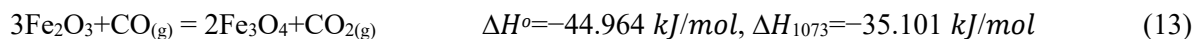
Kde:  $n_{vstup}$  je teoretické vstupné množstvo plynnej zmesi  $H_2-CO$

Pri jednoduchom namodelovaní reakcie hematitu na jeden mól redukčného plynu resp. plynnej zmesi v HSC chemistry sú výsledné zmiešavacie teplá pre rôzne pomery  $H_2$  k  $CO$  s rôznym výsledným tepelným efektom pri danej teplote (**Obr. 22**). Z grafu môžeme vidieť, že pri zložení 100, 70 a 50%  $H_2$  v redukčnom plyne sú reakcie endotermické. Redukčné reakcie pri nízkych obsahoch vodíka (do 30%  $H_2$ ) majú charakter exotermický. Vypočítané hodnoty zmesnej reakcie sú vzťahované na 1mól redukovadla (resp. redukčnej zmesi). Uvedené tepelné efekty sú podporené aj výsledkami štúdií, kde sa uvádza taktiež horná hranica 50%  $H_2$  v redukčnej zmesi ako obsah postačujúci na priebeh redukcie bez nárokov na externý zdroj tepla [40–41].



Obr. 22 Reakčné teplo redukcie hematitu pri rôznych pomeroch redukčnej zmesi  $H_2/CO$

V rámci redukčných reakcií pomocou CO a H<sub>2</sub> uvažujeme tieto:



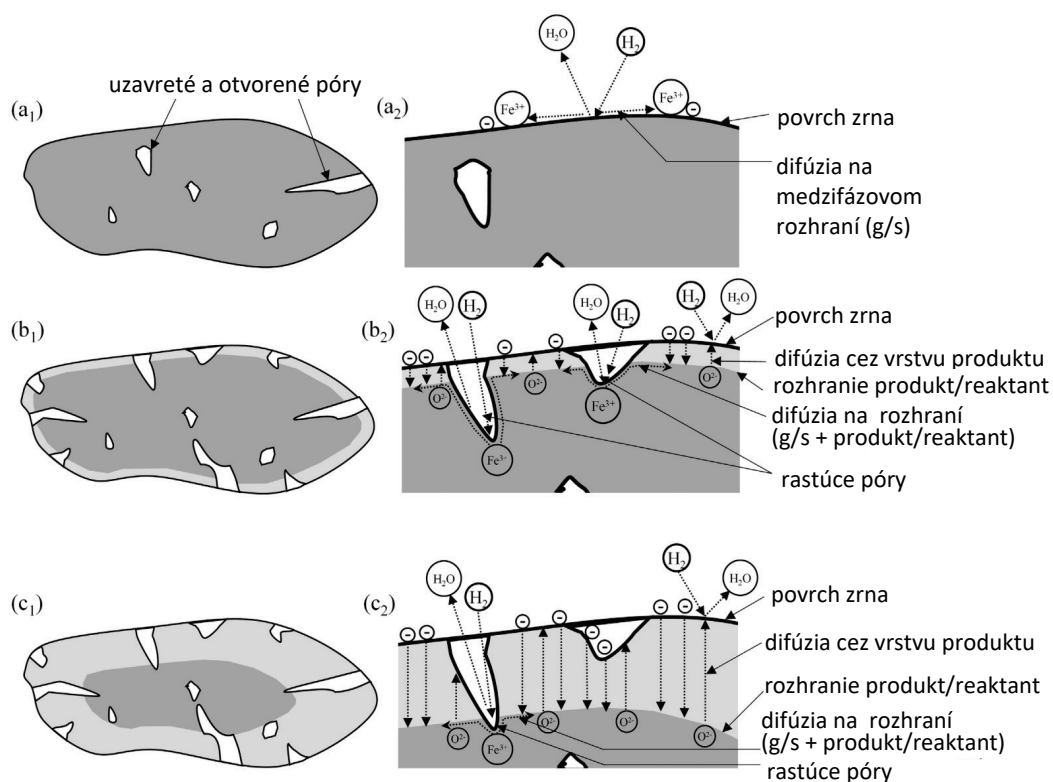
Redukcia hematitu (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na železo (Fe) vodíkom prebieha v niekoľkých po sebe idúcich krokoch, pričom každý z nich nastáva pri odlišných teplotách a buď spotrebovávajú, alebo uvoľňujú energiu. Najprv prebieha reakcia hematitu na magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a následne pri teplotách nad 570 °C prebieha jeho redukcia na wüstit (FeO). Pri teplotách pod 570 °C sa magnetit priamo redukuje na železo, pretože wüstit je za týchto podmienok nestabilný. Detailné porozumenie týmto reakciám je kľúčové pre optimalizáciu redukčných podmienok v metalurgických procesoch, ktoré využívajú vodík na výrobu železa.

Redukcia hematitu na magnetit pomocou CO alebo H<sub>2</sub> prebieha pomerne ľahko a v podmienkach vysokej pece (resp. vzhľadom na charakter prúdenia plynnej fázy) je nevratná. Reakcie **(13)** a **(14)** majú slabo exotermický charakter pričom pri redukcii pomocou CO vzniká vyšší exoeфекt.

V prípade redukcie magnetitu je známe, že pod 570°C prechádza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> priamo na Fe. Reakčný efekt redukcie oxidom uhoľnatým a vodíkom je tu opačný. Pri redukcii pomocou CO sa vytvára teplo, ale redukcia vodíkom naopak vyžaduje spotrebu pomerne veľkého tepla (porovnaj reakcie **(17)** a **(18)**). Pri teplotách nad 570°C je magnetit redukovaný na wüstit a tepelný efekt redukcie pri oboch redukovadlách je endotermický pričom pri 800°C vykazuje redukcia vodíkom zhruba 4.5 krát vyššiu spotrebu tepla. Ďalší prechod wüstitu na železo pomocou CO je sprevádzaný tvorbou tepla a naopak pri redukcii vodíkom je potrebné počítať so spotrebou tepla. Celkovo si teda redukcia vodíkom vyžaduje teplo na redukciiu.

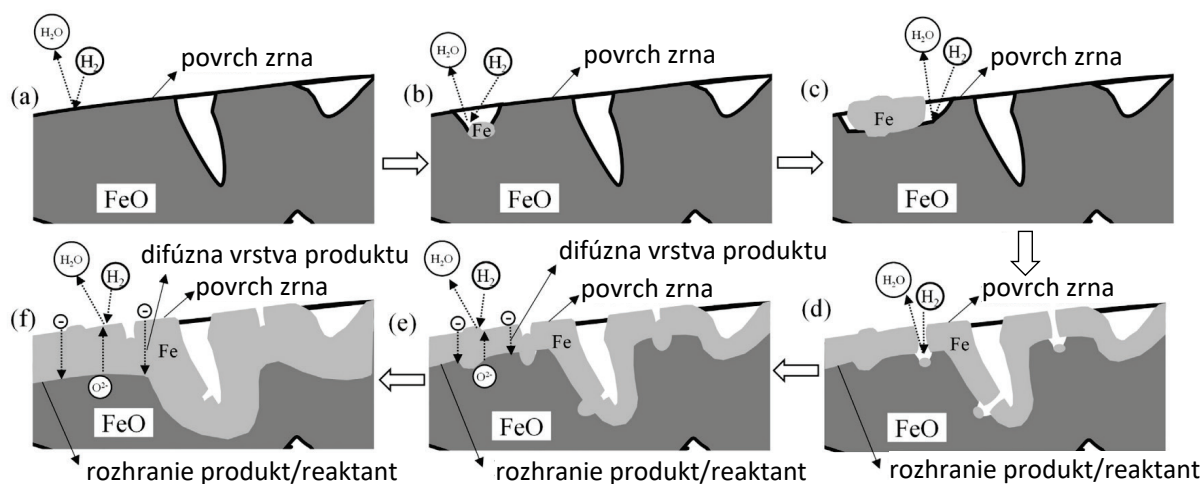
Redukčné reakcie sú heterogénne reakcie prebiehajúce na rozhraní medzi plynom a pevnou látkou a medzi pevnými látkami. Okrem chemických procesov (adsorpcia, reakcia, desorpcia) sú zapojené aj fyzikálne transportné procesy. Plyný reaktant sa teda musí dostať na miesto reakcie a plyný produkt sa musí dostať preč (evakuovať), vo všeobecnosti difúziou v plynnej fáze. Okrem tohto mechanizmu môže dôjsť aj k difúzii látok v tuhej fáze. To znamená, že kinetika redukcie bude úplne iná, ak sa redukujú husté zrná čistého oxidu, malá vrstva prášku toho istého oxidu, kus rudy alebo dokonca peleta.

Laboratórny výskum jemnozrnej hematitovej rudy v podmienkach redukčnej atmosféry detailne popisuje proces redukcie z pohľadu mechanizmu a kinetiky [42]. Vstupná ruda o veľkosti častíc v troch intervaloch 53–63, 75–90, 90–110  $\mu\text{m}$  bola podrobená redukcii v zmesi 40%  $\text{H}_2$  s 60%  $\text{N}_2$  pri teplotách 1450–1550 K v priebehu krátkych časov 0.3–1.8 sekúnd. Transformácia z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na Fe bola potvrdená v troch krokoch ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ). **Obr. 23** schematicky znázorňuje prvé dva kroky mechanizmu redukcie častice  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rudy vodíkom, pričom transformácie na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a následne na Fe sú si podobné. Prechádzajú fázami tvorby a rastu pórov, ktoré vznikajú v dôsledku odstraňovania atómov kyslíka redukčným plynom, ako aj v dôsledku odstraňovania iónov Fe a elektrónov difúziou v tuhom stave pozdĺž rozhrania plyn/tuhá fáza (**a2**). Paralelne s tým dochádza k difúzii iónov kyslíka cez vrstvu produktu v dôsledku koncentračného gradientu a ich reakcii s redukčným plynom (**b2**). Na rozhraní produkt/reaktant rastie vrstva produktu (iónov Fe) (**c2**). Rýchlosť rastu pórov je pritom pomalšia, ako rast produktov redukcie. Počiatočné zrno má prirodzene aj svoje primárne póry (otvorené aj uzavreté), ktoré sú naznačené na **Obr. 23** pod **a1**.



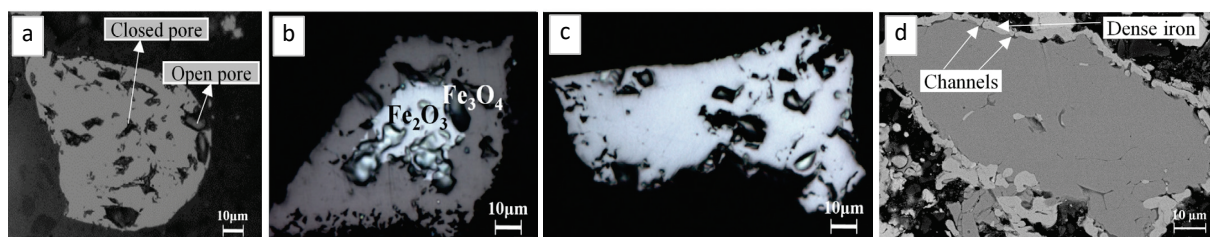
Obr. 23 Schéma prvých dvoch krokov redukcie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -FeO vodíkom [upravené podľa 42]

Prechod FeO na Fe resp. rast Fe (**Obr. 24**) je spojený s tvorbou pórov v dôsledku odstránenia  $\text{O}_2$  redukčným plynom a toto miesto je obsadené iónmi Fe [42]. Rast Fe fázy je samovoľný v dendritickom tvare. Počas tretej fázy prebieha iba difúzia  $\text{O}_2$  iónov cez vrstvu Fe ktorá je najpomalším dejom a je vlastne určujúcou rýchlosťou redukcie.



Obr. 24 Schéma tretieho kroku redukcie FeO na Fe vodíkom [upravené podľa 42]

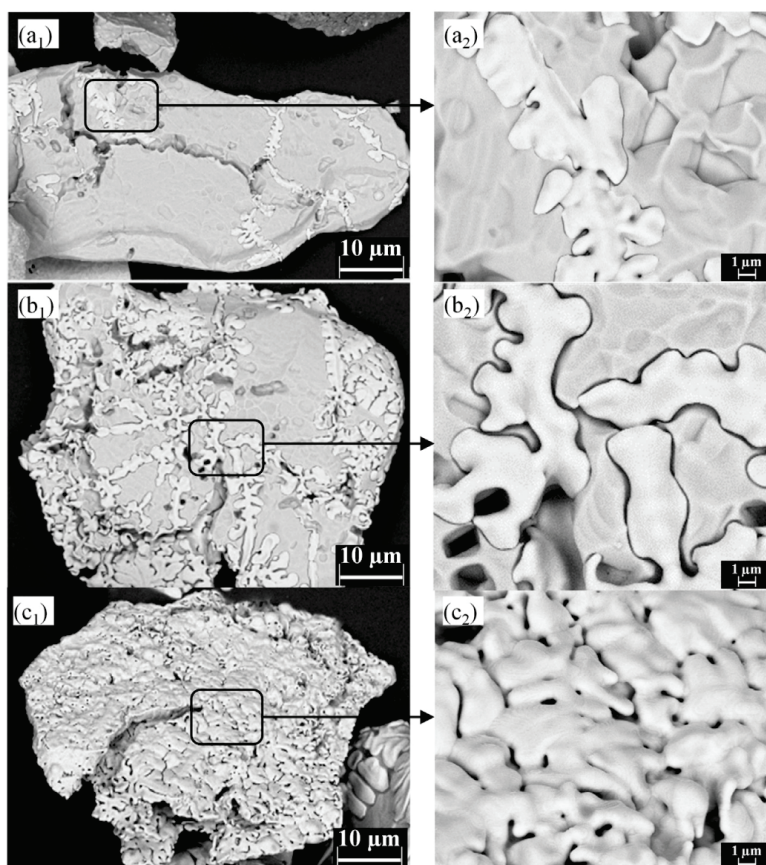
Reálne mikroskopické snímky pozorovaných vzoriek ukazujú jednotlivé oblasti na povrchu zŕn s vytvorenými nižšími oxidmi. Snímka **Obr. 25 a)** predstavuje pôvodné zrno s primárnymi pórmí, **b)** čiastočne redukovaný hematit, **c)** redukovaný hematit s FeO po obvodu zrna a **d)** okrajová vrstva Fe na wüstit.



Obr. 25 Mikrosnímky zŕn pred a počas redukcie vodíkom [42]

Experimenty s jemnozrnou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  rudou dovoľovali vyhodnotenie vzoriek skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) s rôznym stupňom redukcie. Získané snímky na **Obr. 26** jasne ukazujú na transformačné premeny FeO na Fe a vývoj morfológie redukovaných zŕn. Vidíme niekoľko prasklín, ako je znázornené na **Obr. 26 (a1)** a **(b1)**, ktoré sú výsledkom straty kyslíka a rekonštrukcie na atómovej úrovni počas transformácie z hematitu na magnetit alebo z magnetitu na wüstit [42]. Niektoré póry a praskliny boli pravdepodobne tie, ktoré už existovali v pôvodnej rudnej častici. Avšak v porovnaní s pórovitou časticou ju stále možno považovať za hustú časticu. Keď je wüstitová častica úplne obalená kovovým železom, zdá sa, že na povrchu častice sa vytvorilo viac mikropórov, ako je znázornené na **Obr. 26 (c1)** a **(c2)**.





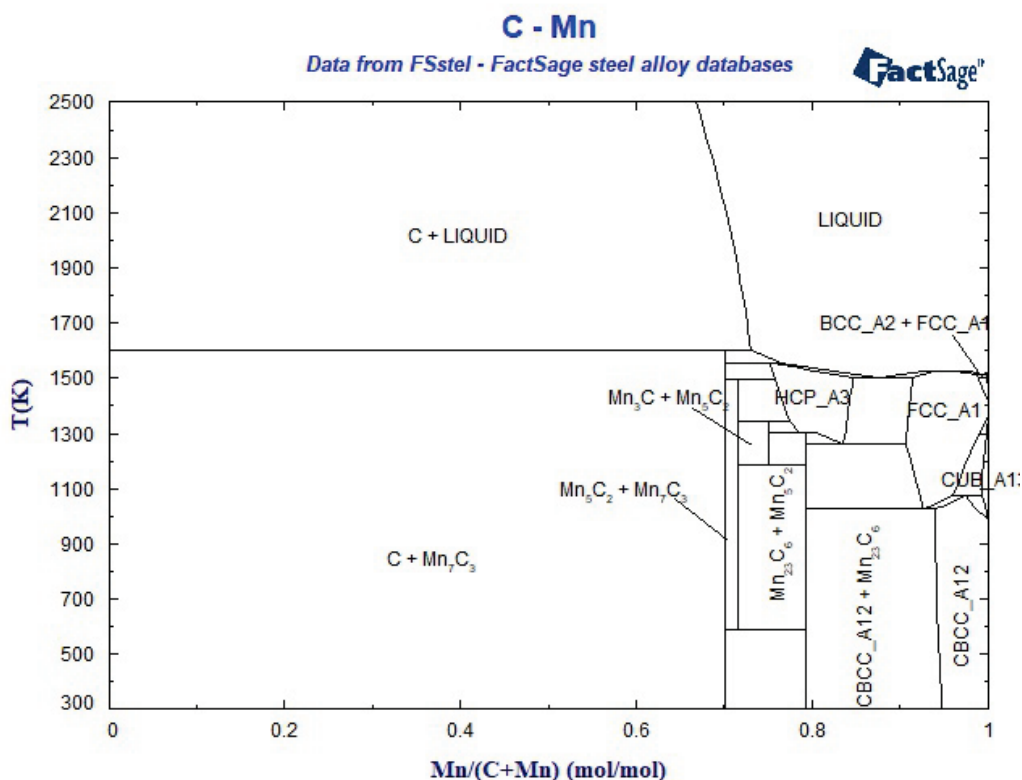
Obr. 26 Vývoj morfológie povrchu častice počas transformácie z FeO na Fe pri 1500 K a čase redukcie 1.16s (a1), 1.41 s(a2), 1.66 s (c) [42]

## 7.2. Redukcia oxidov mangánu vodíkom

Majoritná produkcia mangánu (cez 90%) je vo forme ferozliatin, ktoré sa využívajú na dezoxidáciu, legovanie a odsírenie ocele. Dopyt po ferozliatinách mangánu je preto v intenciách trendov výroby ocele a dlhodobo koreluje na úrovni 1% z celkovej produkcie ocele, pričom jeho produkcia je rozdelená do niekoľkých kategórií, a to silikomangán (SiMn), vysokouhlíkový feromangán (HC-FeMn), rafinovaný feromangán stredneuhlíkový (MC-FeMn) a nízkouhlíkový feromangán ([LC-FeMn]).

HC-FeMn sa vyrába karbotermickou redukciou Mn rúd majoritne v elektrických SAF peciach. Stredneuhlíkový MC-FeMn sa vyrába hlavne rafináciou mangánu kyslíkom, ktorý je vháňaný do roztaveného HC-FeMn na oxidáciu uhlíka na plynný CO. Mn ruda, alebo troska bohatá na MnO vychádzajúca z pecí pre vysokouhlíkový feromangán sa môže spracovať silikotermickou redukciou na výrobu nízkouhlíkového LC-FeMn. Výroba SiMn je podobná procesu výroby HC-FeMn v SAF kde vsádzkou sú kremeň a materiály obsahujúce Mn, ako napríklad troska HC-FeMn, Mn ruda alebo ich zmes. Elektrolytický kovový mangán (EMM) sa vyrába pyro-hydrometalurgickým procesom, kde najprv prebieha redukcia Mn rudy buď CO alebo H<sub>2</sub> na výrobu MnO a nasledujú hydrometalurgické postupy lúhovania a elektrolytického získavania kovu. Fázový diagram Mn-C (**Obr. 27**) ukazuje maximálnu rozpustnosť uhlíka v Mn( $\alpha$ )

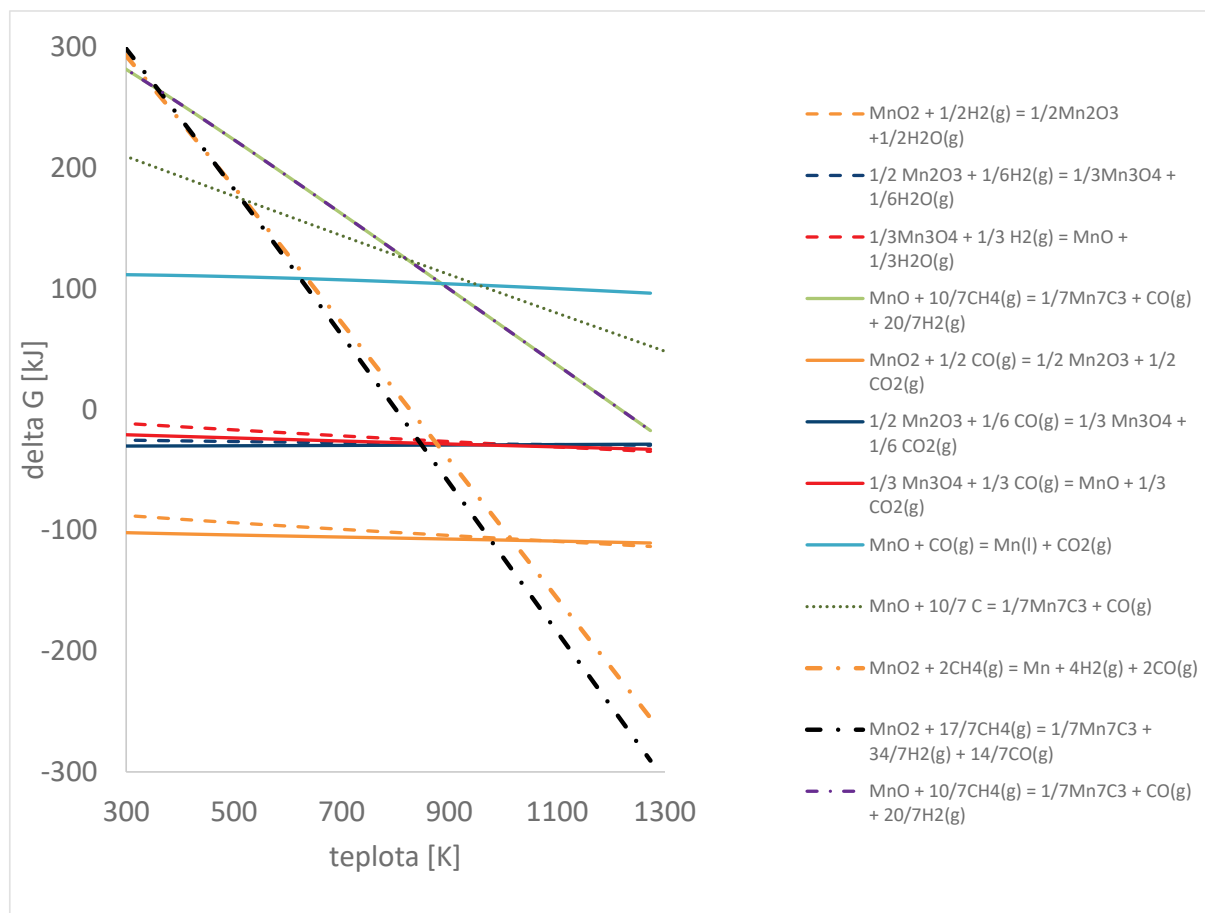
približne 1,5 hmot.% pri 770 °C, čo mierne klesá s poklesom teploty [34]. Pri ferozliatinách kde je prítomné železo je tento uhlík naviazaný vo forme  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Pri HC-FeMn je obsah uhlíka okolo 6,3%. V MC-FeMn a LC-FeMn sa pohybuje okolo 1% resp. 0.2% uhlíka.



Obr. 27 Binárny diagram C-Mn [34]

Napriek spomínanej karbotermickej výrobe uhlíkom je potrebné sa zaoberať vplyvom plynných redukovadiel, ako je CO a  $\text{H}_2$  na redukciu týchto rúd. Viaceré publikované práce rozoberajú túto problematiku pričom ide o kombinácie podmienok redukcie tuhým redukovadlom a plynmi.

Zo štúdií redukcie plynmi CO a  $\text{H}_2$  bez prítomnosti pevného zdroja uhlíka vyplýva, že redukcia týmito dvoma plynmi dosahuje maximum pri MnO [43-46]. Z **Obr. 28** je vidieť, že zatiaľ čo redukčné reakcie plynmi CO a  $\text{H}_2$  na MnO sú sprevádzané negatívnymi štandardnými Gibbsovými energiami, redukčné reakcie MnO sú sprevádzané kladnými štandardnými Gibbsovými energiami.

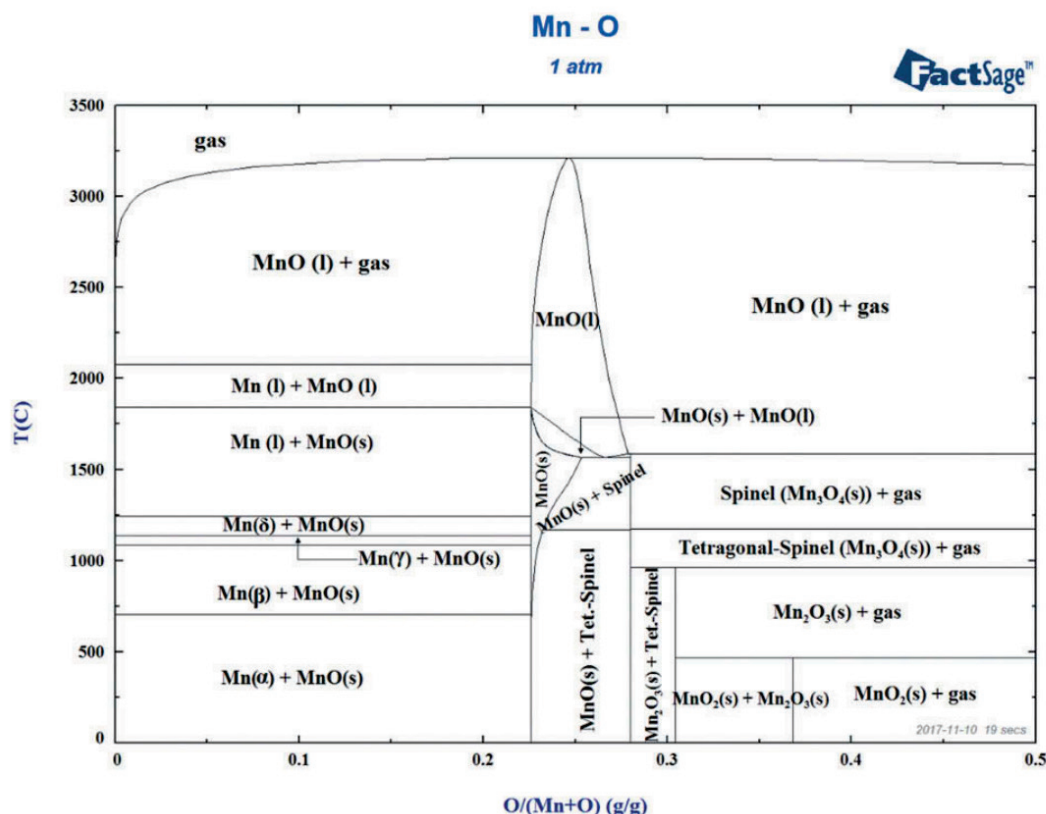
Obr. 28 Štandardná Gibbsová energia redukcie oxidov Mn pomocou CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>

V súvislosti s výrobou mangánu je potrebné si uvedomiť surovinové zdroje a formu výskytu mangánu. Mn má vysokú afinitu ku kyslíku a bol nájdený vo viac ako 300 mineráloch, pričom iba približne 1/10 z týchto minerálov je známych ako Mn minerály. Komerčné rudy používané na výrobu Mn obsahujú väčšinou kombináciu rôznych Mn minerálov, ako je napr. pyrolusit ( $\text{MnO}_2$ ), kryptomelán ( $(\text{K,Ba})\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ), braunit ( $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}\text{SiO}_{12}$ ), bixbyit ( $(\text{Mn,Fe})_2\text{O}_3$ ), hausmannit ( $\text{Mn}^{2+}(\text{Mn}^{3+},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ) a i. [47-48]. Uprednostňujú sa rudy s vyšším obsahom Mn a v prípade chudobnejších rúd sa vykonávajú rôzne úpravárenské postupy, ako napríklad, triedenie, lúhovanie, praženie, magnetická a gravitačná separácia a pod. Mineralogické zloženie rúd bude zohrávať taktiež dôležitý parameter vplyvu na termodynamiku a kinetiku redukčných reakcií. Reakcia redukcie oxidov Mn na MnO cez CO je síce exotermická ale je potrebné brať do úvahy aj ostatné hlušínové fázy vsádzky, ktoré majú vplyv na spotrebu energie v elektrickej peci. Železo sa môže nachádzať v Mn rudách buď vo forme hematitu, gethitu alebo ako  $(\text{MnFe})_2\text{O}_3$ . Zaujímavý je aj napríklad obsah  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , či prítomnosť uhličitánov (napr.  $\text{CaCO}_3$ ). Vo všeobecnosti nadmerné množstvo trosky pri výrobe feromangánov je spojené s nárastom elektrickej energie v SAF peci.

Stabilita oxidov mangánu je vyjadrená v nasledujúcom čiastočnom diagrame systému Mn-O (**Obr. 29**) [34]. Na obrázku sú zrejme rôzne oxidy Mn: pyrolusit ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$ ), hausmannit ( $(\text{Mn}^{3+})_2(\text{Mn}^{2+})\text{O}_4$ ), bixbyit ( $(\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_3$ ) a manganosit ( $\text{MnO}$ ). Ako

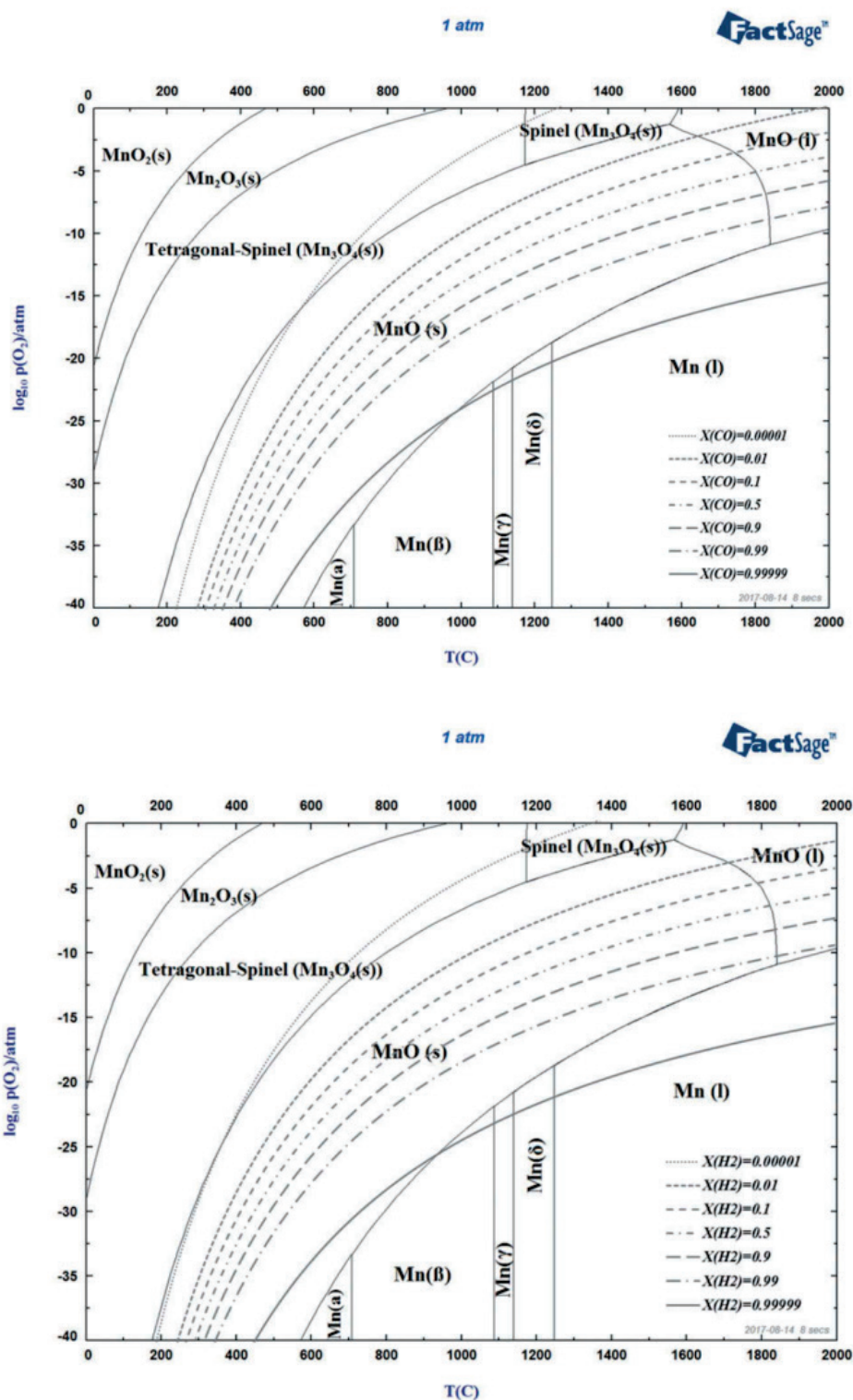


môžeme vidieť z binárneho diagramu rozpustnosť v tuhom stave vykazuje iba MnO a mangán sa môže vyskytovať v modifikáciách alfa, beta, gama a delta. Pre redukčné procesy oxidov mangánu v tuhom stave je z diagramu vidieť ich termickú stabilitu v tuhom stave do pomerne vysokej teploty okolo 1570°C.



Obr. 29 Časť fázového diagramu systému Mn-O [34]

Pre lepšie pochopenie možností redukcie oxidov mangánu môžeme vidieť na fázových diagramoch pre oxidy  $\text{Mn}-\text{Mn}_x\text{O}_y$  (**Obr. 30**) stabilitu každej fázy, ktorá je určená kombináciou teploty a parciálneho tlaku kyslíka [34]. Je zrejmé, že zvýšenie teploty pri konštantnom parciálnom tlaku kyslíka vedie k nižšej stabilite oxidov Mn. Zatiaľ čo  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  sa dajú redukovať na nižšie kyslíkové skupenstva pri vyšších parciálnych tlakoch kyslíka, na redukciu MnO na kovový Mn je potrebný veľmi nízky parciálny tlak kyslíka. Je zrejmé, že pri tlakoch vyšších ako  $10^{-10}$  atm. prechádza zahrievaním MnO do stavu likvidus a tepelný rozklad na kovový Mn je termodynamicky nemožný. Správny parciálny tlak kyslíka na výrobu kovového Mn závisí od teploty a pri nižších teplotách sú potrebné nižšie parciálne tlaky kyslíka. Prechod  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  je tiež zrejmý pri teplote približne 1200 °C (vertikála v oblasti parciálneho tlaku kyslíka od 1 do  $10^{-5}$  atm). Ďalej môžeme vidieť vplyv atmosféry na rovnovážny parciálny tlak kyslíka pri zmene teploty. Všeobecne sa dospelo sa k záveru, že redukcia oxidov mangánu vodíkom nepresahuje MnO. MnO je stabilná tuhá fáza pri všetkých praktických pomeroch zmesi plynov ( $\text{XCO}/\text{H}_2 = 0,01-0,99$ ) a tento oxid je stabilný aj po roztavení v kvapalnom stave.



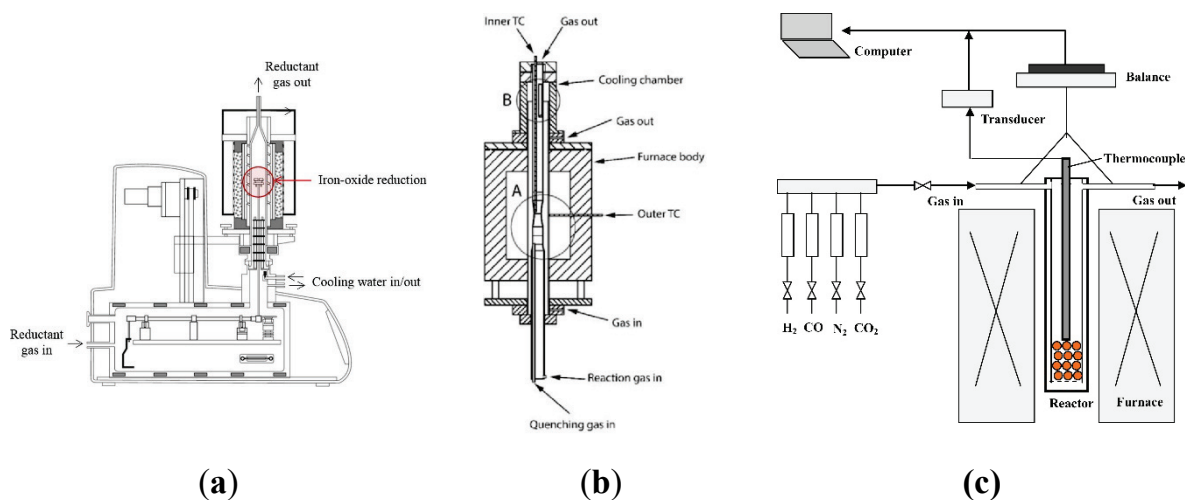
Obr. 30 Fázové diagramy stability systému Mn-Mn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> v prítomnosti CO/CO<sub>2</sub> resp. H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O [34]

## 8. Prehľad výskumov zo sveta, zameraných na redukciiu oxidov Fe a Mn vodíkom

### 8.1. Všeobecný prehľad

V posledných desaťročiach sa redukcia oxidov kovov na báze Fe a Mn vodíkom stala predmetom intenzívneho výskumu v súvislosti s potrebou znížovať ekologické dopady priemyselných procesov. Tradičné spôsoby redukcie, ktoré zahŕňajú použitie uhlíka, sú spojené s významnými emisiami  $\text{CO}_2$ , čo motivuje hľadanie alternatívnych metód s nižším environmentálnym dopadom [2, 33]. Vodíková redukcia je považovaná za jednu z najperspektívnejších technológií, ktorá môže pomôcť priemyslu znížiť emisie skleníkových plynov a zároveň získať kovové materiály vysokých kvalít [49–51]. Výskumy sa často zameriavajú na optimalizáciu procesných podmienok, ako sú teplota, tlak, koncentrácia vodíka a ďalšie faktory, ktoré môžu ovplyvniť účinnosť redukcie [52].

Cieľom tohto prehľadu je preskúmať dostupné výskumy zo sveta, ktoré sa zameriavajú na využitie vodíka na redukciiu Fe a Mn surovín. Vo všeobecnosti sú laboratórne experimenty zamerané hlavne na redukciiu rúd, peliet a syntetických práškov. Veľkosti vzoriek a použité zrnitosti v experimentoch závisia hlavne od veľkosti použitého experimentálneho zariadenia. Vo svete neexistuje jedna zjednotená a zovšeobecnená metodika na redukciiu vodíkom. Väčšina experimentálnych zariadení použitých v štúdiách je na báze vlastnej originálnej metodiky, kde si autori zariadenia prispôbovali vzhľadom na charakter skúmanej vzorky a sledovaných parametrov redukcie. Najčastejšie sa využívajú metodiky na báze TGA zariadení, fluidných vrstiev a redukčných retort s dôsledným monitoringom plynných zložiek [53–55]. Prietoky vodíka v zariadeniach sa pohybujú v rozmedzí 10 - 1500 ml/min. vzhľadom k ekvivalentu veľkosti vzorky (10 mg - 1000 g) (**Obr. 31**) [53–58].



Obr. 31 Použité laboratórne zariadenia a) TGA zariadenie [53]; b) fluidizačné zariadenie [54]; c) laboratórne zariadenie [57]

Teploty pri redukcii vodíkom sa pohybujú prevažne v rozmedzí od 500 – 900 °C vzhľadom na skúmanú komoditu a účel experimentu, v niektorých prípadoch bola redukcia vodíkom realizovaná aj pri vyšších teplotách 1300 – 1600 °C [53, 59–61]. Reakčné časy sa pohybovali v rozmedzí od 10 – 60 minút v niektorých prípadoch až do 120 minút [62–64].

Skúmané materiály, ktoré boli v literatúrach redukované vodíkom môžeme rozdeliť na:

- Materiály na báze Fe - rudy/koncentráty, pelety, syntetické prášky
- Materiály na báze Mn - rudy, Mn nodule

Tab. 6 Zovšeobecnené charakteristiky spolu s podmienkami redukcii a použitými zariadeniami pre skúmané materiály [53, 59–71]

| Skúmaný materiál   | Mn a Fe rudy                                                                            |                                                                     | Fe pelety                                                                               |                                                                                      | Fe syntetické prášky                                                                       |                                                                                         |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Použité zariadenie | Reaktor s fluidným lôžkom                                                               | Laboratórne zariadenie                                              | TGA zariadenie                                                                          | Laboratórne zariadenie                                                               | TGA zariadenie                                                                             | Laboratórne zariadenie                                                                  |
| Zrornosť           | 10 - 500 $\mu\text{m}$                                                                  | 44 $\mu\text{m}$ - 33 mm                                            | 8 -15 mm                                                                                | 8 -16 mm                                                                             | 1 - 5 $\mu\text{m}$                                                                        | 5 $\mu\text{m}$ -5 mm                                                                   |
| Veľkosť vzorky     | 5 -500 g                                                                                | 1 - 1000 g                                                          | -                                                                                       | -                                                                                    | 20 - 50 mg                                                                                 | 50 mg                                                                                   |
| Reakčný čas        | 4 - 60 min.                                                                             | 30-150 min.                                                         | 120 - 150 min.                                                                          | 45-120 min.                                                                          | -                                                                                          | -                                                                                       |
| Reakčná teplota    | 400 - 800 °C                                                                            | 400 - 900 °C                                                        | 800 - 1100 °C                                                                           | 700 - 1000 °C                                                                        | 550 - 1580 °C                                                                              | 25 -900 °C                                                                              |
| Redukčný plyn      | rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ , čisté plyny $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ | čistý $\text{H}_2$ , $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ rôzne pomery | rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ , čisté plyny $\text{H}_2$ , $\text{CO}$ | $\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{N}_2$ v rôznych pomeroch, čistý $\text{H}_2$ | rôzne pomery $\text{H}_2:\text{Ar}:\text{CO}:\text{H}_2\text{O}$ , čistý plyn $\text{H}_2$ | $\text{H}_2/\text{N}_2$ , $\text{CO}/\text{N}_2$ v rôznych pomeroch, čistý $\text{H}_2$ |

Rudy či už na báze Fe alebo Mn boli v štúdiách redukované prevažne na vlastnoručne skonštruovaných zariadeniach alebo pomocou fluidných reaktorov (Tab. 6). Pre redukciiu vo fluidných reaktoroch je charakteristická zrnitosť pod 500  $\mu\text{m}$  pre zabezpečenie stabilnej fluidizácie rúd. Pri redukcii materiálov pomocou fluidného lôžka nie je možné redukovať všetky materiály vzhľadom k ich fluidizačným vlastnostiam – obmedzujúcim faktorom je hlavne natavovanie častíc [65]. Fe rudy redukované v štúdiách boli prevažne na báze hematitu –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s obsahom  $\text{Fe}_{\text{celk}}$  68 – 55 %, a Mn rudy na báze  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  s obsahom  $\text{Mn}_{\text{celk}}$  50 – 55 % [66–68]. Železité pelety boli

redukované v laboratórnych zariadeniach alebo boli detailne sledované pomocou TGA zariadení (**Tab. 6**). Skúmané železité pelety mali charakter buď laboratórne pripravených peliet alebo boli sledované komerčne priemyselne vyrábané pelety. Priemyselne pelety disponovali obsahom  $\text{Fe}_{\text{celk}}$  60 - 65 %, laboratórne vyrábané boli na báze čistých oxidov s malými prísadami iných prvkov napr.  $\text{SiO}_2$  [69, 70]. Skúmané syntetické prášky (vo forme nanopráškov) vo svetových štúdiách boli na báze Fe materiálov – prášky na báze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  s čistotou 99,5 – 99,9 %, prášky na báze čistého  $\text{FeO}$ , alebo zmesné prášky na báze viacerých oxidov/hydroxidov [57, 71].

Redukčné atmosféry v jednotlivých experimentoch boli odlišné, vzhľadom na skúmaný materiál a zámer štúdie. Prevažne boli kovonosné materiály redukované v atmosfére čistého  $\text{H}_2$  alebo v zmesi s nosným inertným plynom  $\text{N}_2$  [63, 72]. Mnoho štúdií bolo zameraných na porovnanie redukčného potenciálu čistých redukčných plynov  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  [73]. Pozorované boli aj rôzne zmesi redukčných plynov prevažne v zmesiach  $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2$  ale skúmané boli aj prídavky napr.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CH}_4$  [55, 68, 74]. Sledovaný bol vplyv koncentrácií jednotlivých zložiek plynov na sledované parametre redukcie.

Ďalšie kapitoly sa zameriavajú na výsledky laboratórnych výskumov, ktoré sa orientujú na redukciiu Fe materiálov vodíkom. V rámci týchto štúdií sa skúmajú rôzne faktory, ako sú zloženie redukčnej atmosféry, prietok, tlak, teplota a kinetika procesu, ktoré majú zásadný vplyv na účinnosť a rýchlosť redukcie železných oxidov. Cieľom týchto experimentov je optimalizovať podmienky procesu, aby sa dosiahli čo najefektívnejšie a ekologicky najpriaznivejšie výsledky.

## 8.2. Vplyv zloženia redukčnej atmosféry, teploty a kinetiky na redukciiu Fe oxidov vodíkom

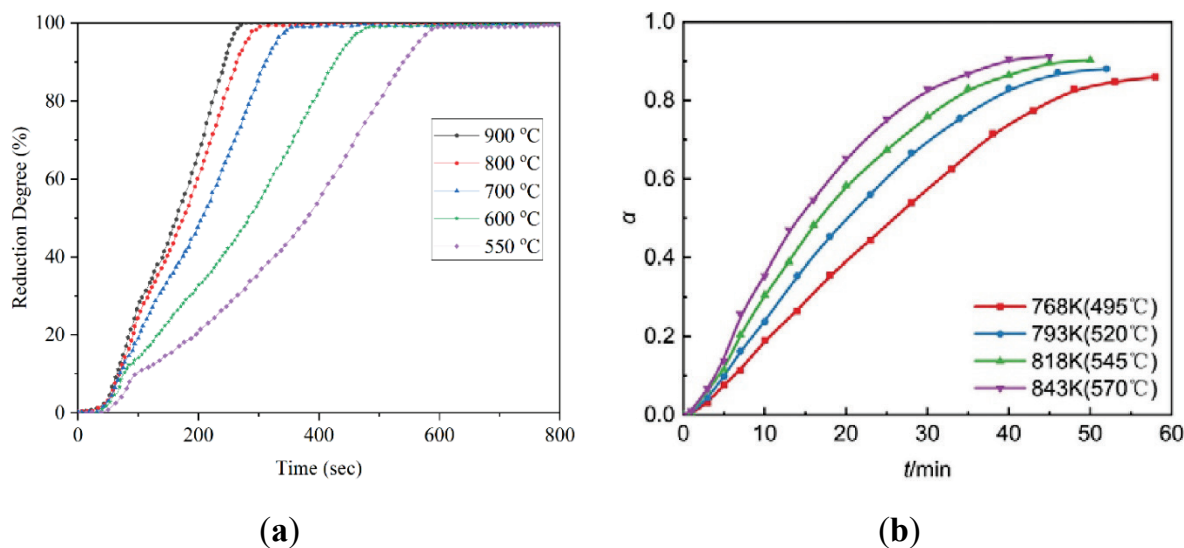
Potenciál redukcie oxidov Fe vodíkom ( $\text{H}_2$ ) bol rozsiahlo analyzovaný v rôznych štúdiách, pričom všeobecný konsenzus naznačuje, že redukcia pomocou  $\text{H}_2$  prebieha intenzívnejšie a rýchlejšie ako pri použití oxidu uhoľnatého ( $\text{CO}$ ) alebo v zmesi  $\text{H}_2/\text{CO}$  [53, 67, 73, 75]. Tao Zhang a kol. pozorovali redukciiu jemnozrnej železnej rudy pomocou  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  vo svojej štúdii. Zistili, že redukcia pomocou  $\text{H}_2$  bola intenzívnejšia, účinne redukovala zrná železnej rudy pri vysokých (800 °C) aj nízkych teplotách [67]. Marathon Najih Abu Tahari a kol. skúmali účinnosť  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  ako redukčných plynov na železné oxidy. Ich zistenia zdôraznili, že  $\text{H}_2$  je lepšie redukčné činidlo v porovnaní s  $\text{CO}$  [75]. Toto pozorovanie bolo ďalej podporené Jeongseog Oh a kol., ktorí sledovali rýchlosť redukcie hematitových častíc v atmosférach  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ . Zaznamenali zvýšenie rýchlosti redukcie, ktoré korelovalo s vyššími teplotami a zvýšenými prietokmi  $\text{H}_2$ . Pri teplote 800 °C bola účinnosť redukcie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na Fe 99,9 % [53]. Štúdie tiež preukázali, že vyššia rýchlosť reakcie sa dosahuje zvýšením obsahu  $\text{H}_2$  v plynových zmesiach, najmä pri teplotách okolo 900 °C. Tento zlepšený výkon sa pripisuje lepším redukčným a difúznym schopnostiam vodíka v porovnaní s  $\text{CO}$  pri teplotách nad 890 °C [73].

Zuo a kol. zistili, že pri použití čistého  $\text{H}_2$  sa difúzivita a rýchlosť chemickej reakcie zvyšujú s teplotou, a nárast stupňa redukcie sa so zvyšujúcou sa teplotou a zvyšujúcim sa obsahom vodíka zvyšuje. Efektívny difúzny koeficient závisí od teploty a fyzikálnych vlastností plynu. So zvyšujúcou sa teplotou a obsahom  $\text{H}_2$  sa zvyšuje aj difúzny

koeficient. Pridanie len malého množstva CO do zmesi redukčného plynu  $H_2$  výrazne znižuje difúzny koeficient. Avšak, podľa Zuo a kol., konštanta rýchlosti reakcie nie je ovplyvnená toľko ako difúzny koeficient, v prípade ak je CO pridávané do zmesi vodíkového plynu. Dôvodom môže byť to, že na zníženie prúdenia plynu a zablokovanie difúzneho toku stačí malé množstvo CO molekúl, kvôli vyššej viskozite a molekulárnej veľkosti CO, čo zabráňuje vodíku v redukcii železných oxidov, pričom konštanta rýchlosti reakcie zostáva väčšinou neovplyvnená [73].

Pridanie dusíka ( $N_2$ ) do zmesi redukčného plynu na báze vodíka ( $H_2$ ) pri spracovaní železných materiálov má vplyv na proces prakticky aj chemicky. Dusík slúži ako riedidlo, keď je kombinovaný s vodíkom, čím znižuje parciálny tlak vodíka. Tento efekt riedenia znižuje celkovú rýchlosť reakcie vodíka s železnými oxidmi kvôli zníženej koncentrácii aktívneho vodíka. Okrem toho, špecifické tepelné vlastnosti dusíka, ako je tepelná kapacita, modifikujú tepelné dynamiky reaktora. V priemyselných aplikáciách dusík pomáha regulovať tok a distribúciu redukčných plynov v reaktore. Táto regulácia je kľúčová pre udržiavanie konzistentných podmienok v celom lôžku rudy, podporujúc rovnomernú redukcii v celom objeme. Ekonomicky, použitie dusíka na riedenie vodíka v plynových zmesiach znižuje náklady, pretože dusík je všeobecne lacnejší ako vodík. Okrem toho, použitie dusíka zvyšuje bezpečnosť tým, že znižuje riziko výbuchu v dôsledku vysokej horľavosti vodíka [55, 76].

Jedným z najkritickejších faktorov ovplyvňujúcich redukcii železných oxidov vodíkom je teplota, pri ktorej redukcii prebieha [73]. Proces je oveľa intenzívnejší pri vyšších teplotách, okolo  $800^\circ\text{C}$ , čo výrazne zlepšuje ako rýchlosť reakcie, tak aj stupeň redukcie; zvyšovanie teploty má tendenciu zvyšovať tieto parametre. Na druhej strane, určité zrná Fe rudy sú účinne redukované aj pri nižších teplotách, približne  $600^\circ\text{C}$  [66, 76]. Toto pozorovanie podporujú aj zistenia Damien Wagner a kol., ktorí vykonali štúdiu o redukcii prášku hematitu pri rôznych teplotách. Ich výsledky ukázali, že najvyššia rýchlosť redukcie nastala pri maximálnej sledovanej teplote, ktorá bola  $900^\circ\text{C}$  (ilustrované na Obr. 32) [62].

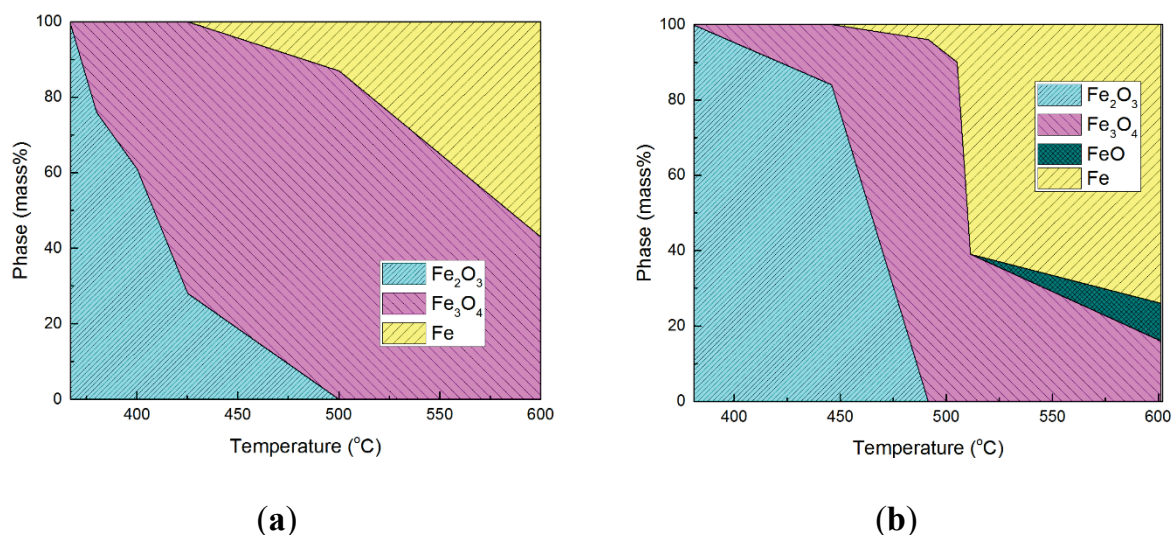


Obr. 32 Vplyv teploty na rýchlosť redukcie: (a) práškoveho hematitu pri teplotách nad  $550^\circ\text{C}$  [62, 77]; (b) magnetitovej rudy pri teplotách pod  $570^\circ\text{C}$  [78].



Stupeň redukcie (stupeň konverzie) sa zvyšuje s teplotou redukcie pri konštantnej dĺžke trvania procesu, bez ohľadu na fázu reaktantov a produktov [61, 79]. Kritickou teplotou, ktorú je potrebné zvážiť, je však 570 °C, ktorá označuje najnižší limit termodynamickej stability FeO. Pri špecifických podmienkach redukcie vodíkom môže dôjsť k úplnej redukcii hematitu na kovové železo aj pri teplotách už 380 °C v čistom vodíku [80]. Pri redukcii magnetitu na kovové železo pod 570 °C je výsledný produkt pórovitý, čo priaznivo ovplyvňuje redukciu znížením odporu difúzie plynu [78]. Kun He a kol. pozorovali redukciu koncentráta hematitu z Brazílie v fluidnom lôžku pri teplotách až do 570 °C. Významné je, že fáza FeO bola v konečnom produkte neprítomná, čo naznačuje, že redukcia prebiehala v smere  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}$  [81].

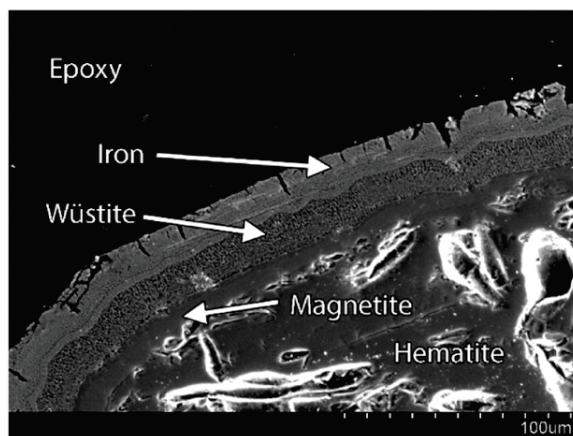
Zatiaľ čo teplota zohráva kľúčovú úlohu pri tvorbe FeO počas redukcie, podmienky, za ktorých dochádza k prenosu tepla (napr. rýchlosť ohrevu), sú takisto dôležité. Zhiyuan Chen a kol. skúmali vplyv rýchlosti ohrevu na prášok hematitu (čistota 99,5%). Zistili, že pri rýchlosti ohrevu 20 °C/min sa fáza FeO objavila pri 510 °C. Naopak, pri pomalšej rýchlosti 10 °C/min nebola fáza FeO detegovaná (ilustrované na **Obr. 33**) [57].



Obr. 33 Vypočítaný hmotnostný pomer fáz na základe údajov z röntgenovej difrakcie (XRD) podľa Chungovho modelu v vzorkách čiastočne redukovaných čistým vodíkom pri rýchlosti ohrevu: (a) 10 °C/min; (b) 20 °C/min [57].

Vo všeobecnosti prebieha redukcia z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a z Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na FeO rýchlo. Transformácia FeO na kovové Fe je najpomalším krokom v redukčných reakciách [63]. Počiatočne je rýchlosť redukcie vysoká a stupeň redukcie sa rýchlo zvyšuje, no v neskorších fázach sa rýchlosť znižuje v dôsledku odporu, ktorý vytvára vrstva produktu [82]. Oscar Hessling a kol. skúmali kinetiku redukcie jemnozrnného materiálu na báze hematitu a zistili, že redukcia rýchlo dosiahne pomer O/Fe 0.5 už za 120 sekúnd pri 615 °C, ale následná redukcia sa spomaľuje kvôli pomalým difúznym procesom. SEM mikrofotografie zredukovaných a čiastočne zredukovaných vzoriek naznačujú, že v neskorších fázach reakcie kontroluje difúziu plyn [54]. Tento fakt potvrdzujú aj

Emmanuel Nyankson a kol., ktorí skúmali kinetiku redukcie železných peliet. Uviedli, že počiatočná fáza redukcie je riadená chemickou reakciou na rozhraní, pričom neskoršie fázy sú dominované difúziou [56]. Počas redukcie FeO na kovové Fe vytvára výsledné kovové železo hustú štruktúru, ktorá bráni difúzii a prenosu hmoty, čo sťažuje prechod kyslíka cez hustú vrstvu železa (ako je znázornené na **Obr. 34** [54]). Naopak, redukcia  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na kovové Fe pod  $570^\circ\text{C}$  produkuje pórovitejší produkt, čo pozitívne ovplyvňuje redukciiu znížením odporu difúzie plynu [78].



Obr. 34 SEM snímka zachytávajúca fázy železa počas redukcie vodíkom [54].

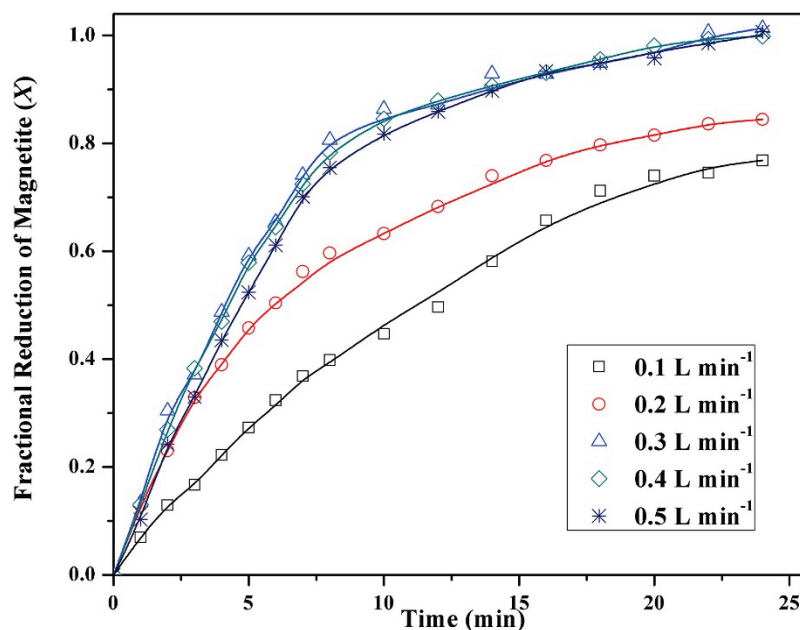
Chen Z. a kol. vykonali experimenty na redukciiu hematitu pomocou vodíka pri rôznych teplotách a zistili, že pri teplotách nad  $900^\circ\text{C}$  môže rýchlosť reakcie klesať. Toto spomalenie je spôsobené účinkami spekania a tvorbou hustej vonkajšej vrstvy na povrchu železnej rudy, ktorá môže inhibovať ďalšiu reakciu [57, 83]. Podobne He a kol. odporúčajú maximálnu teplotu redukcie  $1000^\circ\text{C}$  pri použití čistého hematitu a vodíka ako redukčného plynu, aby sa predišlo nevýhodám spojenými s procesmi spekania [83, 84].

### 8.3. Vplyv prietoku plynu na redukciiu Fe oxidov vodíkom

V laboratórnych experimentoch výskumníci konkrétne študovali vplyv prietokových rýchlostí vodíka na redukčný proces. Kuila a kol. preskúmali vplyv rôznych prietokových rýchlostí vodíka (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 a 0,5 L/min) na redukciiu magnetitovej rudy pri  $900^\circ\text{C}$  a tlaku 1 atm. Ich zistenia naznačili, že zvýšenie prietoku vodíka z 0,1 na 0,4 L/min zlepšilo stupeň redukcie, ako je zobrazené na **Obr. 35**. Avšak prietokové rýchlosti nad 0,4 L/min nezlepšili výrazne výsledky redukcie, čo viedlo k záveru, že 0,4 L/min je optimálna prietoková rýchlosť vodíka pre tento proces [64]. Kang a kol. si všimli, že existuje kritický bod, pri ktorom zmeny v prietokovej rýchlosti redukčného plynu primárne ovplyvňujú koncentráciu plynu na rozhraní reakcie. Akonáhle prietoková rýchlosť vodíka prekročí tento kritický prah, nepriamo ovplyvňuje rýchlosť reakcie modulovaním koncentrácie vodíka na rozhraní. Preto akékoľvek ďalšie zvýšenie



prietoku nad tento bod nezlepší stupeň redukcie, čo naznačuje, že vzťah medzi prietokovou rýchlosťou a účinnosťou redukcie nie je lineárny [85].

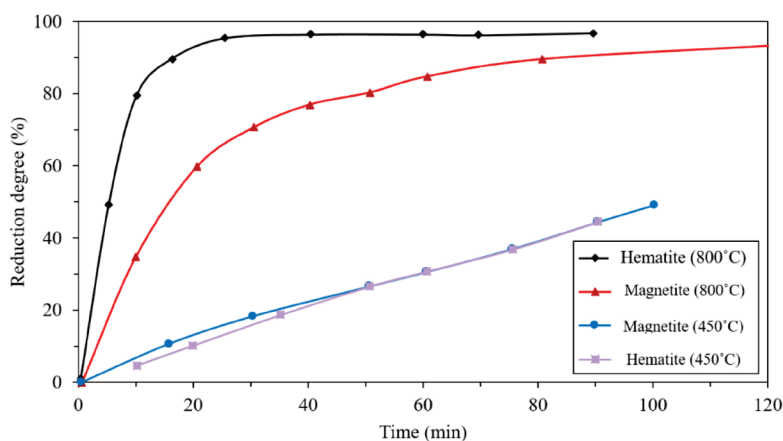


Obr. 35 Graf redukcie magnetitovej rudy pri rôznych prietokoch plynu pri teplote 900 °C [64].

Peyiu Li a kol. vykonali výskum na hodnotenie vplyvu prietokových rýchlostí plynu na redukciu magnetitu na kovové železo pri 570 °C. Ich štúdia zistila, že keď sa prietoková rýchlosť plynu zvýšila z 400 na 800 mL/min, stupeň konverzie ( $\alpha$ ) pri rovnakom čase redukcie zaznamenal výrazný nárast. To naznačuje, že rýchlosť reakcie sa urýchlila a vonkajšie difúzne obmedzenia, ktoré sú typické pre fluidné lôžko, sa zmiernili. Ďalšie zvýšenie prietoku na hodnoty medzi 800 a 1200 mL/min už výrazne neovplyvnilo stupeň konverzie. Na základe týchto zistení bol optimálny prietok plynu na elimináciu vonkajších difúzných problémov a udržanie stabilného fluidizovaného stavu v lôžku určený na 1000 mL/min [78]. Tento optimálny prietok zabezpečuje efektívny kontakt medzi vodíkom a časticami železného oxidu, čím zlepšuje redukčný proces a zabraňuje neefektívnostiam spojeným s nadmerným prietokom plynu.

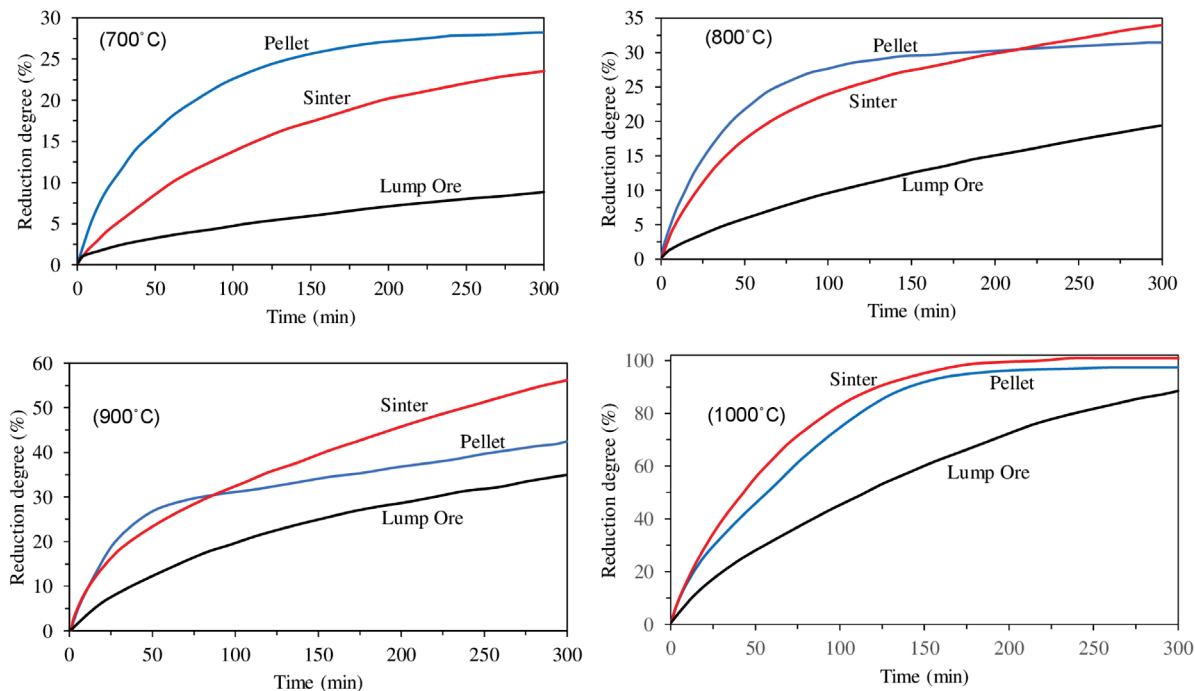
#### 8.4. Vplyv zloženia redukovaného materiálu na redukciu Fe oxidov vodíkom

Vplyv zloženia redukovaných materiálov skúmali Edstrom a kol., ktorí porovnávali redukciu hematitu a magnetitu vodíkom. Ako je znázornené na **Obr. 36**, redukcia hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vodíkom prebieha rýchlejšie ako redukcia magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), najmä pri vyšších teplotách. Tento rozdiel je pripisovaný tvrdej a hustej škrupine magnetitu, ktorá bráni difúzii [77]. Okrem toho vyššia hustota hematitu ( $5,260 \text{ g/cm}^3$ ) v porovnaní s magnetitom ( $5,175 \text{ g/cm}^3$ ) znamená, že redukcia hematitu na magnetit zahŕňa zmeny objemu, ktoré vedú k mikrotrhlinám. Tieto trhliny pôsobia ako póry a zlepšujú difúziu plynu [77].



Obr. 36 Porovnanie redukcie hematitu a magnetitu pri dvoch teplotách: 450 °C a 800 °C [77].

Heikkilä a kol. porovnávali správanie redukcie železných peliet, aglomerátov a surovej rudy pri rôznych teplotách. Surová ruda vykazovala najnižšiu rýchlosť redukcie pri všetkých teplotách, čo bolo pripísané jej nízkej pórovitosti a povrchovej ploche. Pri teplotách pod 800 °C reagovali pelety rýchlejšie, ale pri vyšších teplotách bola rýchlosť redukcie aglomerátov väčšia (ako je znázornené na **Obr. 37**). To je spôsobené vyšším počiatočným obsahom magnetitu v aglomerátoch, ktorý sa redukuje pomalšie pri nižších teplotách [86].



Obr. 37 Stupeň redukcie v závislosti od času pre železnú peletu, aglomerát a hrubú rudu pri teplotách 700, 800, 900 a 1000 °C [86].

Vzhľadom na to, že v rôznych štúdiách boli použité rôzne železné (Fe) materiály, každý s odlišným chemickým a mineralogickým zložením, môžu byť odchýlky v výsledkoch redukcie spojené s týmito rozdielmi v zložení a čistote vstupných materiálov. Väčší vplyv vstupných Fe materiálov na ich redukciiu vodíkom je pozorovaný u komerčných železných rúd a peliet, kde sa nečistoty vyskytujú vo väčších množstvách (typicky 5–15%). U týchto materiálov sa vplyv jednotlivých oxidov, ako  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na redukciiu vodíkom stáva zjavný.

Richard Sundberg vo svojej diplomovej práci skúmal vplyv hlušínových zložiek na rýchlosť redukcie železných oxidov. Vplyv hlušínových zložiek na redukciiu železných oxidov závisí od typu a množstva prítomných oxidov. Oxidy zvyčajne zahŕňajú  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  môže zvýšiť rýchlosť redukcie, ak jeho obsah je menej ako 3 %. Pri redukcii magnetitu sa môžu vytvoriť železné vrstvy s hustou štruktúrou, ktoré súčasne bránia redukčnému plynu v difúzii do jadra peliet. Ak je prítomné  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , môže aspoň čiastočne zabrániť tvorbe týchto železných vrstiev, čím sa zachová celková rýchlosť redukcie. Určité množstvo  $\text{CaO}$  môže tiež zvýšiť rýchlosť redukcie, zatiaľ čo  $\text{MgO}$  ju znižuje. Pridanie  $\text{SiO}_2$  môže počas redukcie viesť k tvorbe železného silikátu (fayalit), ktorý má nepriaznivý vplyv na rýchlosť redukcie, najmä počas neskorších fáz redukcie (wüstitu na železo). Tento negatívny vplyv je výraznejší, keď je redukčným činidlom  $\text{CO}$  v porovnaní s  $\text{H}_2$ . Väčšina preskúmaných štúdií uviedla prospešný vplyv  $\text{CaO}$  na rýchlosť redukcie. Niektoré mechanizmy, ktorými  $\text{CaO}$  urýchľuje redukciiu, zahŕňajú zvýšenie počiatkovej pórovitosti, disociáciu wüstitu a podporu pórovitej štruktúry v zredukovanej železnej vrstve. Pozitívny vplyv pridania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na rýchlosť redukcie možno pripísať tvorbe hercynitových precipitátov, ktoré uľahčujú difúziu plynu narušením atomárneho usporiadania v štruktúre železného oxidu. Vplyv  $\text{MgO}$  na redukciiu železných oxidov môže byť buď prospešný, alebo škodlivý, v závislosti od fáz, ktoré sa vytvoria počas redukcie. Pri reakcii  $\text{MgO}$  s magnetitom sa podporuje tvorba magnezio-spinelov, čím sa podporuje pórovitá štruktúra. Avšak, keď je  $\text{MgO}$  v prítomnosti wüstitových kompakto, vytvára sa hustá štruktúra v dôsledku tvorby magnezio-wüstitu [87].

### 8.5. Vplyv tlaku na redukciiu Fe oxidov vodíkom

Technológie priamej redukcie, ako sú vertikálne pece (príklady zahŕňajú MIDREX a HYL Energiron) a fluidné lôžka (ako FINMET a CIRCORED), boli vyvinuté a sú v súčasnosti široko používané v priemysle. Najnovšia verzia procesu MIDREX funguje pri tlaku mierne nad normálnym atmosférickým tlakom, približne 1,5 až 2,0 bar. Naopak, proces HYL Energiron funguje pri oveľa vyššom tlaku, nad 5 bar. Reaktory s fluidným lôžkom používané v týchto procesoch pracujú pri tlakoch nad 4 bar, čo je potrebné na fluidizáciu jemných rúd. Je preto dôležité pochopiť, ako tlak plynu ovplyvňuje reakcie v HDR procesoch [88].

Niekoľko štúdií hodnotilo vplyv tlaku plynu na HDR procesy, pri použití čistých redukčných plynov ( $\text{H}_2$  alebo  $\text{CO}$ ) alebo plynových zmesí, ktoré zahŕňajú  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  a inertné plyny [89–92]. Tieto výskumy poukázali na jemný vplyv absolútneho

tlaku plynových zmesí v rozsahu od 1 do 3 bar na kinetiku redukčného procesu [89, 93]. Naopak, iné zistenia ukázali, že zvýšenie parciálneho tlaku redukčných plynov ( $H_2$  alebo  $CO$ ) účinne zlepšuje kinetiku redukcie [91].

Parciálny tlak redukčných plynov má väčší vplyv na intenzitu reakcie ako absolútny tlak. Vyšší parciálny tlak týchto plynov naznačuje väčší počet molov redukčného plynu v danom objeme reakčnej komory. Tento nárast zvyšuje pravdepodobnosť disociácie molekúl plynu a frekvenciu kolízií medzi molekulami redukčného plynu a železnými oxidmi, čím sa výrazne zlepšuje reakčný proces. Konkrétne, keď sa používal čistý  $H_2$ , nárast absolútneho tlaku (v rozmedzí od 5 do 36 bar) zrýchlil kinetiku redukcie [90]. Z termodynamického hľadiska sa tento účinok dá pripísať zvýšeniu parciálneho tlaku  $H_2$ , keďže množstvo vodíkového plynu sa výrazne zvyšuje v reaktore (ktorý má pevný objem), pričom množstvo  $H_2O$  zostáva relatívne konštantné [90].

Habermann a kol. [91] skúmali vplyv celkového tlaku na rýchlosť redukcie hematitu pomocou redukčných plynov s vysokým obsahom vodíka v reaktore s fluidným lôžkom pri zachovaní konštantnej rýchlosti plynu. Zistili, že pri konštantnom parciálnom tlaku vodíka v redukčnom plyne (konštantný molárny prietok) zvýšenie celkového tlaku nezvyšuje rýchlosť redukcie počas počiatkových a stredných fáz procesu. Avšak v záverečnej fáze redukcie môže byť spomalenie rýchlosti redukcie oneskorené, čo umožňuje dosiahnuť vyššie stupne konverzie použitím vyšších tlakov. Okrem toho, pri zvýšení celkového tlaku pri zachovaní konštantného parciálneho tlaku vodíka (čo vedie k vyššiemu molárnemu prietoku) bola pozorovaná zvýšená rýchlosť redukcie [93].

Avšak literatúra odhaľuje nedostatok komplexných štúdií, ktoré by sa podrobne zaoberali tým, ako tlak ovplyvňuje HDR proces. Vzhľadom na prítomnosť viacerých faktorov, ktoré kontrolujú rýchlosť, vrátane plynových difúzií, chemických reakcií, difúzie v tuhom stave a iných, je dôležité lepšie pochopiť a oddeliť účinky tlaku na rôzne redukčné procesy a podmienky reaktora [88].

Pochopenie špecifického vplyvu tlaku na proces priamej redukcie vodíkom (HDR) je komplexné, vzhľadom na vzájomne prepojenú dynamiku plynových difúzií, chemických reakcií a difúzie v tuhom stave, ktoré sú v procese zapojené. Difúzia vodíkového plynu cez matrice železnej rudy je kľúčová pre určenie rýchlosti redukčných reakcií. Tlak ovplyvňuje difúzny koeficient vodíka v plynnej fáze, čo ovplyvňuje, ako efektívne môže vodík prenikať do hlbších oblastí peliet alebo kusov železnej rudy. Tlak neovplyvňuje len rýchlosť pohybu vodíka, ale aj priamo ovplyvňuje chemickú kinetiku reakcií, ktoré vedú k premenám železných oxidov na kovové železo. Zvyčajne zvýšenie tlaku zvyšuje parciálny tlak vodíka, čo môže urýchliť redukčné reakcie. Avšak tento vzťah nie je priamy, pretože sa líši na základe špecifických kinetických a termodynamických podmienok pri rôznych tlakoch.

Keď vodík dosiahne vnútro rudy, musí prechádzať cez pevnú štruktúru železných oxidov, aby mohol reagovať na konkrétnych miestach. Vplyv tlaku na tento typ difúzie môže byť zložitý a často je ovplyvnený mikroštruktúrou rudy, ako je jej pórovitosť a prítomnosť kryštalických defektov. Okrem toho, fyzikálne vlastnosti železnej rudy, ako je jej pórovitosť, zohrávajú významnú úlohu v tom, ako plyny difundujú cez materiál.

Zvýšenie tlaku môže materiál zhutniť, čo môže znížiť jeho priepustnosť a vyvážiť výhody zlepšenej difúzie spôsobenej vyšším tlakom. Nečistoty a hlušínové zložky v rude môžu tiež ovplyvniť kinetiku redukcie, pričom ich správanie sa môže meniť v závislosti od rôznych podmienok tlaku, čím sa pridáva ďalšia vrstva komplexnosti pri izolovaní vplyvu tlaku na redukčný proces.

Presné riadenie a meranie tlaku v podmienkach vysokej teploty, ktoré sú typické pre HDR procesy, predstavuje technickú výzvu. Konzistentné aplikovanie rovnomerného tlaku a udržanie stabilných experimentálnych podmienok naprieč testami je náročné. Presné stanovenie rýchlosti spotreby vodíka, meranie rýchlosti difúzie a sledovanie pokroku redukcie pri vysokých tlakoch a teplotách sú výrazne náročné. Tieto merania si vyžadujú pokročilé senzorické a zobrazovacie technológie, ktoré, napriek svojim schopnostiam, môžu byť obmedzené náročnými podmienkami HDR procesov [69,88–92].

### 8.6. Výsledky výskumov zameraných na redukciiu Fe peliet vodíkom

Autori v medzinárodných publikáciách sa podrobne zaoberali redukciiou železných peliet vodíkom. V súlade so zisteniami týkajúcimi sa redukcie rúd a syntetických práškov, najvyššia rýchlosť redukcie bola pozorovaná pri použití  $H_2$ , zatiaľ čo najnižšia rýchlosť bola dosiahnutá s CO. Rýchlosť redukcie pri plynových zmesiach  $H_2$  a CO bola medzi týmito dvoma extrémami [73, 94]. Qing Lyu a kol., ktorí skúmali redukciiu priemyselných peliet v atmosfére  $CO:H_2:N_2$  pri rôznych pomeroch, zistili, že zvýšenie teploty z  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  na  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  výrazne urýchlilo proces redukcie [57]. Skúmali aj zloženie redukčného plynu. Pri  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  dosiahla miera redukcie 87,32 % po 2,5 hodinách v plynnej zmesi obsahujúcej 30 % CO + 20 %  $H_2$ , v porovnaní s iba 60,41 % pri zmesi 30 % CO + 5 %  $H_2$  [82].

Počas redukcie železných peliet sú kľúčovými faktormi, ktoré ovplyvňujú efektivitu procesu redukcie a kvalitu vznikajúceho železného produktu, vnútorné štrukturálne zmeny, konkrétne pórovitosť a morfológia zrn. Tieto faktory sa výrazne menia s teplotnými zmenami počas redukcie. Každý z týchto faktorov zohráva dôležitú úlohu [95].

Pórovitosť je kľúčová pre umožnenie prenikania redukčných plynov, ako je oxid uhoľnatý (CO) a vodík ( $H_2$ ), do peliet a ich reakciu s železnými oxidmi [95]. Pórovitosť je dôležitým faktorom, ktorý obmedzuje rýchlosť procesu redukcie. Ovplyvňuje ju veľkosť, rozloženie a tortuozita pórov peliet, ktoré ovplyvňujú objem vodíka reagujúceho s vnútorným povrchom peliet. Keď je pórovitosť nízka a póry na povrchu sú malé, difúzia vodíka do peliet sa znižuje, čo spôsobuje, že difúzia v tuhom stave z povrchu sa stáva dôležitejšou a oveľa pomalšou [48]. Vyššia pórovitosť uľahčuje lepšiu difúziu plynu, čo vedie k efektívnejšej redukcii. Zvýšená pórovitosť zvyčajne zlepšuje povrchovú plochu dostupnú pre chemické reakcie, čím zvyšuje rýchlosť, akou môže prebiehať redukcia. Počas počiatočných fáz ohrevu môže termický rozklad niektorých zlúčenín (ako sú uhličitany) vnútri peliet zvýšiť pórovitosť. Pri vyšších teplotách môže

účinok spekania znížiť pórovitosť, keď sa hranice zŕn začnú spájať, čo môže obmedziť prístup plynov k jadrú peliet a spomaliť proces redukcie [95].

Pri vyšších teplotách môžu zŕn v peletách rásť väčšie. Hoci to môže potenciálne posilniť štruktúru peliet po redukcii, môže to tiež znížiť pórovitosť. Rôzne teploty môžu viesť k fázovým zmenám v železných oxidoch (napr. z magnetitu na wüstit a na kovové železo), pričom každá fáza má odlišné morfológiu zŕn, ktoré môžu ovplyvniť mechanické vlastnosti peliet. Väčšie, dobre formované zŕn môžu zlepšiť mechanickú integritu peliet, čím sa stanú menej náchylné na degradáciu počas manipulácie a prepravy. Optimalizácia teplotného profilu počas redukcie je nevyhnutná na vyváženie procesov generovania pórovitosti a rastu zŕn. Efektívne riadenie teploty môže maximalizovať účinnosť redukcie a zároveň udržiavať štrukturálnu integritu peliet [95].

Redukcia je najvyššia pre pelety s najvyššou pórovitosťou [60]. Pri zvýšených teplotách sa proces redukcie urýchľuje. Zvýšenie pórovitosti peliet nastáva aj počas samotného procesu redukcie [97]. Celková pórovitosť sa zvyšuje pri vyšších teplotách, zatiaľ čo pórovitosť vo vnútri zredukovaného železa klesá a pórovitosť medzi časticami sa zvyšuje [98, 99].

Kinetika redukcie závisí od vlastností počiatočných peliet [100]. Čas redukcie je primárne ovplyvnený priemerom peliet, ktorý je spojený s hustotou peliet a redukčnou atmosférou. Zmeny v priemere peliet ovplyvňujú to, ako hustota ovplyvňuje redukciu; vyššia hustota znižuje vplyv priemeru, zatiaľ čo u väčších, menej hustých peliet je vplyv hustoty menej výrazný. Čas redukcie je tiež korelovaný s absolútnou pórovitosťou a rozmermi povrchových pórov—väčšie póry umožňujú rýchlejšiu redukciu [96].

Pasquale Cavaliere a kol. skúmali, že čas potrebný na 95% redukciu je hlavne ovplyvnený priemerom peliet a ich hustotou a následne teplotou redukcie. Rýchlosť redukcie v počiatočných fázach je hlavne ovplyvnená teplotou redukcie a následne fyzikálnymi vlastnosťami peliet [100].

Všeobecne platí, že s rastúcim priemerom peliet sa rýchlosť redukcie znižuje [101]. Metolina P. a kol. potvrdili, že zvýšenie teploty a zníženie veľkosti peliet výrazne podporujú rýchlosť redukcie [102].

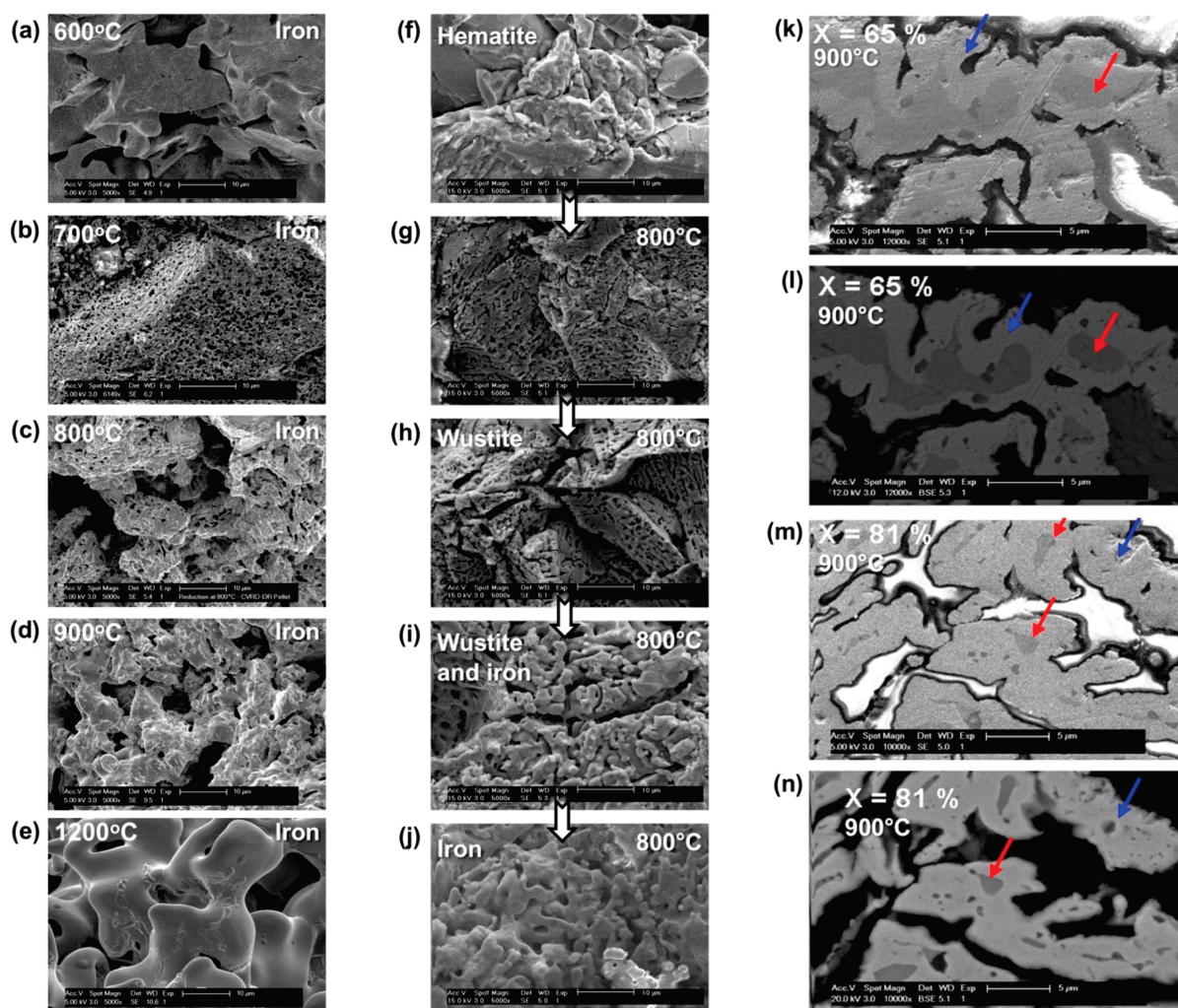
Yan Ma a kol. zdôraznili význam mikroštruktúry peliet na účinnosť redukcie, pričom počas procesu redukcie pri 900 °C bola pozorovaná heterogenita v rýchlostiach metalizácie pozdĺž polomeru peliet. Povrch peliet vykazoval vysokú metalizáciu, zatiaľ čo hlbšie vrstvy obsahovali značné množstvo neredukovaného wüstitu. Táto heterogenita bola pripísaná oneskorenej difúzii kyslíka v týchto oblastiach, čím sa zdôraznila dôležitosť kontroly mikroštruktúry pre efektívnu redukciu. Mikrofotografia ukázala rastúcu pórovitosť a tortuozitu pórov, pričom tieto štrukturálne zmeny prispeli k pomalším kinetikám v neskorších fázach. SEM analýza naznačila, že počiatočné fázy redukcie viedli k pórovitej štruktúre s mnohými malými zŕnami, ale ako redukcia pokračovala, štruktúra sa zhutnila, najmä vo vonkajších vrstvách, čím sa znížila ďalšia difúzia plynu [103].

Ming-Hua a kol. študovali redukciiu a dynamické charakteristiky oxidických peliet v atmosfére 75%  $H_2$ –25%  $N_2$  pri teplotách 760, 900 a 1000 °C. Pozorovali, že povrch rezu sa po redukcii pri vyšších teplotách stáva metalizovaným, čo je spôsobené zlepšením reflexných vlastností so zvyšujúcim sa obsahom kovového železa. Pelety zredukované pri 760 °C majú charakteristické tmavé neredukované jadro (s priemerom 5 mm), obklopené svetlou železnou vrstvou, čo znamená, že redukcia nebola úplná. Pelety zredukované pri 900 a 1000 °C boli rovnomerné zredukované. Optické mikroštruktúry peliet zredukovaných pri 760 °C ukázali veľa kovového železa v exteriéri, zatiaľ čo veľké množstvo wüstitu, ktorý je tmavší ako železo, sa nachádzalo hlavne vnútri, pričom kovové železo bolo rozptýlené vo wüstite. Je zrejmé, že obsah železa klesá postupne z vonku dovnútra. Mikroštruktúry peliet zredukovaných pri 900 a 1000 °C ukázali, že medzi mikroštruktúrami okrajov a vnútorných častí nie je výrazný rozdiel. Rovnomerné rozdelenie kovového železa bolo pozorované po celom vizuálnom poli. Poznamenáva sa, že sa pozoruje viac pórov a menšie železné zrná. Stupeň redukcie sa výrazne zvýšil z 0,746 na 0,919 pri zvýšení teploty z 760 °C na 900 °C. Hodnota sa ďalej zvýšila na 0,989 pri 1000 °C, čo je v súlade s pozorovaním mikroštruktúry. Viac pórov pri 1000 °C môže uľahčiť difúziu redukčného plynu cez vrstvu produktu a reakciu s wüstitom v neskorších fázach, čo môže viesť k intenzívnejšej redukcii [58].

Kovtun a kol. pozorovali, že počas redukcie peliet sa prítomnosť železných oxidov menila v závislosti od teploty. Pri 700 °C a 800 °C boli pozorované železné oxidy (pravdepodobne  $FeO$  a/alebo  $Fe_3O_4$ ), pričom pri 800 °C boli koncentrovanejšie na okrajoch peliet. Pri teplotách 900 °C a 1000 °C neboli detegované žiadne železné oxidy, čo naznačuje lepšiu redukovateľnosť pri vyšších teplotách. Počiatočne sa pri 700 °C a 800 °C pozorovali jemné mikropóry a husté metalizované železné formácie, pričom pri 800 °C sa vyskytovali väčšie mikropóry. Makropóry chýbali pri týchto nižších teplotách, ale objavili sa pri 900 °C a 1000 °C, čo naznačuje zlepšenú difúziu vodíka a zvýšené rýchlosti redukcie. Povrchové trhliny pri 1000 °C tiež naznačovali vysokú difúziu vodíka a efektívnu redukciiu [104].

Patisson a kol. vo svojej prehľadovej štúdií sa zamerali na pozorovania pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) vnútornej štruktúry peliet počas redukcie vodíkom, ako je znázornené na **Obr. 38**. Počiatočne sú pelety pórovitý aglomerát hustých hematitových zrn (f). Po redukcii zostáva celková štruktúra peliet väčšinou nezmenená, okrem mierneho zvýšenia pórovitosti. Avšak na úrovni zrn prebiehajú významné transformácie. Železné zrná (a–e) sú výrazne odlišné od počiatočných hematitových zrn a ich metamorfóza sa líši v závislosti od teploty; železné zrná vytvorené pri vyšších teplotách sú väčšie a hladšie. Stĺpec v strede (f–j) znázorňuje transformáciu v priebehu času. Počiatočne sa na povrchu zrn objavujú niektoré póry (g–h). Ako redukcia pokračuje do fázy wüstitu, zrná sa začínajú štiepiť na menšie kúsky, ktoré sú označované ako kryštalidy (i). Následne železná fáza expanduje vnútri na úkor zmenšujúcich sa jadier wüstitu v rámci kryštalidov (k–n). Pri teplotách nad 900 °C sa železo šíri cez kryštalidy a má tendenciu ich zlučovať [105].



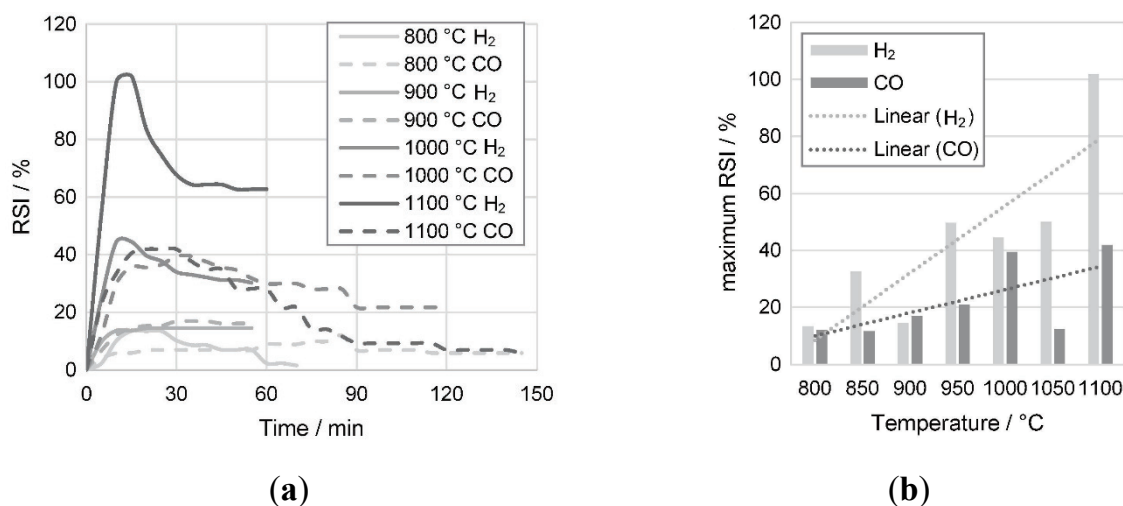


Obr. 38 SEM mikrosnímky znázorňujúce morfológické zmeny na úrovni zŕn v peletách CVRD-DR; (a–e): železné zŕn po redukcii pri rôznych teplotách; (f–j): zŕn v rôznych štádiách redukcie pri 800 °C; (k–n): leštené prierezy pri stupni redukcie 65 % (k,l) a 81 % (m,n) pre vzorky redukované pri 900 °C; červené šípky označujú zmenšujúce sa jadrá wüstitu (tmavosivé), ktoré sú obklopené rozširujúcou sa vrstvou železa (svetlosivou), naznačenou modrými šípkami [105].

Štruktúrne zmeny ovplyvňujú nielen rýchlosť redukcii, ale aj vlastnosti vyrobeného železa. Pochopenie a kontrola vnútorných štruktúrnych zmien peliet – konkrétne pórovitosti a morfológie zŕn – počas procesu redukcii pri rôznych teplotách je kľúčom k zlepšeniu efektivity procesu redukcii a kvality konečného železného produktu. To zahŕňa starostlivé riadenie teplotného profilu počas redukcii na optimalizáciu týchto štruktúrnych vlastností [95].

Index zväčšenia objemu pri redukcii (RSI) kvantifikuje nárast objemu peliet počas redukcii a je známe, že rastie so zvyšujúcou sa teplotou [98, 106, 107]. Scharm a kol. zistili, že RSI je výrazne vyšší v atmosfére  $H_2$  v porovnaní s atmosférou CO, pričom dosahuje maximum počas prvej fázy redukcii (Obr. 39) [98]. Naopak, Yi a kol. si

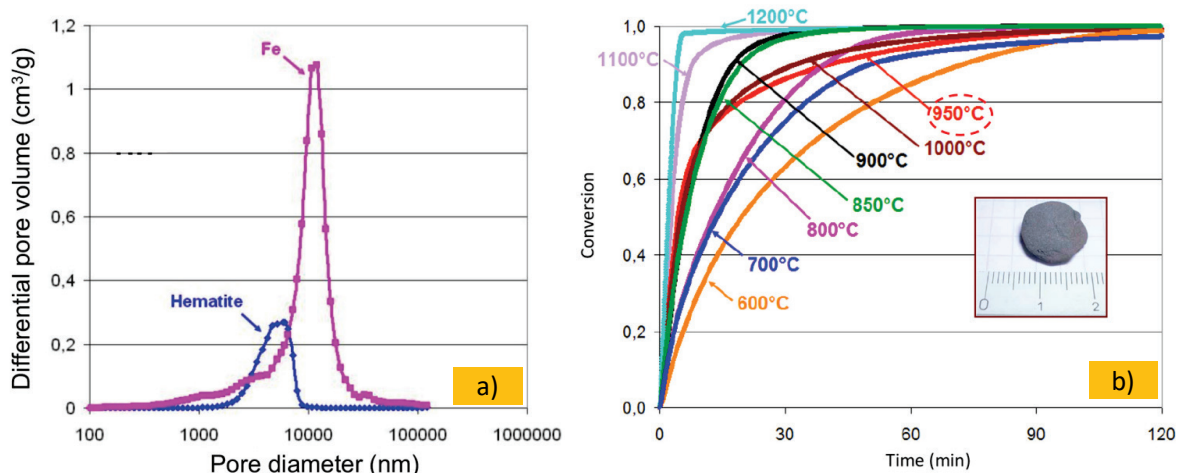
všimli, že zväčšovanie peliet sa zosilňuje so zvyšujúcou sa teplotou a obsahom CO v atmosfére [108]. Expanzia v atmosférach CO je často udržiavaná v neskorších fázach v dôsledku tvorby železných vlákien. Nárast objemu peliet je primárne pripisovaný tvorbe fázy FeO, ktorá spôsobuje puchnutie. Avšak v atmosfére H<sub>2</sub> pelety rýchlo prechádzajú cez fázu FeO, čo znižuje následné puchnutie [108]. Zhao a kol. pozorovali, že RSI peliet klesá so zvyšujúcim sa obsahom H<sub>2</sub>; tiež si všimli, že teplota má väčší vplyv na zväčšovanie objemu ako zloženie redukčnej atmosféry [106]. Kovtun a kol. zistili, že chemické zloženie a pórovitosť peliet významne ovplyvňujú RSI; konkrétne pelety s nižším obsahom hlušínových zložiek (CaO a SiO<sub>2</sub>) vykazovali vyšší RSI pri rovnakej teplote [107]. Naopak, Sharma a kol. uviedli, že zvýšenie obsahu hlušínových zložiek vedie k poklesu RSI [109]. Nyankson a kol. pozorovali, že pelety redukované s 100 % H<sub>2</sub> vyvinuli väčšie a viditeľnejšie trhliny v porovnaní s tými, ktoré boli redukované s 100 % CO, čo naznačuje, že rozsiahle opuchnutie v atmosférach H<sub>2</sub> môže prispieť k týmto formáciám [56].



Obr. 39 Index zväčšenia objemu počas redukcie (RSI): (a) pre jednotlivé pelety počas ich redukcie v atmosfére H<sub>2</sub> a CO pri teplotách 800, 900, 1000 a 1100 °C; (b) porovnanie maximálneho RSI jednotlivých peliet redukovaných v atmosfére H<sub>2</sub> a CO pri jednotlivých teplotách [98].

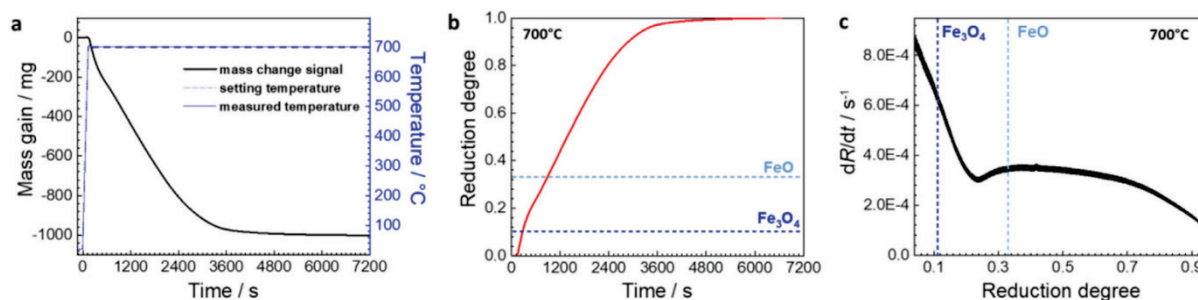
Granulometria, celková pórovitosť a rozloženie veľkostí pórov redukovaných materiálov budú teda ovplyvňovať priebeh redukcie a tým aj jej celkovú kinetiku procesu napriek izotermickým podmienkam a rovnakom zložení redukčného plynu. Napríklad zmena pórovitosti komerčnej pelety po redukcii ukazuje jednoznačný nárast (**Obr. 40**) [110]. Vplyv teploty pri redukcii vodíkom na kinetiku procesu je taktiež výrazný. Okrem toho, že vodík je z pohľadu difúzných procesov, ktoré prebiehajú pri redukčnom mechanizme výhodnejším plynom ako CO, vplyv teploty bude podporovať rýchlosť redukcie. Rýchlosť redukcie pri rôznych teplotných režimoch vykazuje nejednotné správanie čo môžeme vidieť z tvaru konverzných kriviek (**Obr. 40**). Výrazne krátke časy pre redukciiu sú dosahované až pri teplotách 1100-1200°C.

Teplotný interval 900-1000°C vykazuje pomerne rovnakú rýchlosť do zhruba 70% konverzie, ktorá je však prirodzene nižšia ako pri vyšších teplotách. Zaujímavejšie je však zbrzdzenie rýchlosti redukcie nad týmto stupňom, čo má za následok približne 3 násobné predĺženie času do dosiahnutia 100% stupňa premeny. Pri nižších teplotách (600-700°C) je toto spomalenie ešte výraznejšie a nemusí byť dosiahnutý ani 100% stupeň redukcie. Pri porovnávaní stupňa redukcie vodíkom a CO plynom jednoznačne dominuje vodík a pri zmesných redukčných plynch je kinetika redukcie blížiac sa skôr k vodíku ako k CO [111-112].



Obr. 40 Zmena pórovitosti pelety po redukcii  $H_2$  pri 1000°C (a), Vplyv teploty na kinetiku redukcie  $H_2$  [110]

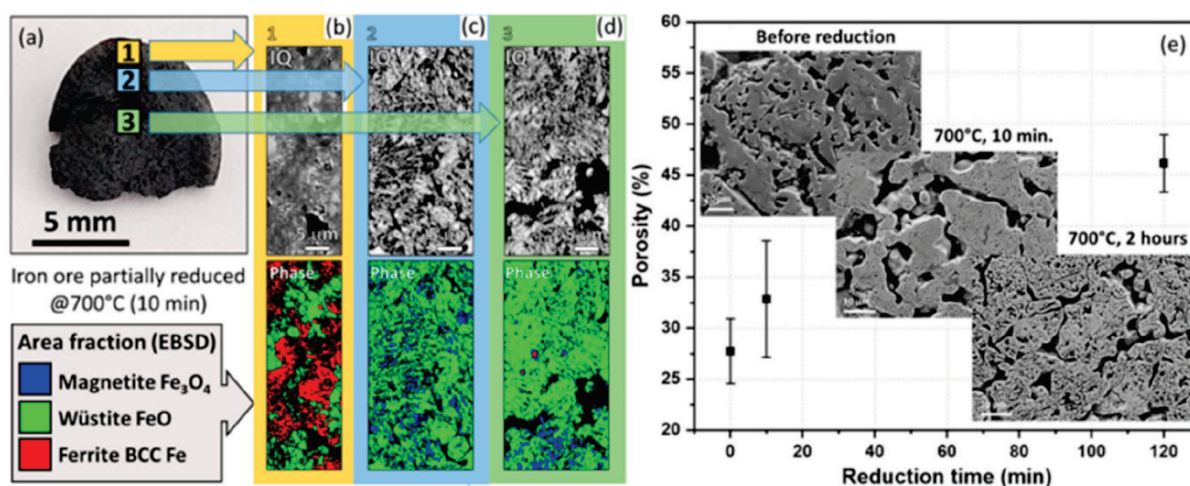
**Obr. 41** zobrazuje váhový úbytok pri izotermickej redukcii vodíkom v závislosti od času (a) a vypočítaný stupeň redukcie (počas redukčnej periódy b) [114]. Obrázok (c) je derivácia tohto priebehu podľa času, vynesená v závislosti od redukčného stupňa. Prerušované čiary pri 0,11 a 0,33 predstavujú teoretické stupne redukcie pre úplnú redukciiu z  $Fe_2O_3$  na  $Fe_3O_4$  a  $Fe_3O_4$  na  $FeO$ . Koniec prudkého sklonu medzi 0,11 a 0,15 stupňom redukcie označuje koniec prvej fázy redukcie. Je charakterizovaná rýchlym prechodom z  $Fe_2O_3$  na  $Fe_3O_4$  a následná fáza spomalenia rýchlosti redukcie zhruba končí na lokálnom minime ~0,23, čo naznačuje režim prechodu z  $Fe_3O_4$  na  $FeO$ . Ďalšia redukcia  $FeO$  na  $Fe$  sa potom stáva procesom limitujúcim rýchlosť redukcie.



Obr. 41 Kinetika redukcie peliet hematitovej rudy redukovaných vo vodíku pri 700 °C [114]



Vplyv pórovitosti peliet na rýchlosť redukcie bol diskutovaný vo viacerých štúdiách. V štúdií [115] dospeli k záveru, že v prípade redukčných procesov poháňaných vodíkom a oxidom uhoľnatým chemické reakcie na rozhraní a difúzia vnútorných plynných častíc pôsobili ako konkurenčné procesy počas prvej fázy redukcie a vnútorná difúzia plynu ako krok riadiaci rýchlosť počas poslednej fázy. Táto teória však predpokladá kompaktnosť a homogenitu peliet a pohyb fázového rozhrania smerom do stredu pelety. Použitie elektrónovej mikroskopie na čiastočne redukovaných komerčných hematitových peletách vystavených vodíku pri 700 °C ukázalo vyvíjajúcu sa pórovitosť a rozloženie trhlín v oxidoch (v počiatočnom a redukovanom stave), **Obr. 42**.



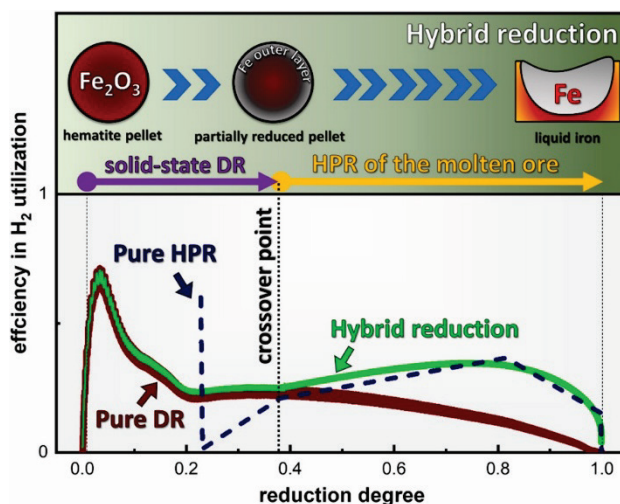
Obr. 42 Prehľad vplyvu mikroštruktúry a pórovitosti na priamu redukciiu hematitových peliet na báze vodíka: (a) Peleta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analyzovaná po čiastočnej priamej redukcii na báze vodíka pri 700 °C počas 10 minút. Farebné rámčeky zobrazujú fázové oblasti, ako boli zistené pomocou difrakcie spätného rozptylu elektrónov (EBSD) [115]

### 8.7. Výsledky výskumov zameraných na redukciiu železných materiálov vodíkom pomocou vodíkovej plazmy

Použitie vodíkovej plazmy na redukciiu železných materiálov predstavuje inovatívnu alternatívu k tradičným metódam redukcie a môže zlepšiť efektívnosť procesu pri znižovaní emisií skleníkových plynov. Vodíková plazma je vysoko energetický stav vodíka, ktorý poskytuje výnimočne vysokú reaktivnosť, čo z nej robí účinný nástroj na redukciiu železných oxidov na kovové železo.

Potenciál redukcie Fe materiálov pomocou vodíkovej plazmy bol potvrdený viacerými štúdiami [116, 117]. Isnaldi R. Souza Filho a kol. sa zaoberali hybridnou redukciiou hematitových peliet, ktorá kombinuje dva procesy: DR (priama redukcia v atmosfére vodíka v peciach) a HPR (redukcia vodíkovou plazmou), ako je znázornené na **Obr. 43** [118]. Zistili, že maximálne využitie a najväčší potenciál úspor vodíka sa dosiahli, keď boli hematitové pelety najprv zredukované o 38 % pri 700 °C v atmosfére H<sub>2</sub> a následne ďalej zredukované na kvapalné železo v plazmovej peci použitím zmesi Ar-10 % H<sub>2</sub>.

Celkovo prebieha redukcia rýchlejšie pri použití vodíkovej plazmy (alebo kombinácie procesu priamej redukcie (DR) a vodíkovej plazmy) než pri použití samotného procesu DR. Úplná redukcia hematitu na kvapalné železo je dosiahnutá už po 15 minútach expozície vodíkovej plazme. Naopak, pri procese DR sa vytvára pórovité železo približne za 70 minút pri 700 °C a asi za 40 minút pri 900 °C pri priamom vystavení hematitu vodíku. Okrem toho, oblúčková plazma funguje oveľa stabilnejšie pri spracovaní čiastočne zredukovaných oxidov (napríklad peliet zredukovaných o 38 %) v porovnaní s použitím hematitových materiálov ako počiatočného vstupu [118].



Obr. 43 Celkový trend účinnosti spotreby vodíka počas procesu priamej redukcie (znázornený bordovou čiarou), procesu redukcie vodíkovou plazmou – HPR (modrá prerušovaná čiara) a pri hybridnej redukcii (zelená čiara) [118].

Vodíková plazma má potenciál výrazne zlepšiť proces redukcie železa, zvýšiť efektivitu a kvalitu produkcie a zároveň prispieť k udržateľnejšiemu priemyselnému procesu. S ďalším vývojom a optimalizáciou tejto technológie by mohla byť široko implementovaná v priemyselných aplikáciách.

### 8.8. Riziká, výhody a nevýhody vodíkovej redukcie na základe výskumov zo sveta

Kritickým bodom pri redukcii železných materiálov pomocou vodíka je predovšetkým dosiahnutie podmienok, pri ktorých je reakcia termodynamicky priaznivá a môže efektívne prebiehať. To si vyžaduje udržiavanie vysokej teploty, zvyčajne okolo 800 °C, ktorá je potrebná na účinné priebeh redukčných reakcií.

Dôležitým faktorom je tiež riadenie tlaku vodíka, pretože vyšší tlak môže zvýšiť rýchlosť redukcie vďaka väčšej prístupnosti molekúl vodíka so železnými oxidmi. Kinetiku reakcie významne ovplyvňujú aj fyzikálne vlastnosti železných oxidov, ako sú veľkosť častíc, pórovitosť a konkrétny typ oxidu (hematit, magnetit a pod.). Je nevyhnutné optimálne kontrolovať tieto parametre – teplotu, tlak vodíka a vlastnosti materiálu – aby bol redukčný proces efektívny aj v priemyselnom prostredí. To zahŕňa

dôkladné riadenie reakčného prostredia, aby sa zabránilo reoxidácii zredukovaného železa, najmä kontrolou zloženia plynu, konkrétne pomeru vodíka k vytvorenej vodnej pare.

Redukcia železných oxidov vodíkom je témou, ktorá bola rozsiahlo skúmaná v mnohých štúdiách. Napriek tomu stále existujú určité nejasnosti, pokiaľ ide o detaily tohto procesu. Jednou z oblastí neistoty je vplyv zmien v zložení zmesi  $H_2$ - $H_2O$ , ktorá ovplyvňuje kinetiku redukčného procesu.

Aj keď bolo vykonaných množstvo výskumov o termodynamike a kinetike redukcie železných oxidov pomocou  $CO$ ,  $H_2$  a ich zmesí s cieľom lepšie porozumieť mechanizmom redukcie, existuje kritická potreba ďalej skúmať interakcie medzi  $CO$  (a  $CO_2$ ) a  $H_2$  (a  $H_2O$ ) v širokom rozsahu teplôt. To pomôže identifikovať najefektívnejšiu koncentráciu  $H_2$  pre redukčný proces. Kinetika redukcie železných oxidov pomocou vodíka naďalej zostáva predmetom výskumu; účinky zmeny zloženia plynu a ďalších reakčných podmienok, ako sú prietok redukčného plynu, tlak a teplota, nie sú ešte úplne pochopené. Všetky doterajšie výskumy sa zhodujú, že kinetika redukcie železných oxidov pomocou vodíka je rýchlejšia pri vyšších teplotách (až približne do  $1000\text{ }^{\circ}C$ ).

Parametre ako teplota, priemer častíc a pórovitosť častíc významne ovplyvňujú redukčné reakcie. Najpomalšou fázou je redukcia wüstitu na železo, pretože tento krok zahŕňa odstránenie väčšiny kyslíka z rudy a väzba medzi kyslíkom a železom je v tejto fáze najsilnejšia. Vo výskumných štúdiách bolo vyvinutých niekoľko modelov na redukciu železných oxidov vodíkom. Porovnania medzi týmito modelmi a experimentálnymi výsledkami ukazujú, že hoci modely môžu poskytovať pomerne presné výsledky, niektoré parametre nemusia byť správne odhadnuté. Táto nezhoda je čiastočne spôsobená zložitou povahou experimentálnych podmienok, ktoré zahŕňajú množstvo premenných, ktoré je potrebné zohľadniť. Preto je presné určenie týchto parametrov na základe obmedzených experimentálnych údajov náročné a vplyv niektorých parametrov (napr. teplota, prietok, tlak a fyzikálno-chemický stav častíc) je vysoko vzájomne prepojený.

Na zlepšenie modelovania a predikcie parametrov by sa mal použiť komplexný súbor experimentálnych údajov, aby sa presnejšie študovala kinetika. Okrem toho by bolo prospešné preskúmať chemickú kinetiku redukcie železných oxidov vodíkom pri veľmi malých veľkostiach častíc, aby sa minimalizovali prekrývajúce sa účinky rýchlosti chemickej reakcie, prenosu hmoty a difúzie.

Pri priamej redukcii železných materiálov vodíkom by sa mali dôkladnejšie preskúmať tieto hlavné kroky:

- prenos vodíka k povrchu redukovaného materiálu;
- difúzia prichádzajúceho plynu cez hrubý film obklopujúci redukovaný materiál;
- difúzia vo vnútri povrchových pórov;
- adsorpcia vodíka na medzifázovom rozhraní;
- následné odstránenie kyslíka prostredníctvom reakcií na fázovom rozhraní;
- tvorba vodnej pary, železných oxidov a dvojmocného železa;

- desorpcia všetkých plynov vznikajúcich pri reakciách;
- difúzia pevných reakčných produktov v tuhom stave;
- spätná difúzia plynných produktov smerom k povrchu;
- a prenos plynných produktov od povrchu redukovaného materiálu.

Vývoj termodynamických modelov je kľúčový pre počítačové štúdium vplyvu rôznych premenných na redukciiu železných oxidov vodíkom za rovnovážnych podmienok. Cieľom je vytvoriť jednoduchý model, ktorý dokáže predpovedať výstupné parametre (množstvo, chemické a mineralogické zloženie, celkové teplo) na základe vstupnej chemickej analýzy železných materiálov. Niektoré modely však nedokážu presne predpovedať mechanizmus reakcie, pretože nezohľadňujú kinetiku pozorovanú v experimentoch. Výsledky výrazne ovplyvňuje aj mikroštruktúra produktu po redukcii. Fázové premeny počas redukcie vedú k zložitým zmenám v mikroštruktúre, ktorá následne ovplyvňuje transport redukčných plynov. Dôležitou kinetickou bariérou je nukleácia pri tvorbe železa. Výskum v tejto oblasti je zatiaľ obmedzený. Veľkosť častíc má taktiež významný vplyv na metalizáciu – pôvodne sa považovala za nepodstatnú kvôli rýchlej difúzii vodíka, no preprava kyslíka a odstraňovanie vodnej pary z reakčnej zóny predstavujú značné kinetické výzvy.

Detailné skúmanie ideálnej veľkosti Fe peliet alebo rúd je dôležité pre optimalizáciu kinetiky redukcie vodíkom a metalizácie železných oxidov. Počas redukcie dochádza k objemovému nárastu peliet. K puchnutiu dochádza najmä pri redukcii wüstitu na železo, keď vznikajú ihličkovité kryštály, čo vedie k expanzii a oslabeniu pevnosti materiálu. Priemyselné štúdie o puchnutí a redukcii peliet sú často nekonzistentné v dôsledku rozdielov v ich počiatočnom zložení, hustote, veľkosti a pórovitosti. Neexistuje jednoznačný názor na to, ako tieto faktory ovplyvňujú proces redukcie, čo vedie k protichodným výsledkom výskumov. Zásadný vplyv má aj chemické zloženie materiálu – obsah železných a neželezných oxidov, hlušiny a nečistôt – ktoré výrazne ovplyvňuje dynamiku redukcie aj kvalitu konečného produktu.

Kinetika redukčných reakcií sa spomaľuje pri rudách s vyšším obsahom nečistôt. V prípade syntetických práškov s čistotou 99,5–99,9 % však vplyv jednotlivých nečistôt na redukciiu zatiaľ nebol podrobne skúmaný. Štúdie ukazujú, že čisté syntetické prášky sa redukujú vodíkom najefektívnejšie, pričom dosahujú vysoký stupeň redukcie (95–99 %). Aj pri vysoko čistých oxidov železa však kinetiku výrazne ovplyvňuje makroštruktúra (veľkosť častíc, pórovitosť), mikroštruktúra (veľkosť kryštálov, vakancie, nečistoty) a experimentálne podmienky (teplota, čas, metódy). V súčasnosti preto neexistuje univerzálny kinetický model, ktorý by zohľadňoval rozdiely v zložení a čistote syntetických práškov. Každý nový typ syntetického prášku vyžaduje vlastné merania a analýzu kinetiky. Tieto materiály majú jedinečné vlastnosti, ako chemické a mineralogické zloženie, veľkosť a morfológiu povrchu. Do budúcnosti je potrebné vyvinúť podrobnejšie matematické modely redukcie oxidov železa vodíkom, ktoré budú zohľadňovať aktuálne zloženie a čistotu použitých materiálov.

Použitie vodíka na redukciiu železných materiálov prináša významné výhody – nielen environmentálne, ale aj z hľadiska termodynamiky a kinetiky. Umožňuje redukciiu pri nižších teplotách, s vyšším stupňom metalizácie a nižším obsahom nečistôt, keďže ako



plyn nevnaša do systému ďalšie kontaminanty ako uhlíkové redukčné činidlá. Súčasná potreba nahradiť vysokoemisné vysoké pece udržateľnejšími technológiami je poháňaná klimatickou krízou. Napriek inováciám zostáva ocel' nenahraditeľná kvôli svojej dostupnosti a vlastnostiam, a preto nové metódy musia zachovať bezpečnosť, efektivitu a hospodárnosť tradičných procesov.

Problémom je však vysoká cena výroby vodíka, jeho energetická náročnosť a rizikovosť (vysoká horľavosť a výbušnosť). Účinné využitie vodíka si vyžaduje veľké objemy, vysoký tlak a prísne bezpečnostné opatrenia. Navyše chýbajú detailné analýzy rizík a legislatíva pre použitie vodíka v metalurgii. Aby bol vodík prínosný, musí pochádzať z nízkouhlíkových (ideálne obnoviteľných) zdrojov. Potrebná je tiež infraštruktúra pre výrobu, skladovanie a transport vodíka. Rôzne výrobné procesy si vyžadujú rôznu čistotu vodíka – DRI proces vyžaduje vysokú čistotu, ktorú súčasné technológie často nedosahujú. Úspešná redukcia rúd vodíkom závisí aj od kvality vstupného materiálu, typu zariadenia, monitorovania spalín a vhodnosti materiálov prichádzajúcich do kontaktu s vodíkom. Výzvou ostáva zabezpečenie kvalitnej rudy, ako aj problémy s rozpadom peliet pri nízkych teplotách či zlepením vsádzky. Keďže redukcia vodíkom je endotermická, udržiavanie potrebnej teploty v peci je náročné a môže spôsobiť nestabilitu procesu.

## 8.9. Zhrnutie poznatkov z výskumu oblasti redukcie Fe oxidov a peliet vodíkom

Na záver kapitoly možno zhrnúť, že redukcia železných oxidov pomocou vodíka predstavuje mimoriadne perspektívnu a zároveň ekologicky prijateľnú alternatívu k tradičným uhlíkovým redukčným procesom. Výsledky rozsiahlych laboratórnych výskumov jednoznačne potvrdzujú vysokú účinnosť vodíka ako redukčného činidla, pričom jeho výkonnosť výrazne prevyšuje účinky oxidu uhoľnatého, najmä pri vyšších teplotách v rozmedzí 800 až 900 °C. Redukcia prebieha vo viacerých krokoch, pričom najpomalšou a kineticky najnáročnejšou fázou je premena FeO na kovové železo. Práve táto fáza často rozhoduje o celkovej efektívite procesu, a preto jej venovali výskumy zvýšenú pozornosť.

Zásadný vplyv na priebeh redukcie majú parametre ako teplota, zloženie redukčnej atmosféry, tlak, prietok plynu, ako aj fyzikálne a chemické vlastnosti samotného materiálu. Zloženie atmosféry sa ukázalo ako kľúčové – čistý vodík dosahuje najlepšie výsledky, zatiaľ čo prítomnosť inertných plynov alebo oxidu uhoľnatého môže účinnosť znižovať. Veľký význam má aj štruktúra materiálu – vyššia pórovitosť a nižšia hustota napomáhajú lepšej difúzii plynu, čo vedie k rýchlejšej a rovnomernejšej redukcii. Z tohto hľadiska sa železné pelety ukazujú ako mimoriadne vhodný materiál – ich homogénne zloženie, definovaný tvar a rovnomerné rozloženie pórov umožňujú spoľahlivé a reprodukovateľné výsledky.

Zaujímavé sú tiež poznatky o vplyve prietoku a tlaku vodíka. Aj keď zvýšenie týchto parametrov môže proces urýchliť, ich účinok nie je lineárny a má svoje limity. Optimálne nastavenie týchto faktorov je preto nevyhnutné pre maximalizáciu účinnosti, bez zbytočného plytvania vodíkom. V tejto súvislosti sa čoraz viac diskutuje aj o

potenciáli vodíkovej plazmy – inovatívneho prístupu, ktorý využíva reaktívnejší stav vodíka na ešte efektívnejšiu redukciiu v kratšom čase.

Hoci laboratórne výsledky ukazujú veľký potenciál, dôležitou otázkou do budúcnosti zostáva implementácia týchto poznatkov do priemyselnej praxe. Bude potrebné prehliť poznanie o vplyve nečistôt, optimalizovať dizajn reaktorov a vyvinúť technológie, ktoré umožnia škálovanie procesu bez straty efektivity.

Pozornosť si zasluhujú aj moderné technológie, ako je redukciiu vodíkovou plazmou (HPR), ktoré dosahujú vysokú rýchlosť a účinnosť, no zatiaľ narážajú na problémy s vysokou energetickou náročnosťou. Z pohľadu udržateľnosti a ekonomiky je kľúčové riešiť aj dostupnosť vodíka, najmä jeho výrobu z obnoviteľných zdrojov a logistickú integráciu do existujúcich výrobných reťazcov.

Prehľad súčasnej literatúry ukazuje, že hoci má vodík značný potenciál ako redukčné činidlo, existuje stále množstvo nezodpovedaných otázok. Výskumy často prebiehajú za rôznych podmienok – líšia sa teplotou, tlakom, prietokom plynu či typom použitého materiálu, čo výrazne komplikuje porovnávanie výsledkov a znemožňuje vytvoriť jednotné závery. Okrem toho majú kľúčový vplyv aj vlastnosti samotnej rudy, najmä jej pórovitosť, hustota a obsah vedľajších oxidov, ako napríklad  $\text{SiO}_2$  alebo  $\text{MgO}$ , ktoré môžu proces redukcie výrazne ovplyvniť. Závery jednotlivých autorov sa preto v niektorých aspektoch rozchádzajú – napríklad v hodnotení vplyvu zloženia redukčnej atmosféry pri hodnotení puchnutia peliet počas redukcie. Tieto rozdiely poukazujú na potrebu ďalšieho výskumu a zjednotenia experimentálnych prístupov.

Celkovo možno konštatovať, že vodíková redukciiu železitých materiálov nie je len teoretickou víziou, ale reálnym smerom vývoja metalurgického priemyslu. Výskumy jednoznačne ukazujú, že vodík je mimoriadne účinné činidlo, najmä pri optimálnej kombinácii teploty, tlaku, zloženia atmosféry a materiálových vlastností. Pelety sa ukazujú ako ideálny materiál pre testovanie aj aplikáciu, a vývoj technológií ako vodíková plazma môže v budúcnosti priniesť revolúciu v spracovaní železa bez emisií  $\text{CO}_2$ .

#### **8.10. Výsledky laboratórneho výskumu zameraného na redukciiu Mn materiálov vodíkom**

Zatiaľ čo problematika redukcie železných (Fe) materiálov vodíkom bola predmetom rozsiahleho vedeckého skúmania a je dobre zdokumentovaná v odbornej literatúre, redukciiu mangánových (Mn) materiálov sa v porovnaní s ňou venuje výrazne menej pozornosti. Táto oblasť pritom predstavuje dôležitý výskumný priestor vzhľadom na rastúci dopyt po ekologických a energeticky efektívnych technológiách výroby kovov.

Mangán je z technologického hľadiska mimoriadne významný prvok. V metalurgii zohráva kľúčovú úlohu najmä vo ferozliatinárskom priemysle, kde sa využíva pri výrobe feromangánu a silikomangánu, ktoré slúžia ako legujúce prísady pri výrobe vysokopevných a korózii odolných ocelí. Okrem toho sa mangán uplatňuje aj v inom

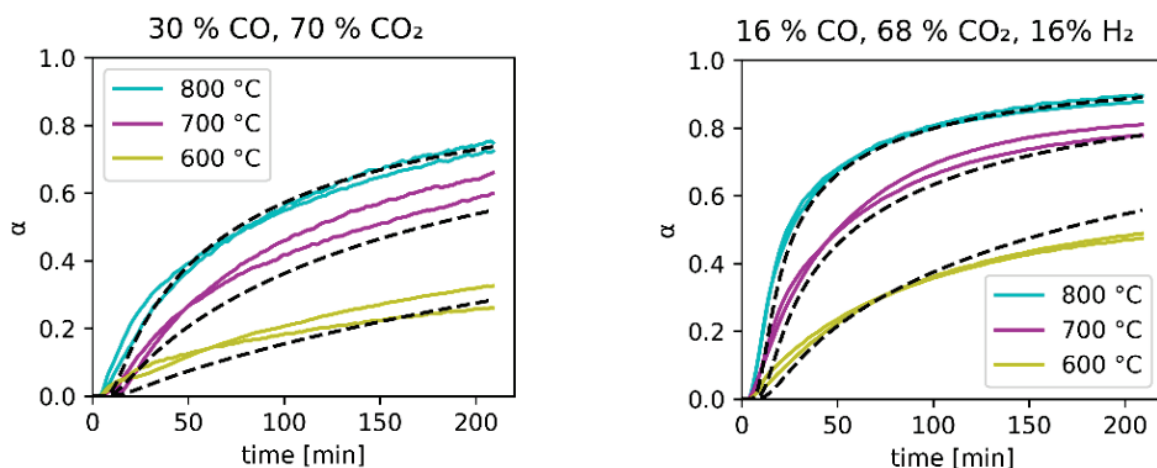
spektre priemyselných odvetví. V chemickom priemysle sa využíva pri výrobe oxidov, sušiacich činidiel a katalyzátorov. V elektrotechnike, najmä v oblasti batériových technológií, má mimoriadny význam oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ ), ktorý je základnou zložkou v suchých článkoch a lítium-iónových batériách. Mangán sa tiež pridáva do hliníkových zliatin za účelom zvýšenia pevnosti a odolnosti voči korózii, využíva sa v sklárskom priemysle na odstránenie farebných nečistôt a v keramickom priemysle ako pigment [119].

Vzhľadom na túto širokú škálu využitia a aktuálne smerovanie priemyselnej výroby k nízkouhlíkovým technológiám je logickým krokom preskúmať aj možnosti redukcie mangánových oxidov vodíkom. Vodík ako čisté redukčné médium môže predstavovať sľubnú alternatívu ku konvenčným spôsobom výroby, ktoré sú často energeticky náročné a spojené s produkciou skleníkových plynov.

Cieľom tejto kapitoly je predstaviť výsledky laboratórneho výskumu zameraného na redukciiu vybraných mangánových materiálov vodíkom, analyzovať priebeh redukčných reakcií, identifikovať optimálne podmienky a zhodnotiť potenciál tohto procesu pre budúce priemyselné aplikácie. Výsledky zároveň dopĺňajú doterajšie poznatky v oblasti, ktorej sa v porovnaní s redukciiou železných materiálov doposiaľ nevenovalo dostatočné množstvo systematického výskumu.

Vodík ako redukčné činidlo bol v štúdiách používaný v prípade predredukcie – redukcia vyšších oxidov  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  na  $\text{MnO}$ . Redukcia  $\text{MnO}$  na  $\text{Mn}$  prebieha len v prítomnosti uhlíka [120, 121].

T.L. Schanche a M. Tangstad sledovali redukciiu v rôznych redukčných plynných zmesiach. Prídavok  $\text{H}_2$  mal v prípade redukcie Mn rudy Nchwaning (oxidická ruda –  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) pozitívny vplyv - redukcia prebiehala intenzívnejšie (**Obr. 44**). Pridanie vodíka výrazne zlepšilo kinetiku redukcie Nchwaningovej rudy, čím sa rýchlosť reakcie zvýšila [122]. Toto tvrdenie potvrdili vo svojej publikácii aj Didier Ngoy et al., kde prítomnosť vodíka v redukčnej zmesi malo pozitívny vplyv na kinetiku redukcie [123]. Cheraghi et. al vo svojej štúdii uvádzajú, že redukčné reakcie s  $\text{H}_2$  sú výrazne rýchlejšie než s oxidom uhoľnatým ( $\text{CO}$ ), najmä v rozsahu teplôt 400–900 °C. Tento rozdiel sa pripisuje nielen vyššej reaktivite  $\text{H}_2$ , ale aj schopnosti preniknúť do pórovitej štruktúry pevných látok, čím sa znižuje difúzne obmedzenie reakcie. Autori ďalej poukazujú na to, že vodík je najefektívnejší v tzv. „predredukčných“ podmienkach – teda v zóne pece pred vstupom do vysokej teploty, kde ešte nie je potrebná karbotermická redukcia na kovový mangán. V tomto rozsahu môže  $\text{H}_2$  dosiahnuť prakticky úplnú redukciiu vyšších oxidov na  $\text{MnO}$ , čo výrazne uľahčuje následné spracovanie materiálu (napr. v elektrickej oblúkovej peci) [121].

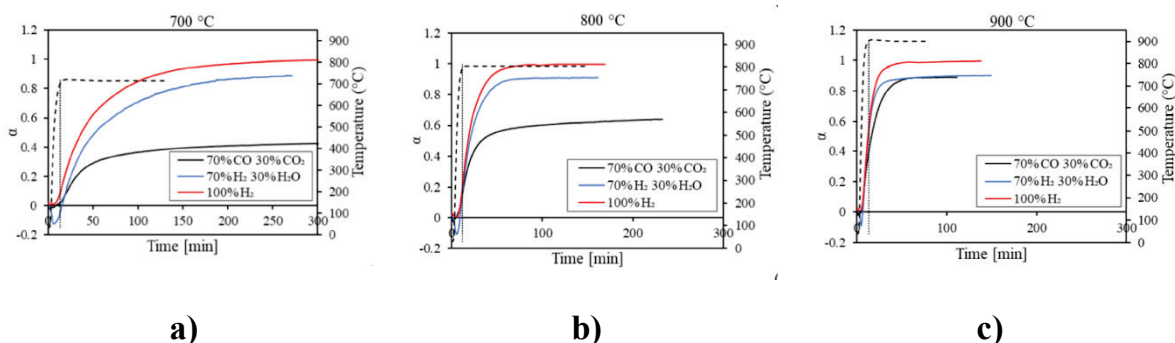


Obr. 44 Redukcia Mn rudy Nchwaning v rôznych redukčných zmesiach [122]

Davies et al. sa taktiež venovali výskumu redukcii mangánovej rudy Nchwaning pomocou vodíka v porovnaní s tradičnými redukčnými plynmi na báze CO a CO<sub>2</sub>. Cieľom bolo porovnať účinnosť a kinetiku týchto plynov pri rôznych teplotách. V experimentoch sa testovali tri hlavné plynové zmesi: CO/CO<sub>2</sub> (typické pre priemyselnú prevádzku), čistý H<sub>2</sub> a kombinované zmesi CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> [124].

Redukcia bola sledovaná pri rôznych teplotách (**Obr. 45**), pričom dôraz sa kládol na stanovenie hmotnostného úbytku, reakčných rýchlostí a zvyškových fáz pomocou RTG difrakcie a chemických analýz. Výsledky ukázali, že vodík zabezpečuje rýchlejšiu redukciu v počiatočných štádiách, a to najmä v prípade vyšších oxidačných stavov mangánu (napr. MnO<sub>2</sub>) [124].

Zároveň bolo pozorované, že prítomnosť vodíka znižuje energetickú náročnosť redukčného procesu a vedie k vyššiemu stupňu redukcie pri nižších teplotách. Štúdiá tiež zdôrazňujú dôležitosť mineralogického zloženia rudy [124].



Obr. 45 Porovnanie vplyvu teploty a zloženia redukčnej zmesi na stupeň redukcie Nchwaning Mn rudy [124]

Podobne ako pri Fe surovinách má teplota analogický efekt na rýchlosť redukčných reakcií - rýchlosti redukcie sa zvyšujú so zvyšujúcou sa teplotou redukcie [122, 125].

Tangstad et. al sa vo svojej štúdii venovali využitiu vodíka ( $H_2$ ) ako alternatívneho redukčného činidla pri výrobe mangánových ferozliatin, konkrétne v preredukčnej fáze pyrometalurgického procesu. Hlavným cieľom bolo zhodnotiť potenciál vodíka pri redukcii vyšších mangánových oxidov (napr.  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ) na oxid mangánnatý ( $MnO$ ). V experimentoch boli analyzované tri druhy mangánových rúd: Comilog, Nchwaning a UMK, ktoré sa líšili z hľadiska oxidačného stupňa mangánu, obsahu železa, karbonátov a vlhkosti. Testované boli rôzne redukčné plynné zmesi vrátane čistého  $H_2$ , zmesí  $H_2/H_2O$  a  $CO/CO_2$ , ako aj ich kombinácie. Redukčné experimenty prebiehali v teplotnom rozsahu 365–950 °C a využívali techniky ako termogravimetrická analýza (TGA), röntgenová difrakcia (XRD) a chemické rozboru pomocou XRF a titrácií. Výsledky preukázali, že prítomnosť vodíka výrazne zvyšuje rýchlosť redukcie v porovnaní s CO. Nárast rýchlosti redukcie sa pohyboval v rozmedzí 20 až 100 %, pričom najvýraznejší efekt bol zaznamenaný pri vyšších oxidačných stavoch rúd. Comilog ruda, charakteristická vysokým obsahom kyslíka a nízkym podielom železa, sa redukovala najrýchlejšie. Z environmentálneho hľadiska autori ukazujú, že implementácia vodíka do preredukčnej zóny môže výrazne znížiť celkovú spotrebu uhlíka a emisie  $CO_2$ . Modelový výpočet ukázal, že ak by sa dosiahla úplná preredukcia pomocou  $H_2$ , emisie  $CO_2$  by mohli klesnúť z 1084 kg na približne 743 kg  $CO_2$  na tonu vyrobeného kovu, čo predstavuje úsporu až 31 %. Hoci  $H_2$  nedokáže nahradiť uhlík v celom procese (napríklad v redukcii  $MnO$  na kovové Mn), jeho využitie v preredukcii je kľúčové pre znižovanie uhlíkovej stopy ferozliatinárskeho priemyslu [126].

Sarkar et al. štúdii sa venovali izotermickej predredukcii mangánovej rudy typu Nchwaning pomocou vodíka ( $H_2$ ). Experimenty boli realizované v laboratórnej vertikálnej termogravimetrickej peci za izotermických podmienok. Ruda sa najskôr charakterizovala pomocou XRD, XRF, SEM, pyknometrie a BET analýzy. Redukcia prebiehala pri teplotách 500 °C, 600 °C, 700 °C a 800 °C počas 120 minút, pričom sa zaznamenával priebeh úbytku hmotnosti ako indikátor redukcie. Výsledky preukázali, že efektívna redukcia  $Fe_2O_3$  na kovové železo a  $Mn_2O_3$  (resp.  $MnO_2$ ) na  $MnO$  sa dosiahla najmä pri vyšších teplotách – teda pri 700 °C a 800 °C. Naopak, pri 500 °C a 600 °C bola redukcia neúplná [127].

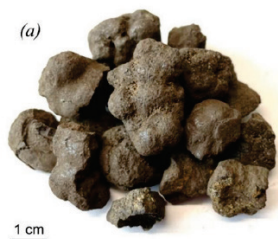
Pri redukcii mangánových rúd vo vodíku pri 1 000 °C dochádza nielen k redukcii vyšších oxidov mangánu na  $MnO$  ale redukované sú aj vyššie oxidy Fe na kovové Fe [120, 126]. Pri zvýšení teploty v rozsahu od 1 100 °C až 1 200 °C dochádza k zvýšeniu stupňa redukcie a zvyšuje sa aj rýchlosť redukcie [128]. Najvýznamnejší vplyv na redukciiu Mn rúd vodíkom má rôznorodosť chemického zloženia a komplexnosť mineralogického zloženia [120]. Vo všeobecnosti je možné poznamenať, že zásadný vplyv na redukciiu vodíkom má samotná povaha redukovaného materiálu, hlavne jeho mineralogické zloženie. Najvýhodnejšie je redukovať materiály v oxidickej forme (pyroluzit v mangánovej rude). Redukčné reakcie sa spomaľujú v prípade rúd s vyšším obsahom hlušiny. Obsah kremíka v rude výrazne ovplyvňuje redukované Mn rudy, viažúc prvky mangánu a železa do fáz fayalitu a tefroitu [129].

Vedci sa zaoberali aj karbotermickou redukciiu (prímes grafitu) Mn rúd v atmosfére vodíka. Karbotermická redukcia mangánových rúd prebiehala v dvoch hlavných etapách. V prvom stupni sa redukovali vyššie oxidy mangánu na MnO a oxidy železa na kovové železo. Druhý stupeň zahŕňal redukciiu oxidov mangánu na karbidy [128]. Stupeň redukcie oxidu mangánu a najmä oxidu kremičitého bol veľmi vysoký pri redukčnej teplote 1200 °C. Oxid kremičitý sa zredukoval na karbidovú fázu; vznikli aj silicidy feromangánu. Kovová fáza v redukovanej vzorke po 180 minútach redukcie obsahovala 1,2 až 1,9 % C a 21 až 22 % Si [130].

V posledných rokoch sa pozornosť čoraz viac sústreďuje aj na problematiku spracovania železomangánových konkrécií, a to najmä v súvislosti s ich potenciálom ako alternatívneho zdroja strategických kovov a s rozvojom nízkoemisných technológií. Výskum sa zameriava predovšetkým na možnosti redukcie oxidov mangánu a železa vodíkom ako ekologickejšiu alternatívu ku konvenčným karbotermickým procesom [129, 131].

Drakshayani et al. sa venovali redukcii hlbokomorských mangánových konkrécií (nodulov) pomocou vodíka ( $H_2$ ), s cieľom preskúmať ich reaktivitu, mechanizmus redukcie a kinetiku tohto procesu. Manganánové noduly, odobraté z Indického oceánu v hĺbke 3000 m, predstavujú komplexnú zmes oxidov mangánu a železa spolu s menšími množstvami kovov ako Cu, Ni, Co a Cr [131]. Autori sa zamerali na komplexnú charakterizáciu materiálu pomocou Mössbauerovej spektroskopie, RTG difrakcie, infračervenej spektroskopie (IR) a termogravimetrickej analýzy (TGA). Redukcia v atmosfére vodíka bola skúmaná v dynamickom aj izotermickom režime v teplotnom rozsahu 130–500 °C. Identifikované boli štyri hlavné štádiá redukcie, pričom v počiatočných fázach išlo najmä o uvoľňovanie adsorbovanej vody a rozklad oxyhydroxidov, zatiaľ čo vo vyšších teplotách prebiehala postupná redukcia kovových oxidov na nižšie oxidačné stupne alebo až do kovovej formy. Redukcia oceánskych mangánových nodulov vodíkom je viacstupňový proces, v ktorom zohráva významnú úlohu voda, pórovitá štruktúra materiálu, ako aj prítomnosť viacerých kovových zložiek. Redukcia kovov ako Cu, Ni a Co môže mať katalytický vplyv na celý proces [131].

Brustad et al. sa taktiež zaoberali spracovaním polymetalických hlbokomorských mangánových nodulov (**Obr. 46**) prostredníctvom kalcinácie a predredukcie v atmosfére vodíka ( $H_2$ ) a metánu ( $CH_4$ ). Hlavným cieľom bolo charakterizovať materiálové a štruktúrne zmeny nodulov počas týchto procesov a zhodnotiť účinnosť jednotlivých redukčných plynov pri premene mangánových a železitých oxidov na redukované formy, ktoré sú vhodnejšie pre následnú metalurgickú extrakciu cenných kovov ako Mn, Fe, Ni, Cu a Co [129].



Obr. 46 Polymetalické mangánové noduly (konkrécie) [129]

Noduly, získané z oblasti Clarion-Clipperton v Tichom oceáne, obsahovali dominantne  $\text{MnO}_2$  (pyroluzit) a  $\text{FeOOH}$  (goethit), spolu s významnými podielmi kremičitanov a karbonátov. Ich počiatková charakterizácia zahŕňala chemické analýzy (XRF), fázovú analýzu (XRD), morfológické pozorovania (SEM-EDS) a termické testy (TGA/DSC). Kalcinačné experimenty prebiehali do  $1000^\circ\text{C}$ . V predredukčnej časti boli noduly vystavené pôsobeniu  $\text{H}_2$  a  $\text{CH}_4$  v prietokovej peci pri teplotách  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Výsledky ukázali, že vodík zabezpečuje výrazne efektívnejšiu redukciiu než metán, najmä pri teplote  $900^\circ\text{C}$ , kde došlo k úplnej redukcii  $\text{FeOOH}$  na Fe a výraznej redukcii  $\text{MnO}_2$  na  $\text{MnO}$ . Pri použití metánu bola redukcia menej efektívna a často sprevádzaná tvorbou pevných uhlíkových zvyškov. Mineralogické zmeny počas predredukcie boli detailne sledované XRD a SEM. Po redukcii vodíkom sa v štruktúre objavili zvyšky  $\text{MnO}$  a kovové Fe, pričom morfológia ukázala vyššiu pórovitosť, čo je priaznivé pre ďalšie spracovanie. Prítomnosť Ni a Co nebola významne ovplyvnená pri týchto teplotách, čo naznačuje potrebu dodatočných krokov na ich spracovanie. Autori zároveň hodnotili aj termodynamické a kinetické aspekty reakcií. Redukcia  $\text{H}_2$  prebiehala rýchlejšie a rovnomernejšie než pri  $\text{CH}_4$ , čo sa pripisuje nielen vyššiemu redukčnému potenciálu  $\text{H}_2$ , ale aj jednoduchšiemu mechanizmu (bez tvorby uhlíkových zvyškov). Z kinetického hľadiska boli reakcie s  $\text{H}_2$  menej difúzne obmedzené. Predredukcia polymetalických nodulov vodíkom predstavuje účinný spôsob prípravy materiálu na ďalšiu extrakciu kovov, a to najmä z pohľadu dekarbonizácie spracovateľských technológií. Vodík umožňuje efektívnu transformáciu hlavných oxidov bez kontaminácie uhlíkom, čo je výhodou najmä pre čisté extrakčné postupy. Táto metóda má potenciál byť súčasťou udržateľných spracovateľských reťazcov využívajúcich suroviny z oceánskych hĺbín [129].

V súčasnosti sú vo vývoji nové bezuhlíkové technológie na báze vodíka aj v procese výroby ferozliatin ( $\text{Mn}_{\text{kov}}$ ,  $\text{FeMn}$  a  $\text{AlMn}$ ), konkrétne proces HALMan. Proces HALMan má tri hlavné procesy - predredukciu Mn rudy/oxidov na  $\text{MnO}$ , taviacu aluminotermickú redukciiu predredukovanej rudy a jednotku na úpravu plynu na uskutočnenie vodíkoveho cyklenia a ohrev vodíka pre predredukčný reaktor. Celková spotreba energie v procese HALMan je nízka; menej ako  $1500\text{ kWh/t}$  kovu Mn a menej ako  $1400\text{ kWh/t}$  zliatin  $\text{AlMn}$ . Spotreba energie sa znižuje so zvyšujúcim sa obsahom Al v zliatine. Emisie  $\text{CO}_2$  z procesu HALMan sú nevýznamné; Výroba zeleného  $\text{FeMn}$  týmto procesom namiesto súčasných komerčných technológií zabráni emisiam asi  $1,5\text{ t CO}_2/\text{t FeMn}$  [132].

Kapitola sa venuje teoretickej analýze správania rôznych typov mangánových rúd počas redukcie vodíkom a poskytuje komplexný pohľad na faktory ovplyvňujúce účinnosť



tohto procesu. Výsledky experimentov ukazujú, že rýchlosť a rozsah redukcie nie sú ovplyvnené len samotným redukčným činidlom, ale do značnej miery závisia aj od mineralogického zloženia a štruktúry rúd. Porovnaním rôznych druhov mangánových materiálov bolo možné identifikovať, ktoré typy sú vhodnejšie na redukciiu vodíkom, a tým efektívnejšie pre aplikáciu v praxi. Vodík sa v tejto kapitole potvrdzuje ako vysoko účinné redukčné médium, najmä v počiatočných štádiách redukcie, teda pri premene vyšších oxidov mangánu na MnO. Takéto využitie vodíka má význam nielen z technologického hľadiska, ale aj z environmentálneho pohľadu, keďže redukcia prebieha bez tvorby CO<sub>2</sub> a umožňuje čiastočne nahradiť tradičné uhlíkové činidlá. Závery kapitoly naznačujú, že vhodnou kombináciou typu rudy, teplotného režimu a zloženia plynu je možné optimalizovať redukčný proces tak, aby bol energeticky aj ekologicky efektívnejší. Získané poznatky predstavujú dôležitý príspevok k rozvoju nízkoemisných technológií vo ferozliatinárskom priemysle a zároveň vytvárajú základ pre ďalší výskum zameraný na zavedenie vodíka do predúpravných alebo hybridných redukčných procesov.

## 9. Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom

V súčasnosti prechádza metalurgický priemysel výraznou transformáciou, ktorej cieľom je znižovanie environmentálnej záťaže a prechod k udržateľným výrobným technológiám. V tomto procese zohráva kľúčovú úlohu dôkladný materiálový výskum vstupných surovín, ktorý umožňuje pochopiť ich správanie počas technologických procesov, ako je redukcia vodíkom. Každá ruda alebo peleta má špecifické fyzikálno-chemické a mineralogické vlastnosti, ktoré ovplyvňujú jej redukovateľnosť, reakčnú kinetiku, energetickú náročnosť procesu a kvalitu výsledného kovového produktu. Bez podrobnej analýzy týchto vlastností nie je možné efektívne navrhnuť ani optimalizovať redukčný proces, čo môže viesť k technologickým stratám, zníženej účinnosti a zvýšeným emisiám. Materiálový výskum preto predstavuje nevyhnutný predpoklad pre vývoj inovatívnych nízkouhlíkových technológií, ktoré sú nielen konkurencieschopné, ale aj v súlade s globálnymi klimatickými cieľmi.

Predkladaný výskum sa zameriava na komplexnú charakterizáciu troch skupín materiálov: železných rúd (Fe aglorúd), železných peliet (Fe peliet) a mangánových rúd (Mn rúd). Okrem týchto základných surovín je možný potenciál využitia vodíka ako redukčného činidla aj na iné komodity (napr. aglomeráty, druhotné suroviny, atď.), **Obr. 47.**



Obr. 47 Testované suroviny a materiály

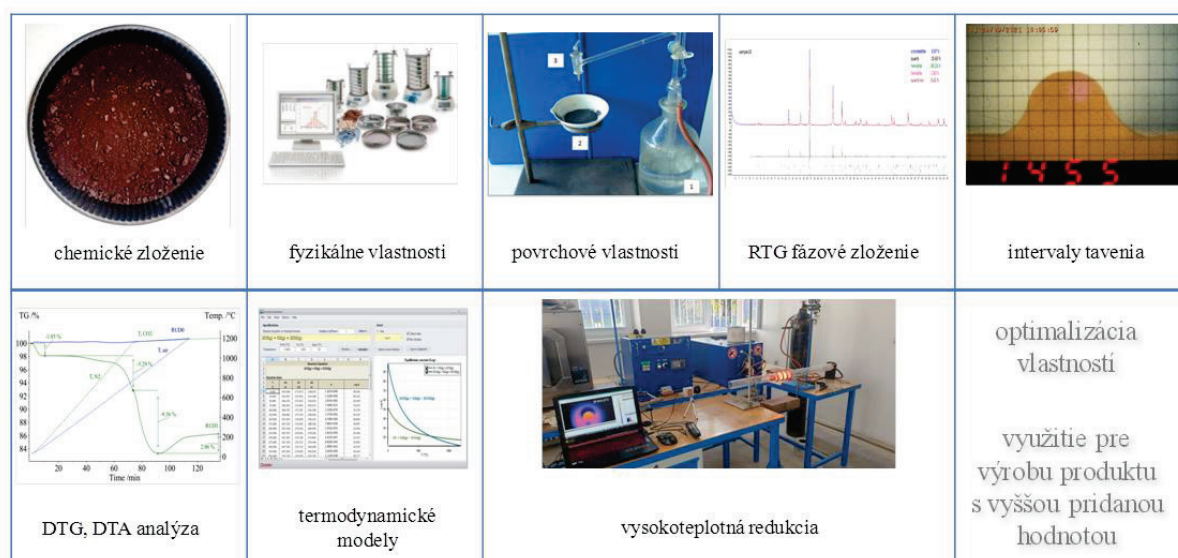
Cieľom je posúdiť vhodnosť surovín pre redukciu vodíkom a identifikovať materiály s najvyšším potenciálom pre priemyselné využitie v bezuhlíkovej metalurgii. Materiálový

výskum železných a mangánových rúd, ako aj železných peliet je komplexný proces, ktorý si vyžaduje osobitý prístup a využitie širokého spektra analytických metód. Každá z týchto surovín má odlišné chemické zloženie, mineralogickú štruktúru, fyzikálne vlastnosti a technologické správanie, čo vyžaduje ich individuálne a podrobné hodnotenie. Výskum preto zahŕňa kombináciu chemických analýz (napr. XRF, AAS), analýzu mineralogického zloženia (XRD, SEM-EDX), merania metalurgických fyzikálnych vlastností (napr. teplota tavenia, pórovitosť) a mechanických testov (napr. pevnosť v tlaku

Rovnako dôležitá je aj mikroštruktúrna analýza vzoriek, ktorá odhaľuje vnútorné usporiadanie a homogenitu materiálu, ako aj potenciálne slabé miesta, ktoré môžu negatívne ovplyvniť priebeh redukčných reakcií. Vzhľadom na to, že redukcia vodíkom prebieha pri kontakte tuhej a plynnej fázy, mimoriadne dôležitým faktorom je pórovitosť materiálu, ktorá určuje priechodnosť a reakčnú plochu pre vodík. Komplexnosť výskumu je ďalej zvýraznená potrebou simulovať reálne vysokoteplotné podmienky, ktoré sa dosahujú v metalurgických reaktoroch.

### 9.1. Materiálový výskum Fe aglorúd

Výber vzoriek Fe aglorúd na experimentálne štúdium bol zameraný na rôznu kvalitu rúd, aby bolo možné zistiť rozdiely v testovaných vlastnostiach týchto rúd a aby bolo možné predikovať ich vhodnosť na redukciu vodíkom. Na **Obr. 48** je uvedená štruktúra použitých metód na stanovenie vlastností analyzovaných Fe aglorúd, ktorá bola využitá v rámci testovania týchto surovín [133].



Obr. 48 Štruktúra použitých metód na stanovenie vlastností Fe aglorúd

V **Tab. 7** sú špecifikované niektoré vlastnosti testovaných Fe aglorúd [133].

Chemické zloženie bolo identifikované použitím viacerých metodík predpísaných normami ISO, ASTM a DIN, ako aj firemnými štandardmi. Aplikované metódy zahŕňali predovšetkým röntgenovú fluorescenciu (XRF), atómovú absorpčnú 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, Langenselbold, Nemecko). Sitová analýza bola realizovaná pomocou vibračného-kyvadlového triediča KVT-U-2 so sadou sít. 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). Povrchové vlastnosti vzoriek boli realizované z dôvodu zistenia možností zbaľovania a výroby surových zbalkov. Boli realizované dve metodiky – metóda voľnej kvapky a kapilárneho nasiakavania.

Tab. 7 Vlastnosti testovaných Fe aglorúd

| Fe agloruda                  |                    |  |  |  |
|------------------------------|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                              |                    | Krivbas<br>(Ukraina)                                                               | Rudomain<br>(Ukraina)                                                               | Carajas<br>(Brazília)                                                                |
| Chemické zloženie<br>(hm. %) | Fe <sub>CELK</sub> | 62.25                                                                              | 58.20                                                                               | 65.23                                                                                |
|                              | SiO <sub>2</sub>   | 7.80                                                                               | 13.40                                                                               | 2.21                                                                                 |
|                              | P                  | 0.03                                                                               | 0.06                                                                                | 0.05                                                                                 |
|                              | S                  | 0.03                                                                               | 0.01                                                                                | 0.01                                                                                 |
| Mineralogické zloženie       | XRD                | hematit,<br>hydrohematit,<br>kremeň                                                | hematit,<br>hydrohematit,<br>hydrátovaný silikát<br>železa,<br>cronstedtit, kremeň  | hematit,<br>kremeň                                                                   |
| Teplota tavenia (°C)         |                    | 1472                                                                               | 1453                                                                                | 1540                                                                                 |

Z výsledkov stanovenia fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností Fe aglorúd rúd vyplýva, že brazílska agloruda Carajas je najkvalitnejšia a pre prvotné experimenty redukcie vodíkom aj najvhodnejšia. Obsah Fe<sub>CELK</sub> je v tejto rude na úrovni 65 hm.%, pričom majoritná časť Fe je vo forme ľahko redukovateľného hematitu. Ruda Carajas má veľmi nízky obsah SiO<sub>2</sub> (vo forme kremeňa), čo by malo pozitívne vplývať na priebeh redukčných reakcií vodíkom. Najnižšiu kvalitu má ukrajinská ruda Rudomain

(obsah Fe<sub>CELK</sub> = 58.20 hm.%, obsah SiO<sub>2</sub> = 13.40 hm.%), pričom SiO<sub>2</sub> v tejto rude je nielen vo forme kremeňa, ale aj vo forme hydrátovaného silikátu železa (**Tab. 8**), ktorý je najťažšie redukovateľná forma železa. V aglorude Rudomain sa nachádza viac mineralogických foriem železa (okrem hydrátovaného silikátu železa aj cronstedtit a magnetit), čo svedčí o tom, že táto ruda bude ťažšie redukovateľná vodíkom a silikátové formy Fe môžu spomaľovať kinetiku redukcie vodíkom a bude potrebné redukciu tejto rudy realizovať pri vyšších teplotách z dôvodu disociácie silikátov železa.

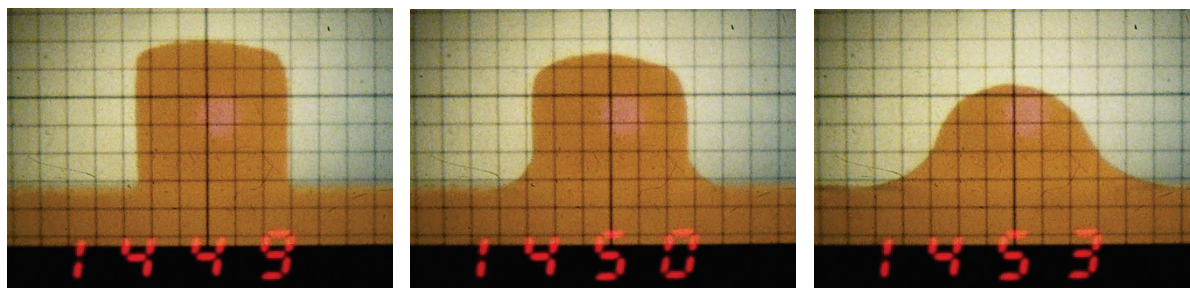
Tab. 8 Mineralogické zloženie Fe aglorúd

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

Z výsledkov stanovenia granulometrického zloženia vyplýva, že agloruda Rudomain má najnižšiu zrnitosť (cca 97 % zrn je pod 10 mm). V prípade aglorudy Krivbas je cca 81 % zrn pod 10 mm a v prípade aglorudy Carajas je cca 78 % zrn pod 10 mm. Podiely pod 0.1 mm sú pri týchto aglorudách v intervale 0.35 – 6.05 %, čo predikuje potrebu mletia týchto aglorúd pre zabezpečenie vhodnejších povrchových vlastností a následne výrobu zbalkov pre redukciu vodíkom. Najefektívnejšia redukcia vodíkom prebieha v dostatočne pórovitých materiáloch s veľkým špecifickým povrchom jednotlivých zrn. Preto boli analyzované aj povrchové vlastnosti mletých aglorúd, aby sa mohli predikovať možnosti zbaľovania a výroby surových zbalkov a ich stability v procese redukcie vodíkom. Boli realizované dve metodiky – metóda voľnej kvapky a kapilárneho nasiakavania. V rámci porovnania povrchových vlastností vzoriek Fe aglorudy Rudomain metódou vzniku samozbalkov, boli vytvorené celkovo väčšie samozbalky v porovnaní s Fe rudami Carajas a Krivbas. Najnižšia pevnosť samozbalkov bola zistená pri aglorude Carajas. Pri vyššom obsahu oxidov železa v bohatších vzorkách (Carajas) sa nevytvárajú medzi jednotlivými zrnami pevné spojenia. Vyšší podiel kremenného spojiva (Rudomain a Krivbas) zabezpečuje samozbalkom vyššiu pevnosť. Pre zabezpečenie efektívnej redukcie vodíkom je potrebné, aby redukovaná



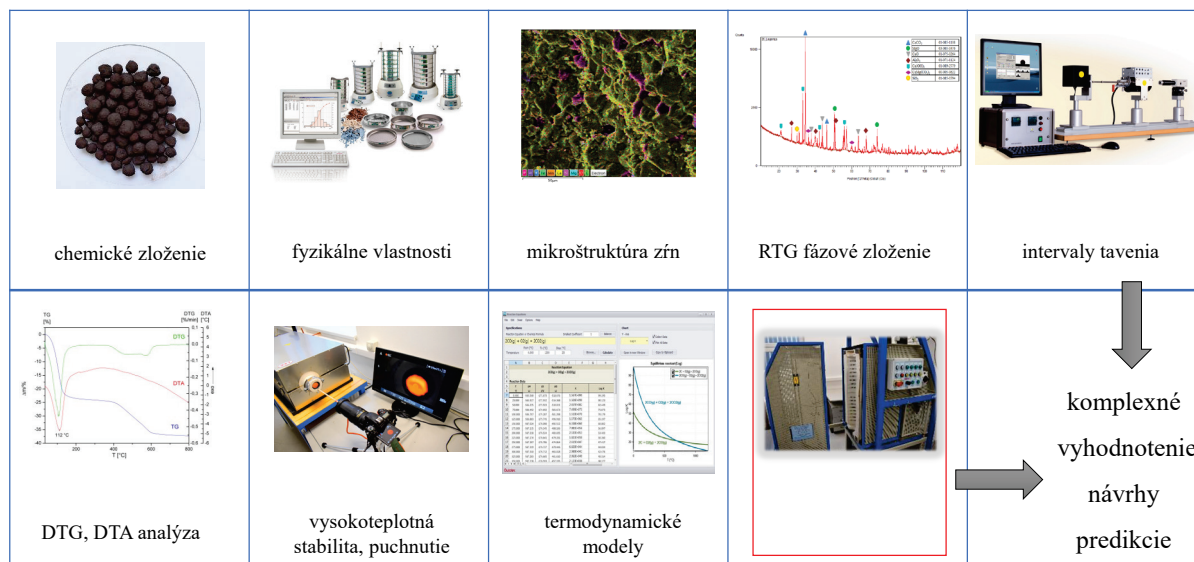
ruda mala vyššiu teplotu tavenia, ako je teplota, pri ktorej sa dosahujú maximálne stupne redukcie. Maximálne reakčné teploty, ktoré boli vo svete použité v rámci rôznych výskumov redukcie železonosných surovín (vrátane aglorúd) vodíkom, boli do 1300 °C, takže všetky tri analyzované aglorudy spĺňujú 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 absorpčnú 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 sít. 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. 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, tresholdu 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  $\text{SiO}_2$  (pelety A a B), pričom pelety B boli fluxované. Pelety C a D predstavovali štandardnú kvalitu a mali vyšší obsah  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Fe}_{\text{celk}}$  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  $\text{CaO}$ . Pelety D a C majú veľmi podobné zloženie ako aj najvyšší obsah  $\text{SiO}_2$ . Kolísanie obsahu  $\text{FeO}$  naznačuje teoretickú rozdielnosť redukovateľnosti peliet, ktorej stupeň redukcie bude v nepriamej úmere s obsahom  $\text{FeO}$  na vstupe.



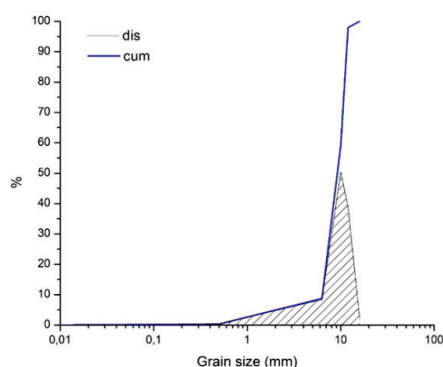
Tab. 9 Vlastnosti testovaných Fe peliet

| Fe pelety                                        |                                | A                                                                                 | B                                                                                  | C                                                                                   | D                                                                                   |
|--------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                  |                                |  |  |  |  |
| Chemické zloženie<br>(hm. %)                     | Fe <sub>CELK</sub>             | 67.34                                                                             | 65.32                                                                              | 65.04                                                                               | 65.42                                                                               |
|                                                  | FeO                            | 0.43                                                                              | 2.16                                                                               | 0.43                                                                                | 0.86                                                                                |
|                                                  | SiO <sub>2</sub>               | 2.6                                                                               | 2.673                                                                              | 5.18                                                                                | 5.04                                                                                |
|                                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.21                                                                              | 0.446                                                                              | 0.279                                                                               | 0.158                                                                               |
|                                                  | CaO                            | 0.30                                                                              | 1.43                                                                               | 0.191                                                                               | 0.313                                                                               |
|                                                  | MgO                            | -                                                                                 | 1.213                                                                              | 0.786                                                                               | -                                                                                   |
|                                                  | P                              | 0.041                                                                             | 0.039                                                                              | 0.042                                                                               | 0.04                                                                                |
|                                                  | S                              | 0.014                                                                             | 0.019                                                                              | 0.016                                                                               | 0.02                                                                                |
|                                                  | K <sub>2</sub> O               | 0.133                                                                             | 0.155                                                                              | 0.16                                                                                | 0.25                                                                                |
|                                                  | d'alšie*                       | 29.37                                                                             | 30.40                                                                              | 30.97                                                                               | 30.53                                                                               |
| Granulometrické<br>zloženie (%)                  | <10 mm                         | 8.72                                                                              | 0                                                                                  | 33.91                                                                               | 6.73                                                                                |
|                                                  | >10 mm                         | 91.28                                                                             | 100                                                                                | 66.09                                                                               | 93.27                                                                               |
|                                                  | >16 mm                         | 2.06                                                                              | 5.13                                                                               | 2.01                                                                                | 2.00                                                                                |
| D <sub>str</sub> (mm)                            |                                | 12.04                                                                             | 13.49                                                                              | 10.56                                                                               | 12.24                                                                               |
| Merná sypaná<br>hmotnosť (kg.m <sup>-3</sup> )   | ρ <sub>A</sub>                 | 2253                                                                              | 2158                                                                               | 2150                                                                                | 2080                                                                                |
| Skutočná merná<br>hmotnosť (kg.m <sup>-3</sup> ) | ρ                              | 4788                                                                              | 4750                                                                               | 4606                                                                                | 4624                                                                                |
| Objemová merná<br>hmotnosť (kg.m <sup>-3</sup> ) |                                | 4067                                                                              | 3510                                                                               | 3639                                                                                | 3762                                                                                |
| Pórovitosť –<br>Pyknometrická<br>analýza (%)     |                                | 15.06                                                                             | 26.09                                                                              | 20.99                                                                               | 18.83                                                                               |
| Pórovitosť –<br>Microskopická<br>analýza (%)     |                                | 2.53                                                                              | 9.19                                                                               | 6.86                                                                                | 5.13                                                                                |

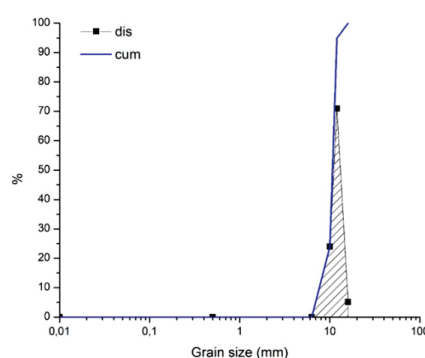
|                                       |                    |                                              |                               |                                              |                                              |
|---------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <b>Pevnosť v tlaku<br/>(N/peleta)</b> | Stredná<br>hodnota | 2255                                         | 2308                          | 1898                                         | 2033                                         |
| <b>Teplota tavenia<br/>(°C)</b>       |                    | -                                            | -                             | 1505                                         | 1499                                         |
| <b>Mineralogické<br/>zloženie</b>     | XRD                | Hematit<br>Magnetit<br>Kremeň<br>Cristobalit | Hematit<br>Magnetit<br>Kremeň | Hematit<br>Magnetit<br>Kremeň<br>Cristobalit | Hematit<br>Magnetit<br>Kremeň<br>Cristobalit |

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

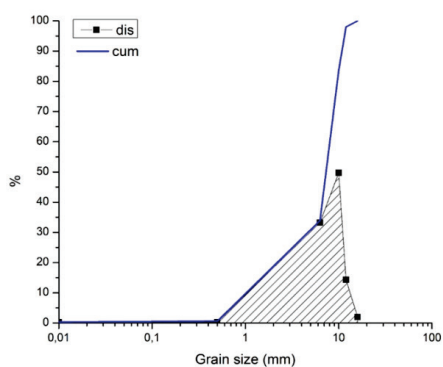
Hodnoty mernej sypnej, objemovej a skutočnej mernej hmotnosti boli stanovené pre všetky typy Fe peliet, pričom ich priemerné hodnoty korelujú s deklarovanou bohatosťou (**Tab. 9**). Sitový rozbor peliet bol realizovaný za účelom zistenia granulometrie (**Obr. 51**) a strednej zrnitosti peliet. Z porovnania sitového rozboru môžeme vidieť, že stredná zrnitosť peliet ( $D_{str}$ ) je v intervale od 10 do 13.5 mm pričom u peliet C bol zaznamenaný zvýšený podiel frakcie pod 10 mm.



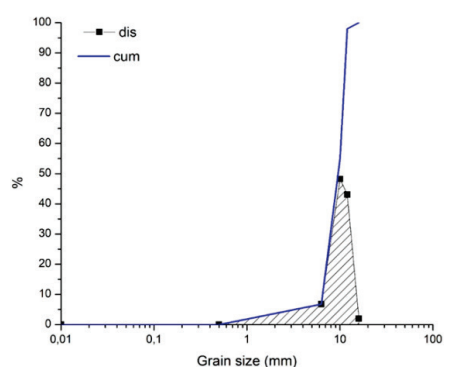
a)



b)



c)



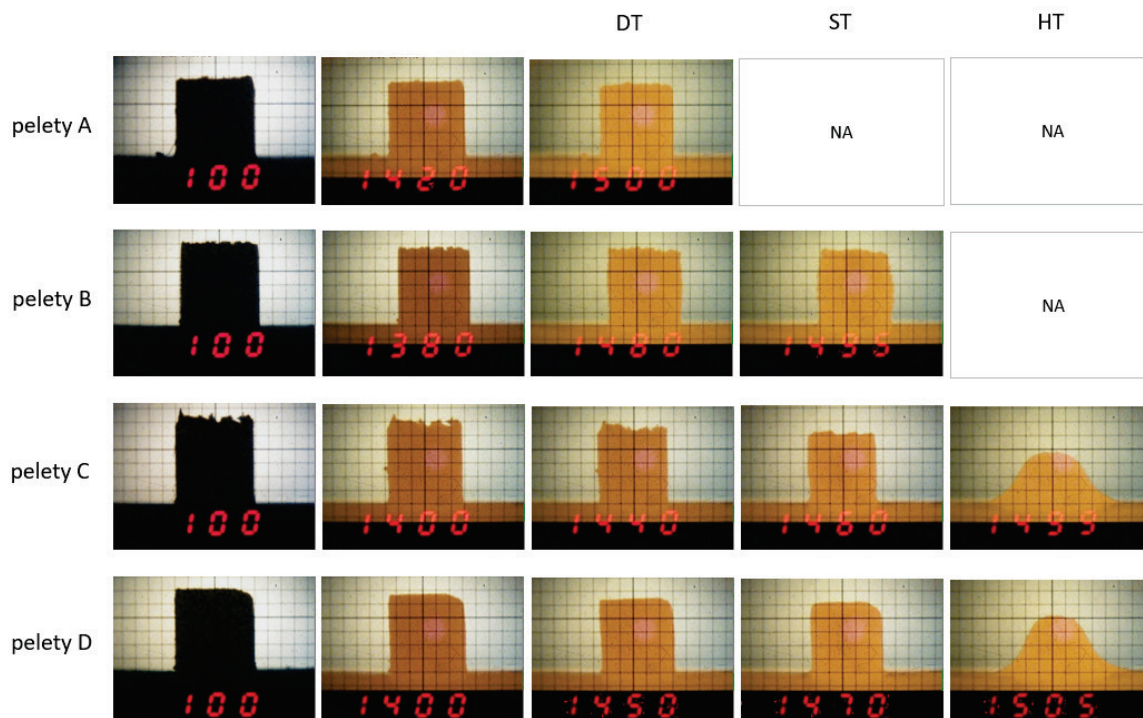
d)

Obr. 51 Granulometrické zloženie Fe peliet a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D

Výsledky merania merných hmotností odrážajú stav a povahu vzoriek. Skutočná merná hmotnosť je funkciou chemického zloženia a materiálu z ktorej peleta pozostáva. Logicky by mala táto hodnota rásť s bohatosťou peliet. Najvyššiu hodnotu skutočnej mernej hmotnosti majú pelety s najvyšším obsahom  $\text{Fe}_{\text{CELK}}$  – pelety A. Pri pomerne rovnakej bohatosti ostatných skúmaných peliet zohráva úlohu tesnosť usporiadania a podiel jednotlivých fáz so svojimi špecifickými hmotnosťami. V prípade sypných hustôt zohráva okrem vyššie spomínaného úlohu granulometria peliet ako aj ich pórovitosť.

Pomocou vysokoteplotného mikroskopu boli počas ohrevu vzoriek až do  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  pozorované ich povrchové a objemové zmeny s cieľom určiť teploty tavenia (**Obr. 52**). Vysokoteplotná analýza peliet A, B, C a D v atmosfére vzduchu ukázala, že pelety A a B sa neroztavili, aj keď vykazovali objemové zmeny a deformácie pri teplotách okolo  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Naopak, peleta D sa začala taviť pri teplotách medzi  $1470\text{--}1505\text{ }^{\circ}\text{C}$  a peleta C pri  $1460\text{--}1499\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Výsledky ukazujú, že pelety D a C majú nižšie teploty tavenia, zatiaľ čo pelety A a B vykazujú vyššiu stabilitu pri zvýšených teplotách. Peleta A preukázala najvyššiu tepelnú stabilitu, pričom pri maximálnej teplote ohrevu ( $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) došlo iba k deformácii. Naopak, peleta C vykazovala najnižšiu stabilitu, s celkovým rozsahom prechodu od  $1440$  do  $1499\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Z chemického hľadiska má peleta A najvyššiu bohatosť, pričom jej obsah  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$  je nižší. Pelety C a D majú veľmi podobné chemické zloženie, čo sa prejavuje aj v ich porovnateľnej tepelnej stabilite. Peleta B je v podstate fluxovanou verziou pelety A, vyrobenou s prídavkom vápna, čo vedie k mierne nižšej stabilite v porovnaní s peletou A. Je to pravdepodobne spôsobené prítomnosťou kremičitých feritov vápenatých, ktoré majú spravidla nižšiu teplotu tavenia ako fázy hematitu a magnetitu. Tepelnú stabilitu môže znižovať aj prítomnosť kremičitanových fáz železa (napr. fayalit). Hoci tieto fázy neboli detegované pomocou XRD analýzy, ich prítomnosť bola potvrdená mikroštruktúrnou analýzou. Táto skutočnosť je podporená aj ich predpokladaným vznikom počas výpalu peliet s vyšším obsahom  $\text{SiO}_2$ . Pelety C a D obsahovali výrazne vyšší podiel  $\text{SiO}_2$ , z ktorého časť tvorila komplexné zlúčeniny s oxidmi železa typu kremičitanov železa, napr. fayalit  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , ktorý má nižšiu teplotu tavenia než jednotlivé oxidy hematit, magnetit a vápenaté kremičitany. Vyšší podiel týchto kremičitanov železa v peletách C a D bol taktiež pozorovaný počas mikroskopického sledovania mikroštruktúry peliet (**Obr. 53**).



Obr. 52 Vysokoteplotné pozorovanie Fe peliet. DT = teplota deformácie (°C); ST = teplota zmršťovania (°C); HT = teplota tavenia (°C); NA – neanalyzované z dôvodu dosiahnutia teplotného limitu, ktorý je približne 1515 °C

Z XRD analýzy testovaných peliet v kontraste s certifikovanou chemickou analýzou vyplýva, že metodika bola schopná identifikovať majoritné fázy oxidov železa, a to hematit a magnetit a  $\text{SiO}_2$  fázy (kremeň a kristobalit). Minoritné fázy na báze komplexných zlúčenín oxidov železa, CaO a  $\text{SiO}_2$  (ferity a kremičitany) neboli identifikované z dôvodu ich nízkeho detekčného limitu. Určitý obraz o prítomnosti jednotlivých fáz priniesla mikroštruktúrna SEM EDX analýza.

Hodnotenie mikroštruktúry je dôležité z pohľadu určenia a rozloženia jednotlivých mineralogických fáz, sledovania homogenity rozloženia skenovaných plôch. EDX analýza poslúžila ako vhodná pomôcka pri určovaní fázového zloženia peliet. Z porovnania a analýz môžeme vidieť isté rozdiely fázového zloženia ako aj rozdiely v homogenite a pórovitosti analyzovaných peliet. Identifikované fázy cez EDX v jednotlivých typoch peliet boli v prípade vzoriek A, C a D rozložené homogénne (**Tab. 10, Obr. 53**). Vzorky fluxovaných peliet B vykazovali miernu nehomogenitu rozloženia.

Z pozorovania SEM EDX analýzy vyplýva, že pelety sú majoritne na báze hematitu, pričom boli detegované aj ďalšie typické fázy.

Štruktúra peliet A je charakteristická kombináciou dvoch hlavných oxidických fáz železa – hematitu a magnetitu – ktoré sa v materiáli nachádzajú vo forme agregátov s nepravidelným usporiadaním. Hematit predstavuje dominantnú zložku a vystupuje najmä vo forme doštičkovitých zŕn s neusporiadanou orientáciou. Tieto zrná sú

navzájom spojené len slabými rekryštalizačnými väzbami v miestach dotyku, čo signalizuje nižšiu úroveň spekania medzi jednotlivými časticami. Magnetit je zastúpený rovnomerne, no v menšom množstve, a je úzko previazaný s hematitovými zrnami, čo vedie k tvorbe kompaktnej, ale členitej mikroštruktúry. V štruktúre sú zároveň prítomné póry, ktoré zvyšujú špecifický povrch a zlepšujú prístup redukčného plynu k reaktívnym fázam. Okrem oxidov železa sa v štruktúre nachádzajú aj hlušínové fázy, prevažne na báze oxidu kremičitého ( $\text{SiO}_2$ ), ktoré sú rozptýlené vo forme čiernych inklúzií.

Mikroštruktúra peliet B je charakteristická nerovnomerným rozložením povrchovej vrstvy rekryštalizovaného hematitu, ktorý sa vyskytuje vo forme menej kompaktne usporiadaných agregátov so svetlosivým zafarbením. Tieto hematitové zrná sú usporiadané voľnejšie, čo prispieva k celkovej otvorenejšej štruktúre povrchu. Základná matrica peliet pozostáva zo sklovitých komplexných fáz, ktoré sú tvorené silikovápenatými feritmi a vápenatými kremičitanmi.

Mikroštruktúra peliet C je charakteristická výraznou povrchovou vrstvou rekryštalizovaného hematitu so svetlosivým odtieňom, ktorá je doplnená samostatne usporiadanými agregátmi hematitových zŕn. V celej štruktúre sú rovnomerne rozptýlené sklovité, nepremenené útvary na báze oxidu kremičitého ( $\text{SiO}_2$ ), ktoré majú tmavosivý vzhľad. Okrem toho sú prítomné póry (čierne oblasti), ktoré zvyšujú celkovú pórovitosť vzorky. Táto mikroštruktúra naznačuje kombináciu oxidických fáz železa s prítomnosťou výraznej kremičitej zložky.

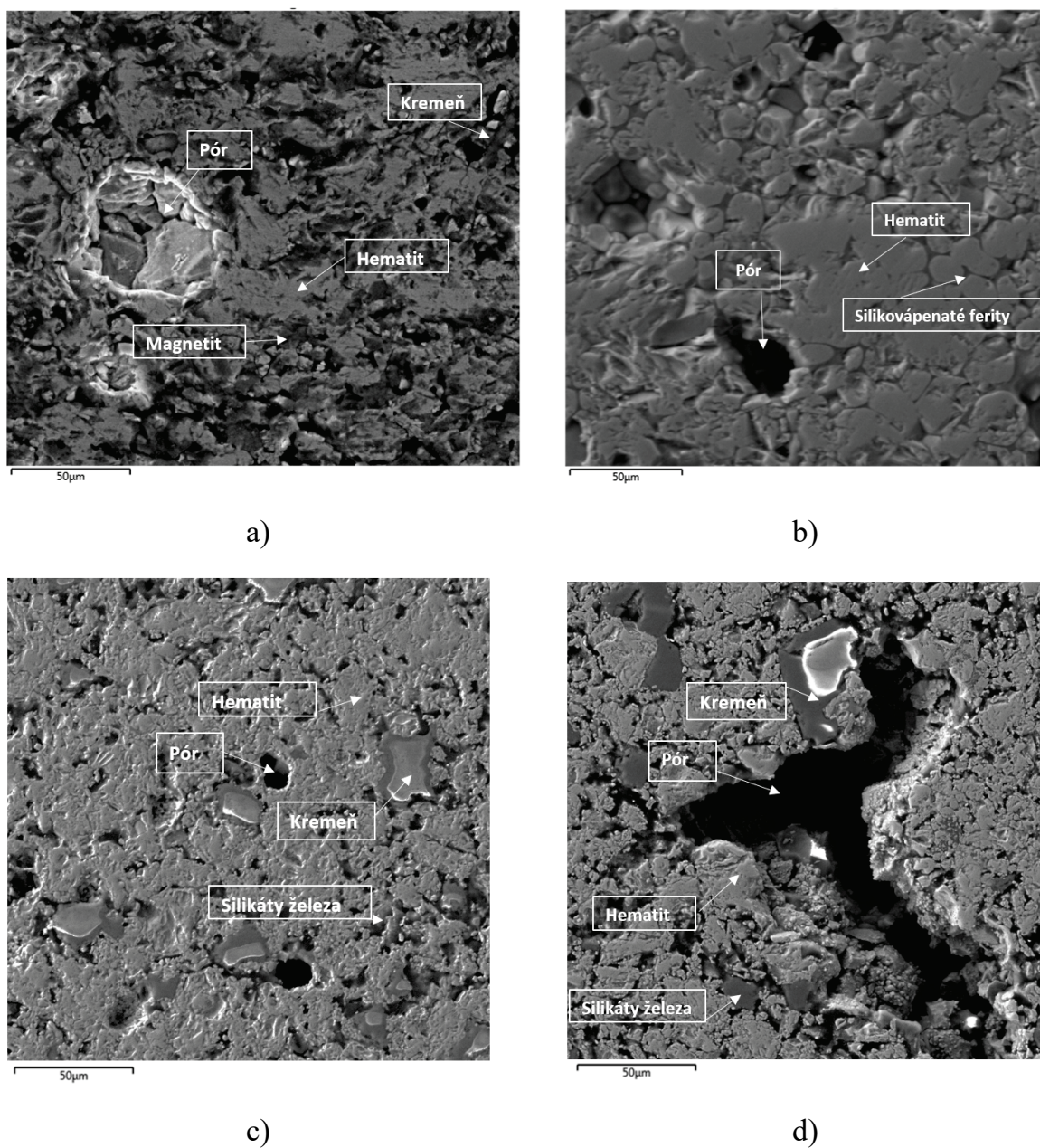
Mikroštruktúra peliet D je charakteristická prevahou dispergovaných zŕn sekundárneho hematitu so svetlosivým sfarbením, ktoré sú navzájom spojené prostredníctvom rekryštalizačných väzieb a väzieb tvorených troskovitou fázou. V štruktúre sú rovnomerne rozložené sklovité, nepremenené útvary na báze oxidu kremičitého ( $\text{SiO}_2$ ), ktoré sa prejavujú tmavosivou farbou, a póry (čierne oblasti), ktoré prispievajú k celkovej mikropórovitosti. Matrica peliet je tvorená sklovitou zmesou zloženou z komplexných zlúčenín železa s horčíkom, vápnikom, kremíkom a kremičitanmi železa.

Bodové spektrálne analýzy EDX potvrdili prítomnosť jednotlivých fáz, typických pre oxidické pelety. Táto metodika potvrdila, prítomnosť aj tých fáz, ktoré klasickou XRD analýzou neboli zaznamenané pravdepodobne z dôvodu detekčného limitu röntgenu.

Tab. 10 Identifikované fázové zloženie na základe mikroskopického pozorovania Fe peliet

| Fe pelety           | A                | B                                            | C                | D                          |
|---------------------|------------------|----------------------------------------------|------------------|----------------------------|
| Identifikované fázy | Hematit          | Hematit                                      | Hematit          | Hematit                    |
|                     | Magnetit         | Silikovápenaté ferity + vápenaté kremičitany | Silikáty železa  | Silikáty železa + komplexy |
|                     | Kremeň           | Kremeň                                       | Kremeň           | Kremeň                     |
| Homogenita vzoriek  | Homogénne vzorky | Mierna nehomogenita vzoriek                  | Homogénne vzorky | Homogénne vzorky           |



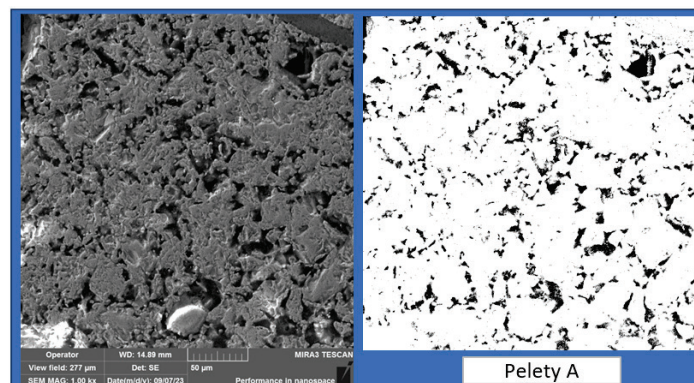


Obr. 53 Mikroštruktúry peliet a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D

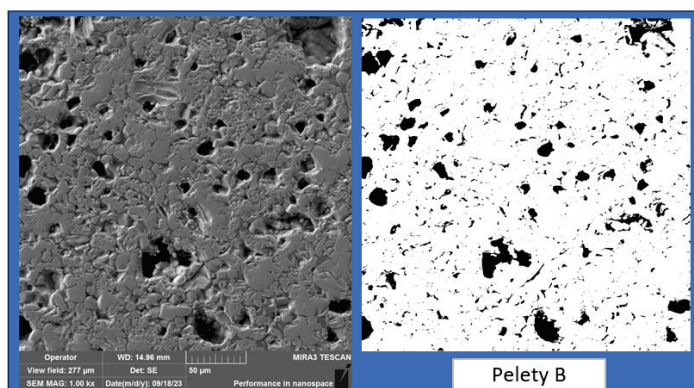
Mikroštruktúrne snímky boli podrobené analýze obrazu cez program ImageJ verzia 1.54f. Cieľom bolo využitie tohto softwarového nástroja na zistenie či existuje korelácia medzi stanovenou pórovitosťou z mikrosnímkov a pórovitosťou reálnych peliet zistených pomocou výpočtu na základe pyknometrickej a objemovej skutočnej mernej hmotnosti, **Obr. 54**.

Porovnanie pórovitosti Fe peliet pomocou dvoch metodík je uvedené na **Obr. 55**.

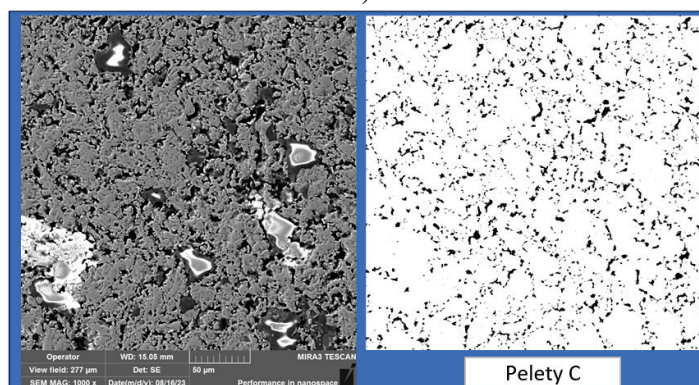




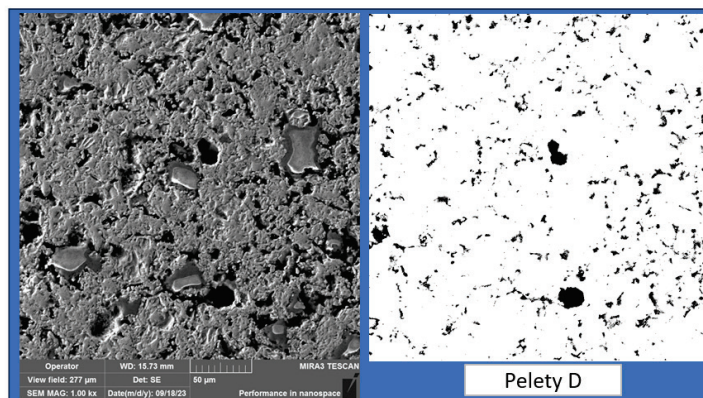
a)



b)



c)

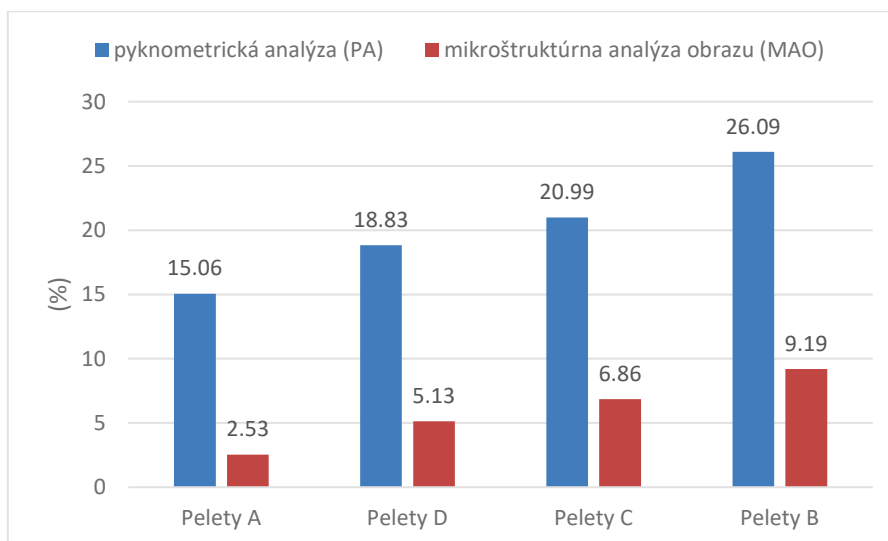


d)

Obr. 54 Konverzia mikroštruktúrnych snímok na hodnotenie pórovitosti (čierne oblasti na pravej strane obrázka). a) pelety A; b) pelety B; c) pelety C; d) pelety D



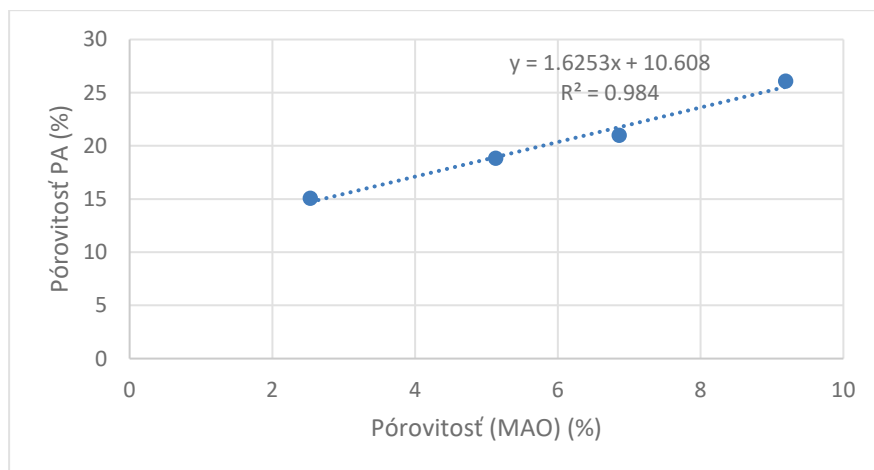
Pri meraní pórovitosti vzoriek A, B, C a D boli použité dve rôzne metodiky: výpočtová a mikroskopická analýza, pričom každá z týchto metód poskytuje iný pohľad na štruktúru materiálu a jeho pórovitosť. Výpočtová metodika pórovitosti vychádza z rozdielov stanovených merných hmotností. Táto metodika ukazuje najvyššiu pórovitosť pri vzorke B (26,09 %), čo znamená, že tento materiál má najviac vnútorných pórov. Naopak, peleta A vykazuje najnižšiu pórovitosť (15,06 %), čo svedčí o menšom množstve vnútorných pórov. Mikroskopická analýza spočíva v pozorovaní vzorky pod mikroskopom (**Obr. 54**). Táto metóda umožňuje priame meranie a hodnotenie vnútorných pórov v pričnom reze peletou. Póry, ktoré sú v reze pretínané, sa považujú za vnútorné póry. Výsledkom je percentuálny podiel pórov, ktoré sú priamo viditeľné na mikroskopických snímkach. Mikroskopická analýza odhalila, že aj touto metódou má vzorka B najvyšší podiel viditeľných pórov (9,19 %), zatiaľ čo vzorka A vykazuje najnižšiu pórovitosť (2,53 %).



Obr. 55 Porovnanie pórovitosti Fe peliet pomocou dvoch metodík

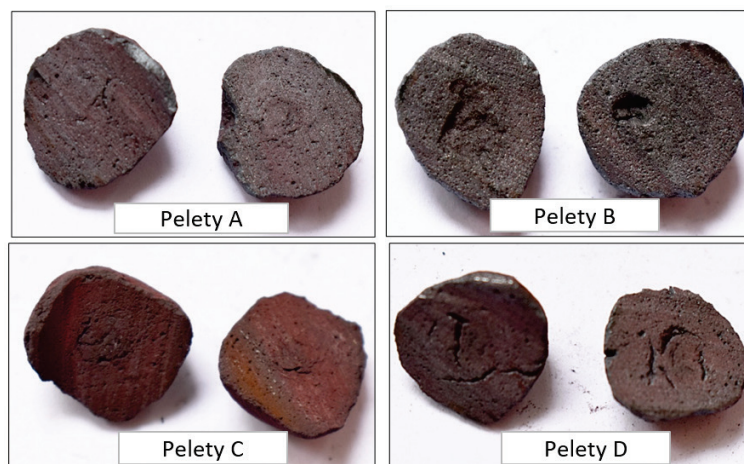
Analýza pórovitosti v rámci mikroštruktúry zároveň poukazuje na rozdiely vo veľkosti pórov a v homogenite ich rozloženia. Najväčšie póry boli pozorované vo vzorke B, zatiaľ čo najvyššia homogenita rozloženia pórov bola zistená vo vzorke C. **Obr. 56** znázorňuje koreláciu medzi pórovitosťou určenou z mikroskopických snímkov a pórovitosťou reálnych peliet, vypočítanou pomocou výpočtových metód na základe pyknometrickej a objemovej skutočnej mernej hmotnosti. Zistilo sa, že obe metodiky stanovenia tejto kľúčovej vlastnosti pre redukciiu peliet navzájom úzko korelujú.

Pórovitosť peliet závisí od množstva a fyzikálno-chemických vlastností taveniny, ktorá vzniká počas vysokoteplotného spekania peliet. Dôvody, prečo výpočtová a mikroskopická pórovitosť nevykazujú zhodu, spočívajú v tom, že pórovitosť materiálu je nehomogénna (**Obr. 54**) a/alebo v obmedzeniach obrazovej analýzy, ktorá vychádza len z malej výseku pričného rezu vzorky. Výpočtová pórovitosť vychádza z celkového objemu celej pelety, zatiaľ čo mikroskopická pórovitosť je odvodená iba z malej oblasti pričného rezu.



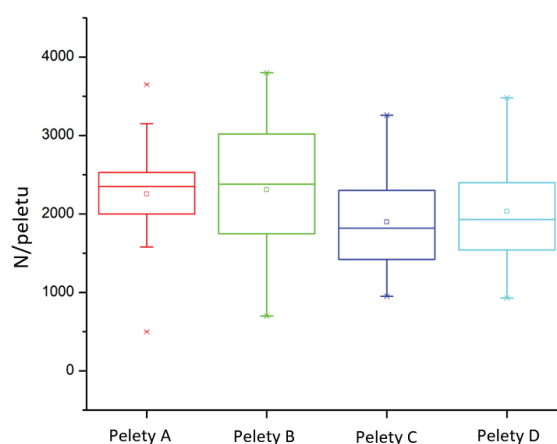
Obr. 56 Korelácia pórovitosti peliet. MAO – pórovitosť na základe mikroštruktúry; PA – výpočet na základe pyknometrickej a objemovej mernej hmotnosti

Na **Obr. 57** sú zobrazené prierezy štyroch druhov železných peliet (A, B, C, D), ktoré poukazujú na rozdiely v ich makroštruktúre a trhlinatosti. Pelety A vykazujú homogénnu a jemnozrnnú štruktúru s minimálnymi prasklinami a pórmí. Naopak, pelety B majú menej homogénnu štruktúru s väčšími pórmí. Pelety D vykazujú prítomnosť väčších prasklín a nerovností, čo môže mať zhoršený vplyv na ich mechanickú stabilitu počas redukcie.



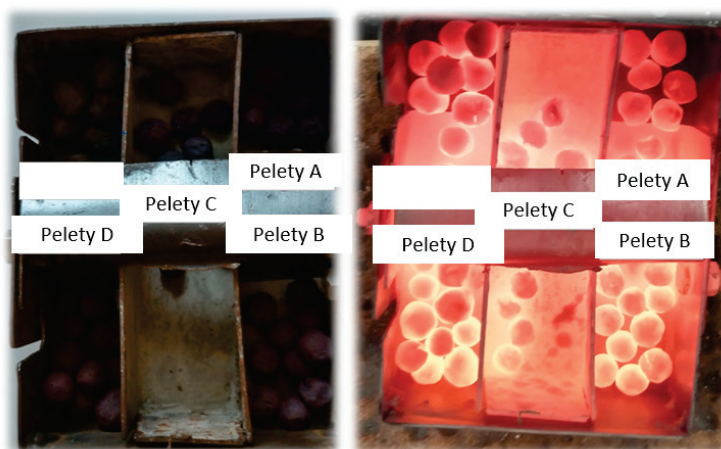
Obr. 57 Priečene rezy analyzovaných peliet

Na **Obr. 58** sú uvedené mechanické pevnosti v tlaku peliet, z ktorých vyplýva, že pelety A majú priemernú najvyššiu pevnosť s minimálnym intervalom nameraných pevností, zatiaľ čo pelety B majú nameraný široký interval pevností, čo svedčí o menej homogénnej štruktúre.



Obr. 58 Mechanické vlastnosti peliet v tlaku

Termický šok spôsobuje zvýšené napätia v materiáli v dôsledku rýchlej zmeny teploty, čo môže viesť k jeho poškodeniu. Pri výrobe peliet sa hodnotenie tohto javu zameriava predovšetkým na zabezpečenie stability tzv. surových zbalkov počas výpalu, ktorému predchádza fáza predohrevu. Odolnosť zbalkov voči rýchlemu ohriatiu je dôležitá pre správne nastavenie bezpečného teplotného režimu počas nábehu na vypaľovacie teploty. Čo sa týka hotových, už vypálených peliet, význam testovania ich termickej stability sa uplatňuje najmä v prípadoch, kde existuje riziko náhleho teplotného zaťaženia. V rámci hodnotenia bol test termickej stability zaradený s cieľom doplniť celkový obraz o vlastnostiach peliet. Skúška spočívala v náhlom vystavení peliet vysokej teplote počas stanoveného času. Hodnotila sa ich odolnosť podľa miery ich poškodenia alebo dezintegrácie. Experiment prebiehal v muflovej peci predhriatej na 1100 °C, do ktorej bolo naraz vložených 10 kusov peliet z každého typu. Po 10 minútach pôsobenia teploty boli pelety vybrané a nechali sa voľne ochladzovať na vzduchu. Výsledky potvrdili očakávanú termickú stabilitu peliet – všetky testované vzorky zostali neporušené a nevykazovali žiadne znaky poškodenia (**Obr. 59**).



Obr. 59 Hodnotenie termického šoku Fe peliet

### 9.3. Materiálový výskum Mn rúd

Výber vzoriek mangánových rúd na experimentálne skúmanie bol zámerne založený na rôznorodom spektre kvality rúd, aby bolo možné systematicky vyhodnotiť vplyv rozdielov v ich chemickom zložení a mineralogickej štruktúre na ich správanie pri redukcii vodíkom. Tento prístup umožňuje identifikovať korelácie medzi vlastnosťami rúd a ich redukovateľnosťou, čím sa zvyšuje presnosť predikcie ich vhodnosti pre metalurgické procesy založené na využití vodíka. Na **Obr. 60** je uvedená štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností analyzovaných Mn rúd, ktorá bola využitá v rámci testovania týchto surovín.



Obr. 60 Štruktúra použitých metodík na stanovenie vlastností Mn rúd

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, ako aj firemnými štandardmi. Aplikované metódy zahŕňali predovšetkým röntgenovú fluorescenciu (XRF), atómovú absorpčnú 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, Langenselbold, Nemecko). Sitová analýza bola realizovaná pomocou vibračného-kyvadlového triediča KVT-U-2 so sadou sít. 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. 11** sumarizuje vybrané fyzikálno-chemické a mineralogické vlastnosti testovaných mangánových rúd, ktoré slúžia ako východisko pre ďalšiu analýzu a interpretáciu ich správania pri redukcii.

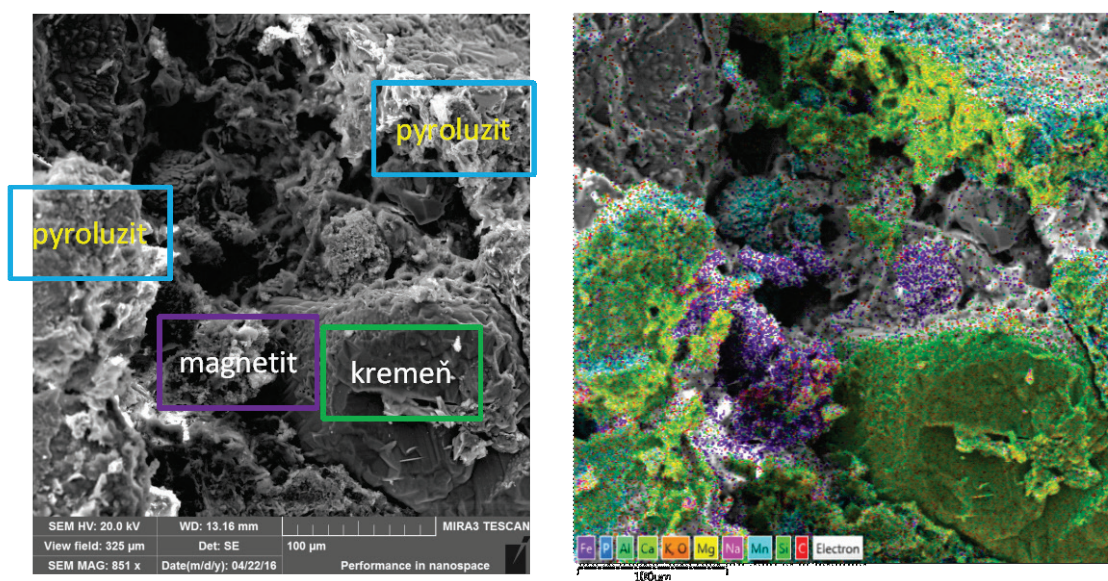
Tab. 11 Vlastnosti testovaných Mn rúd

| Mangánová ruda                                       |                                |  |  |  |  |
|------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                      |                                | Burkina Faso (Afrika)                                                             | Gabon (Afrika)                                                                    | Ghana (Afrika)                                                                     | JAR (Afrika)                                                                        |
| Chemické zloženie<br><br>(hm. %)                     | Mn <sub>CELK</sub>             | 52.05                                                                             | 53.09                                                                             | 37.73                                                                              | 34.32                                                                               |
|                                                      | Fe <sub>CELK</sub>             | 0.94                                                                              | 1.39                                                                              | 1.13                                                                               | 14.35                                                                               |
|                                                      | SiO <sub>2</sub>               | 4.66                                                                              | 3.94                                                                              | 5.02                                                                               | 5.61                                                                                |
|                                                      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 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 <sub>2</sub> O              | 0.07                                                                              | 0.05                                                                              | 0.28                                                                               | 0.16                                                                                |
|                                                      | K <sub>2</sub> O               | 0.90                                                                              | 0.71                                                                              | 0.21                                                                               | 0.05                                                                                |
|                                                      |                                |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |
| Granulometrické zloženie<br><br>(%)                  | < 5 mm                         | 0.00                                                                              | 0.05                                                                              | 0.00                                                                               | 0.00                                                                                |
|                                                      | < 10                           | 2.21                                                                              | 0.46                                                                              | 1.62                                                                               | 7.45                                                                                |
|                                                      | < 20                           | 15.24                                                                             | 10.33                                                                             | 12.02                                                                              | 21.07                                                                               |
|                                                      | < 40                           | 49.84                                                                             | 38.41                                                                             | 41.55                                                                              | 65.24                                                                               |
|                                                      | < 80                           | 85.84                                                                             | 78.74                                                                             | 81.35                                                                              | 99.73                                                                               |
| Sypná merná hmotnosť<br><br>(g.cm <sup>-3</sup> )    | ρ <sub>A</sub>                 | 2.65                                                                              | 2.61                                                                              | 2.03                                                                               | 2.12                                                                                |
| Skutočná merná hmotnosť<br><br>(g.cm <sup>-3</sup> ) | ρ                              | 5.05                                                                              | 4.78                                                                              | 3.65                                                                               | 3.72                                                                                |
| Teplota tavenia<br><br>(°C)                          |                                | > 1550                                                                            | > 1550                                                                            | 1470                                                                               | 1410                                                                                |
| Mineralogické zloženie                               | XRD                            | pyroluzit,<br>manganit,<br>pyrochroit,<br>kremeň                                  | pyroluzit,<br>kremeň,<br>magnetit                                                 | rhodochroit,<br>kremeň                                                             | rhodochroit,<br>braunit,<br>kremeň,<br>hematit                                      |



Na základe výsledkov fyzikálno-chemickej a metalurgickej charakteristiky mangánových rúd bola Mn ruda Gabon identifikovaná ako najvhodnejší materiál pre počiatkové experimenty redukciiu vodíkom, a to vďaka svojej vysokej celkovej kvalite. Celkový obsah mangánu ( $Mn_{CELK}$ ) v tejto rude dosahuje približne 53 hm. %, pričom väčšina mangánu je prítomná vo forme pyroluzitu ( $MnO_2$ ), čo je vysoko redukovateľný oxid mangánu.

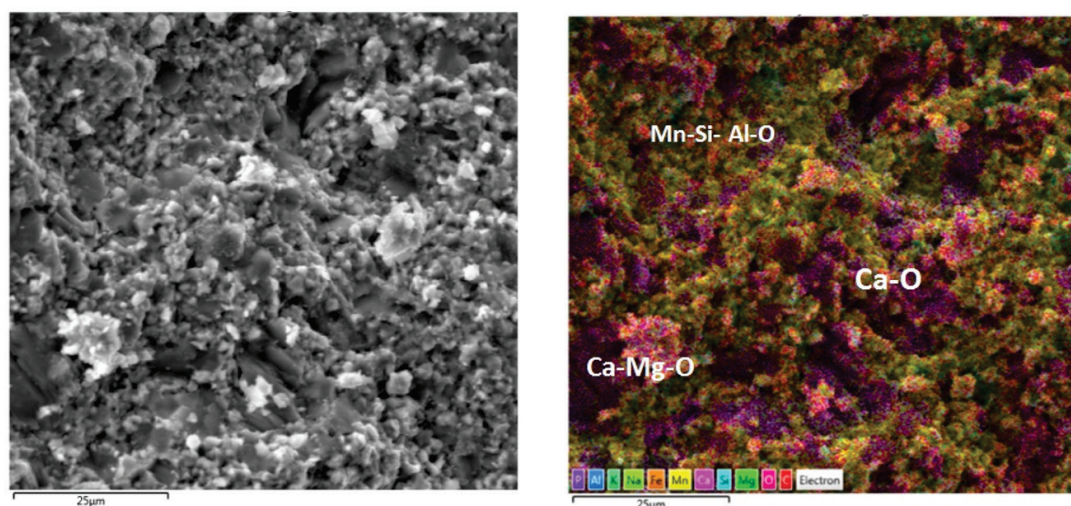
Mikroskopická analýza gabonskej rudy odhalila, že fáza pyroluzitu vykazuje pórovitú mikroštruktúru. Táto pórovitosť je mimoriadne dôležitá pre reakcie redukciiu v systéme plyn–tuhá fáza, keďže zvyšuje dostupný reakčný povrch a uľahčuje difúziu vodíka do vnútra častíc rudy. Tieto mikroštruktúrne vlastnosti sa očakávajú ako pozitívne faktory ovplyvňujúce kinetiku a celkovú účinnosť redukciiu pomocou vodíka (pozri **Obr. 61**).



Obr. 61 Štruktúrna analýza Mn rudy Gabon

Okrem priaznivého fázového zloženia obsahuje Mn ruda Gabon aj najnižší podiel  $SiO_2$  spomedzi analyzovaných vzoriek. Oxid kremičitý je prítomný predovšetkým vo forme oddelených zŕn kremeňa, a nie jemne rozptýlený v mangánovej matrici. Táto mineralogická charakteristika je výhodná, pretože minimalizuje potenciálne interakcie medzi kremíkom a mangánom počas redukciiu, ktoré by inak mohli viesť k tvorbe nežiaducich kremičitanových fáz brániacich efektívnej redukciiu. Kombinácia vysokého obsahu  $MnO_2$ , priaznivej pórovitosti a nízkeho obsahu kremíka robí z gabonskej rudy ideálneho kandidáta pre predredukčné procesy pomocou vodíka.

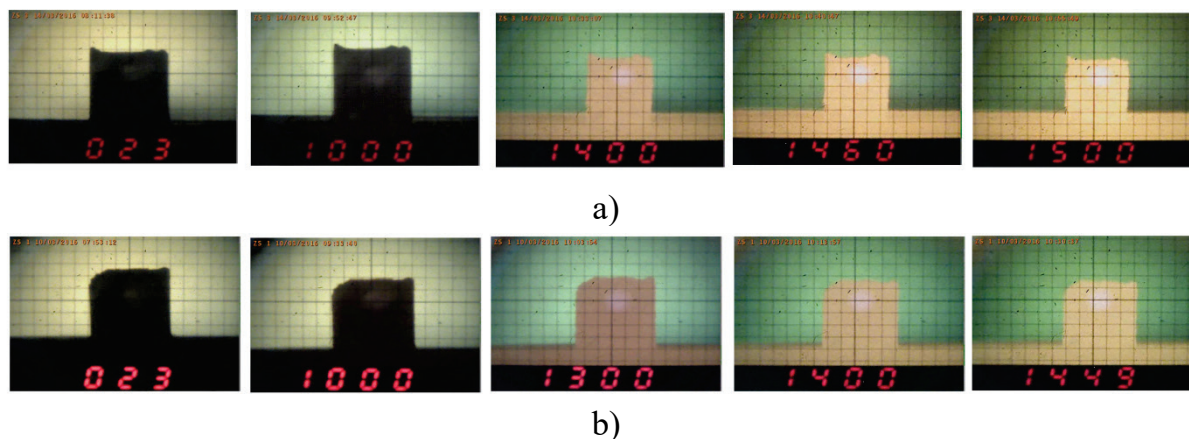
Naopak, juhoafrická (JAR) Mn ruda predstavuje najmenej vhodný materiál na redukciiu vodíkom. Obsahuje iba 34,32 hm. % celkového mangánu a zároveň relatívne vysoký podiel  $SiO_2$  (5,61 hm. %). Mangán je v tejto rude prítomný predovšetkým vo forme rhodochrozitu ( $MnCO_3$ ) a silikátov typu braunitu, ako je  $CaMn_{14}^{+3}SiO_{24}$  a rôznych komplexov **Obr. 62**.



Obr. 62 Štruktúrna analýza Mn rudy JAR

Tieto minerálne fázy sú za štandardných podmienok výrazne menej prístupné redukcii vodíkom. Rodochrozit sa síce rozkladá pri zohrievaní pri relatívne nízkych teplotách – podstatne nižších než sú teploty potrebné na redukciu oxidov mangánu vodíkom – výsledkom tohto rozkladu je však tvorba MnO. MnO je termodynamicky stabilná fáza, ktorú je za praktických podmienok ťažké redukovať vodíkom, a preto sú rudy s vysokým obsahom rodochrozipu nevhodné pre priamu redukciu vodíkom.

Fyzikálne charakteristiky analyzovaných mangánových rúd – najmä ich merná hmotnosť, granulometrické zloženie a teplota tavenia – poskytujú cenné informácie o ich vhodnosti pre procesy redukcie vodíkom. Rudy z Gabonu a Burkiny Faso vykazujú priaznivé fyzikálne vlastnosti pre tieto aplikácie. Ich vysoká skutočná merná hmotnosť naznačuje dominantný výskyt mangánových oxidov vo vyšších oxidačných stupňoch, predovšetkým pyroluzitu, ktorý je z hľadiska termodynamiky výhodný pre redukciu vodíkom. Pozorované rozdelenie veľkostí častíc potvrdzuje vhodnú zrnitosť na efektívnu interakciu medzi plynnou a tuhými fázami, zatiaľ čo vysoké teploty tavenia (**Obr. 63**) zaručujú stabilitu materiálu pri zvýšených teplotách typických pre redukčné procesy.



Obr. 63 Analýza teploty tavenia vzoriek a) Gabon; b) Burkina Faso



Je potrebné zdôrazniť, že využitie vodíka ako redukčného činidla v mangánovej metalurgii je najefektívnejšie pri predredukcii vyšších oxidov mangánu (napr.  $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ ), čo je súčasťou stratégie dekarbonizácie zameraných na zníženie emisií  $\text{CO}_2$  pri výrobe ferozliatin. Preto sú na takéto aplikácie ideálne rudy s vysokým obsahom mangánu vo vyšších oxidačných stavoch (najmä ako  $\text{MnO}_2$ ) a minimálnym obsahom sprievodných zložiek. Rudy bohaté na rhodochrozit, ako napríklad tie z Ghany a Južnej Afriky, hoci sú nevhodné pre redukciu vodíkom, môžu byť aj naďalej považované za kvalitnú surovinu pre konvenčné karbotermické procesy, napríklad pri výrobe feromangánu ( $\text{FeMn}$ ).

#### 9.4. Zhodnotenie materiálového výskumu

Železné aglorudy patria medzi štandardné suroviny používané v metalurgických technológiách. Ich správanie počas redukcie  $\text{H}_2$  však zásadne závisí od ich chemického zloženia a mineralogickej štruktúry. V rámci štúdie boli analyzované tri reprezentatívne vzorky z lokalít Krivbas, Rudomain a Carajas. Brazílska ruda Carajas sa ukázala ako najvhodnejší kandidát pre redukciu vodíkom vďaka vysokému obsahu železa (65,23 hm. %), prevažne vo forme hematitu, a minimálnemu obsahu  $\text{SiO}_2$ . Hematit ako jednoducho redukovateľný oxid železa zabezpečuje priaznivú termodynamiku aj kinetiku reakcie. Naopak, ruda Rudomain obsahuje vyšší podiel kremičitanových fáz a minerálov ako cronstedtit či hydratovaný silikát železa, ktoré sú termodynamicky stabilnejšie a menej reaktívne voči vodíku. Výsledná nízka reaktivita a nižšia pórovitosť vedú k predĺženiu reakčných časov a potrebe vyšších teplôt redukcie.

V rámci výskumu železných peliet boli analyzované štyri typy peliet označené ako A, B, C a D, ktoré reprezentujú rôzne priemyselné kvalitatívne úrovne. Výsledky ukázali, že ich vhodnosť pre redukciu vodíkom je výrazne podmienená chemickým zložením, mineralogickou štruktúrou, fyzikálnymi vlastnosťami a mikroštruktúrnou integritou. Pelety typu A vykazovali najvyššiu technologickú vhodnosť pre aplikáciu vodíkovej redukcie. Ich vysoký obsah celkového železa (67,34 %), nízky podiel  $\text{SiO}_2$ , a homogénna mikroštruktúra zabezpečujú stabilitu počas vysokoteplotných reakcií a priaznivé difúzne podmienky. Hematit a magnetit ako dominantné fázy boli v štruktúre rovnomerne rozložené, bez prítomnosti významných kremičitanových alebo amorfných fáz.

Fluxované pelety typu B, obohatené o  $\text{CaO}$ , vykazovali vyššiu pórovitosť (26,09 % podľa pyknometrickej analýzy) a menej homogénne rozloženie fáz. Hoci zvýšená pórovitosť môže zlepšiť prestup redukčného plynu, prítomnosť  $\text{CaO}$  zároveň môže podporiť vznik ťažko redukovateľných fáz, ako sú kremičitany železa s obsahom vápnika (napr. silikovápenaté ferity). Tieto fázy môžu výrazne negatívne vplyvať na ich redukovateľnosť.

Pelety typu C a D predstavovali štandardnú kvalitu s vyšším obsahom kremičitanov železa (najmä fayalitu). Tieto fázy boli identifikované ako menej priaznivé z hľadiska redukovateľnosti, a zároveň znižovali mechanickú pevnosť peliet. Mikroštruktúrne

analýzy odhalili vyššiu mieru heterogenity, prítomnosť prasklín a inklúzií, ktoré môžu viesť k degradácii peliet počas redukčných reakcií.

Z hľadiska optimalizácie redukcie vodíkom sú preto najvhodnejšie pelety s vysokým obsahom oxidov železa v jednoduchých fázach (hematit, magnetit), s rovnomerne rozloženou mikroštruktúrou, dostatočnou pórovitosťou pre difúziu plynu, a zároveň s vysokou mechanickou a tepelnou stabilitou. Kombinácia týchto vlastností zabezpečuje účinný a kontrolovaný priebeh redukčných procesov v bezuhlíkovej metalurgii.

Mangánové rudy majú strategický význam najmä pri výrobe ferozliatin. Porovnávací analýza rúd z Afriky (Gabon, Burkina Faso, Ghana, JAR) odhalila zásadné rozdiely v ich redukovateľnosti vodíkom. Ruda Gabon sa vyznačovala vysokým obsahom pyroluzitu ( $\text{MnO}_2$ ), priaznivou pórovitou mikroštruktúrou a nízkym obsahom kremičitanových zložiek, čo sú parametre podporujúce efektívnu viackrokovú redukciu vodíkom. Naopak, ruda z Južnej Afriky obsahuje významný podiel rhodochrozitu ( $\text{MnCO}_3$ ), ktorý počas tepelnej dezintegrácie produkuje  $\text{MnO}$  – fázu, ktorú je za bežných podmienok náročné redukovať vodíkom. Táto forma mangánu, spolu s vysokým obsahom kremíka a komplexnými minerálmi ako braunit, výrazne znižuje jej technologickú vhodnosť pre redukciu vodíkom.

Komplexná charakterizácia vstupných surovín predstavuje neoddeliteľnú súčasť vývoja technologicky efektívnych a environmentálne prijateľných metalurgických procesov založených na redukcii vodíkom. Výsledky získané pri analýze Fe aglorúd, mangánových rúd a železitých peliet poukazujú na zásadnú potrebu individualizovaného prístupu k výberu surovín, ktorý zohľadňuje ich špecifické fyzikálno-chemické, mineralogické a mikroštruktúrne vlastnosti.

Z hľadiska chemického zloženia sú rozhodujúce najmä obsah a oxidačný stav cieľového kovového prvku (Fe, Mn), ako aj prítomnosť sprievodných zložiek – kremičitanov, uhličitanov, fosforu a síry – ktoré ovplyvňujú nielen redukovateľnosť, ale aj tvorbu nežiaducich ťažko redukovateľných fáz.

Pórovitosť surovín zohráva kľúčovú úlohu v prenose vodíkového plynu k reakčnému povrchu suroviny. Zvýšená pórovitosť síce vo všeobecnosti podporuje reaktivitu, avšak musí byť sprevádzaná dostatočnou mechanickou a tepelnou stabilitou. Suroviny s vysokou mikropórovitosťou, no slabou štruktúrnou integritou (napr. fluxované pelety typu B), môžu počas redukcie podliehať rozpadavosti, čím sa narušuje homogénny priebeh reakcie a dochádza k prevádzkovým stratám.

Teplotná stabilita analyzovaných surovín je rovnako kritická. Pri redukcii vodíkom sa môžu dosahovať teploty do 1300–1500 °C, pričom je nevyhnutné, aby surovina zostala v tuhom stave. Materiály s nízkou teplotou tavenia, v ktorých dochádza k spekaniu povrchu alebo natavovaniu, môžu stratiť požadovanú štruktúru a obmedziť prestup plynu, čo vedie k zníženiu účinnosti redukcie.

Poznatky z materiálového výskumu umožňujú formulovať nasledovné odporúčania pre výber surovín vhodných pre nízkoemisné metalurgické technológie:

- Preferencia rúd s vysokým obsahom ľahko redukovateľných oxidov ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ),
- Minimalizácia obsahu kremičitanových, uhličitanových a iných ťažko redukovateľných fáz,
- Zabezpečenie vyváženej pórovitosti s ohľadom na mechanickú pevnosť,
- Zohľadnenie vysokej teplotnej odolnosti a štrukturálnej integrity suroviny.

Záverom možno konštatovať, že aplikácia vodíka ako primárneho redukčného činidla v hutníctve nie je možná bez dôkladného multidisciplinárneho materiálového výskumu. Tento výskum je nevyhnutným predpokladom nielen pre optimalizáciu reakčných podmienok, ale aj pre znižovanie emisií skleníkových plynov, zvyšovanie energetickej efektívnosti a zabezpečenie konkurencieschopnosti novej generácie metalurgických procesov. Úloha materiálového inžinierstva je tak zásadná pri prechode od konvenčných uhlíkových technológií k budúcim nízkouhlíkovým výrobným procesom.

Na ďalšie redukčné experimenty v atmosfére vodíka neboli použité vzorky Fe aglorúd, pretože ich zrnitosť bola nevhodná a vyžadovala by dodatočné technologické kroky skúsovania na praktickú realizáciu testov.

## 10. Využitie modelovania v rámci vodíkových redukcií

Modelovanie zohráva kľúčovú úlohu v pochopení a optimalizácii redukcie železných a mangánových rúd vodíkom, najmä pri vývoji nových, udržateľných procesov výroby železa, ako je priama redukcia (DR) a výroba Mn ferozliatin (vrátane kovového mangánu). Modely pomáhajú predpovedať správanie reakcií, optimalizovať parametre procesu a informovať o návrhu reaktorov.

### Kľúčové aplikácie modelovania pri redukcii oxidov Fe a Mn vodíkom:

V nasledujúcom texte sú stručne špecifikované modely, ktoré sa využívajú pri redukcii oxidov Fe a Mn vodíkom, pričom tieto modely umožňujú predikovať redukcii vodíkom od laboratórnej úrovne experimentov až po pilotné prevádzkové overenie technologického procesu.

#### Termodynamické modely:

Zaoberajú sa stabilitou látok v reakčnej sústave a vplyv termodynamických parametrov (napr. teplota, tlak, koncentrácie a aktivity zložiek) na rovnovážne zloženie produktov.

#### Kinetické modely:

Simulujú komplexné reakcie plyn-pevná látka a prenos tepla v reaktore a zachytávajú kroky spojené s redukcii oxidických zlúčenín pri zmene času.

#### Dvojfázové modely:

Tieto modely zachytávajú interakcie medzi plynnou a pevnou fázou v reaktore vrátane prenosu hmoty a reakčnej kinetiky.

#### Modely na odhad parametrov:

Modely je možné použiť na odhad kinetických parametrov (napr. aktivačná energia, reakčné rýchlostné konštanty) z experimentov v malom meradle, ktoré sa potom používajú vo väčších simuláciách.

#### Viacškálové modely:

Tieto modely simulujú chemické reakcie v rôznych mierkach, od úrovne granulometrie suroviny až po úroveň reaktora, a zachytávajú hierarchické vplyvy vlastností surovín na výkon reaktora.

#### Modely CFD (výpočtová dynamika tekutín):

Simulujú tok tekutín, prenos tepla a chemické reakcie v reaktore a poskytujú podrobný pohľad na proces.

**Modely metódy konečných prvkov:**

Tieto modely sa používajú na simuláciu fyzikálnych procesov v reaktore vrátane prenosu tepla, prenosu hmoty a chemických reakcií.

**Modely diskrétnych prvkov:**

Modely sa používajú na simuláciu pevných častíc v reaktore vrátane ich interakcie s plynnou fázou.

**Modely na návrh a optimalizáciu reaktora:**

Pomáhajú určiť optimálne konfigurácie reaktora a parametre (napr. teplota, tlak, zloženie plynu) na dosiahnutie vysokých redukčných rýchlostí a efektívneho využitia vodíka.

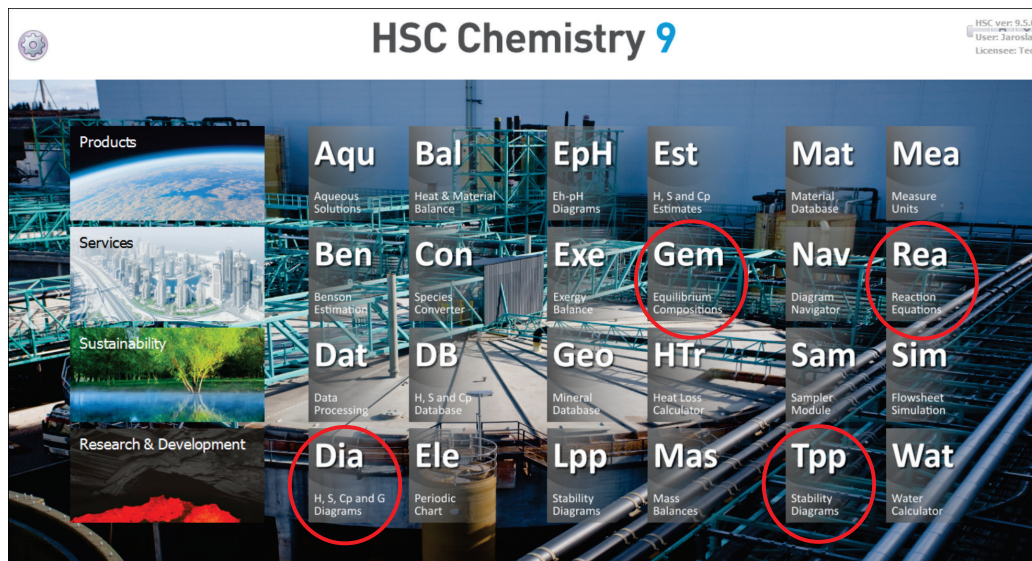
**Optimalizačné modely:**

Modely je možné integrovať do simulácií celého výrobného procesu na báze vodíka vrátane recyklácie vodíka, aby sa optimalizovala celková účinnosť a udržateľnosť.

Autori tejto publikácie majú dlhoročné skúsenosti s tvorbou termodynamických modelov v rámci technologických procesov výroby železa, ocele a ferozliatin. Preto je táto kapitola prioritne zameraná na využitie termodynamických modelov v rámci vodíkových redukcií oxidov železa a mangánu.

Pre metalurgické technológie je dôležité poznať stabilitu látok v reakčnej sústave a vplyv parametrov na rovnovážne zloženie. Preto termodynamické výpočty stoja na začiatku pri určovaní charakteristík technologického procesu a umožňujú objasniť vznik majoritných a minoritných produktov. Zmenou základného stavu termodynamickej sústavy je možné nájsť optimálne prevádzkové podmienky procesu výroby kovov, ako sú vysoké výťažnosti hlavných prvkov a minimálne obsahy nežiadúcich prímiesí.

K základným softvérom pre termodynamické modelovanie patrí program HSC Chemistry, ktorý je možné využiť aj pri termodynamickom štúdiu v rámci vodíkových redukcií. Týmto nástrojom je možné zabezpečiť komplexnosť riešenia v oblasti matematického modelovania redukčných reakcií za pôsobenia vodíka. Na **Obr. 64** je znázornený printscreen z programu HSC Chemistry, ktorý sa použil na termodynamické modelovanie [35].



používané moduly pre projekt APVV

Obr. 64 Používané výpočtové moduly v rámci termodynamického programu HSC Chemistry [35]

Väčšina chemických reakcií prebieha tak, že v rovnovážnom stave koexistujú produkty a reaktanty. Ich množstvo závisí od rovnovážnej konštanty a tá zasa od termodynamických vlastností reagujúcich látok. Pokiaľ ide o zlúčeninu napr. v rúde, jej stabilita sa môže hodnotiť pomocou termodynamických veličín. Reakcie redukcie oxidov závisia od celkovej energie systému a môžu byť popísané pomocou zmeny Gibbsovej energie. Rovnovážny stav charakterizuje zloženie sústavy, ktorému prináleží najnižší energetický stav, t.j. najnižšia hodnota Gibbsovej energie, ktorú uzavretý systém za danej teploty a tlaku môže dosiahnuť. Termodynamické výpočty teda dovoľujú predpovedať rozsah chemickej reakcie a vypočítať maximálny stupeň konverzie reaktantov na produkty. Výpočtové moduly softvéru HSC Chemistry sprostredkovávajú termodynamickú analýzu sústavy, t.j. vyjadrujú stabilitu zložiek a fáz pri konkrétnych podmienkach, analyzujú priebeh chemických reakcií, fázových premien a analyzujú rovnovážne podmienky zadaných sústav.

Zmenu Gibbsovej energie sústavy, v ktorej prebieha pri konštantnej teplote ( $T$ ) chemická reakcia, popisuje vzťah (1):

$$\Delta_R G_{(T)}^o = \left( \sum_{i=1}^N v_i \Delta G_{i(T)}^o \right)_{\text{prod}} - \left( \sum_{i=1}^N v_i \Delta G_{i(T)}^o \right)_{\text{reakt}} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (21)$$



$\Delta_R G_{(T)}^o$  = zmena Gibbsovej energie príslušnej chemickej reakcie,

$\Delta G_{i(T)}^o$  = zmena Gibbsovej energie zložiek  $i$  (produkt alebo reaktant) pri teplote  $T$  (K),

$\nu_i$  = stechiometrický koeficient zložiek v reakcii.

Zloženie rovnovážnej zmesi je vyjadrené počiatočným zložením a rozsahom reakcie (alebo stupňom konverzie) podľa vzťahu (2):

$$n_{i,0} + \nu_i \zeta = n_i \quad (\text{mol}) \quad (22)$$

$n_{i,0}$  = počet mólov látky v systéme pred reakciou,

$\nu_i \zeta$  = počet mólov látky  $i$ , ktoré sú v reakcii, ( $\zeta$  + pre produkty, – pre reaktanty),

$n_i$  = počet mólov látky v rovnováhe.

V rámci modelovania sa termodynamické rovnice (1,2) a ďalšie termodynamické vzťahy, ktoré popisujú termodynamický stav sústavy – napr. entalpia  $H$ , entropia  $S$ , chemický potenciál  $\mu$ , aktivita  $a$ ) z programu HSC Chemistry použili na získanie potrebných údajov pre príslušné chemické reakcie prebiehajúce v procese redukcie oxidov vodíkom. Aby bolo možné špecifikovať aj mineralogické zloženie, musia sa najprv vypočítať Gibbsove rovnovážne diagramy a na základe stechiometrických výpočtov sa predikujú vhodné fázy. Dôležitým krokom bude špecifikácia systému chemických reakcií s jeho fázami a množstvami. Termodynamický program vypočíta množstvá produktov v rovnováhe v izotermických a izobarických podmienkach. Zmenou základného stavu termodynamickej sústavy (napr. teplota, množstvo, koncentrácie) bude možné nájsť optimálne podmienky redukčného procesu, ako sú maximálne výťažnosti hlavného prvku a minimálne obsahy nežiadúcich prímiesí. Pre tvorbu termodynamických modelov sa využijú tieto základné výpočtové moduly programu HSC Chemistry:

- a) **Reaction Equations** (reakčná rovnováha), pre zvolenú teplotu alebo teplotný rozsah sa po zadaní chemickej reakcie vygenerujú základné termodynamické dáta. Modul Reaction Equations pracuje so štandardnými dátami  $H_{298K}^o$ ,  $S_{298K}^o$  a  $C_p$ , ktoré sú v databáze HSC Chemistry a so základnými vzťahmi pre výpočet teplotnej závislosti prvkov a zlúčenín ( $H_{i(T)}^o, S_{i(T)}^o, G_{i(T)}^o$ ) a chemických reakcií ( $\Delta_R H_{(T)}^o, \Delta_R S_{(T)}^o, \Delta_R G_{(T)}^o, K_{(T)}, \log K_{(T)}$ ).

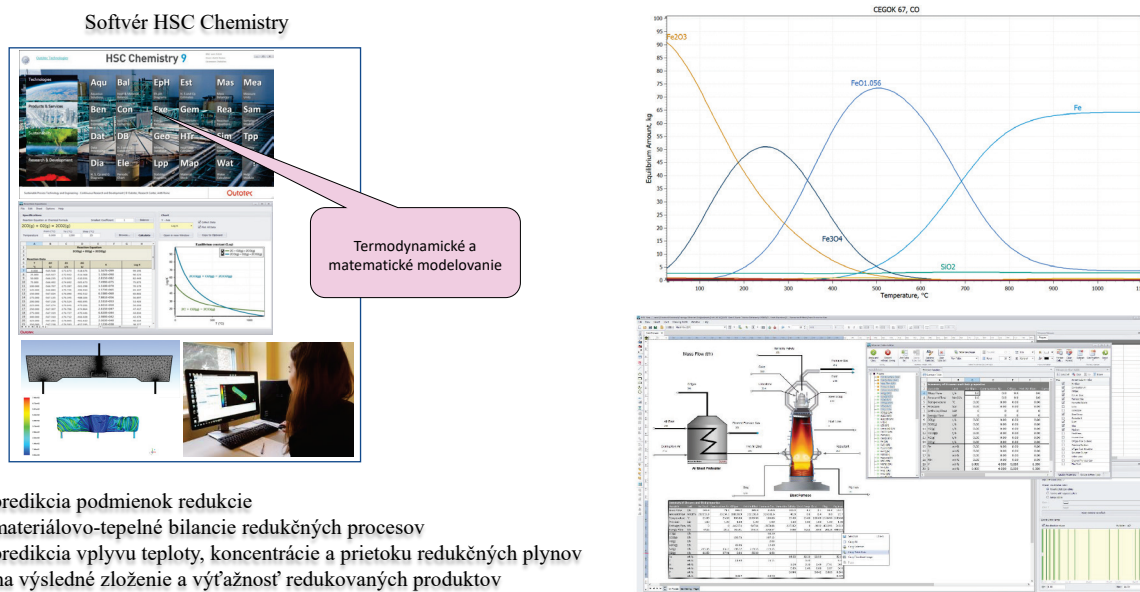
Cieľom simulácií je špecifikácia systému chemických reakcií v rámci redukcie oxidov kovov vodíkom a stanovenie reakčného mechanizmu týchto redukčných reakcií.

- b) **Equilibrium Compositions** (rovnovážne zloženie), modul počíta pre zadanú viackomponentnú aj heterogénnu sústavu v izotermickom alebo izobarickom nastavení rovnovážne zloženie. Umožňuje sledovať účinok premenných, ako sú teplota, tlak, látkové množstvo, atď. na rovnovážne zloženie analyzovanej sústavy. Základom výpočtu je zadefinovanie východiskových podmienok reakčného systému, zastúpenie reaktantov, produktov a inertných zložiek (množstvo, fáza/skupenstvo) a teploty. Pri zadefinovaní zložiek sústavy je vhodné zvážiť všetky chemické reakcie, ktoré môžu v sústave medzi zložkami prebiehať. Následne sa na základe vybraného algoritmu výpočtu („Criss-Cobble Extrapolation“, „Solgasmix“, „ChemSage“) v závislosti od hodnoty premennej vypočíta rovnovážne zloženie sústavy. Solver program nájde stabilnú kombináciu fáz, pri ktorej sústava dosiahne minimum Gibbsovej energie. Pomocou tohto modulu sa simuluje metalurgická čistota vyredukovaných kovov s kontrolovaným obsahom a zložením.
- c) **H, S, C and G Diagrams** (diagramy H, S, C, G), je to modul pre grafické zobrazenie termodynamických závislostí od teploty, v ktorom je možné porovnávať stabilitu látok a vykresliť Ellinghamove diagramy zlučovacích reakcií. Výstupom Ellinghamoveho diagramu sú závislosti  $\Delta_f G_i^o = f(T)$ , ktoré umožňujú vo vybranom teplotnom intervale rýchlo porovnať hodnoty zlučovacích energií  $\Delta_f G_T^o$  jednotlivých zložiek. V tomto module sa bude sledovať stabilita jednotlivých fáz a definuje sa kontrolovaný obsah majoritných a minoritných prvkov v produktoch.
- d) **Tpp - Diagrams / Lpp – Diagrams (Phase Stability Diagrams)** (diagramy fázovej stability), pre sústavy prvkov na základe výpočtov chemických rovnováh sa skonstruuujú grafy vymedzujúce oblasti stability jednotlivých fáz. Použijú sa hlavne izotermické Kellogove diagramy typu Lpp, ktoré v ternárnom systéme zobrazujú vplyv dvoch reakčných zložiek na stabilitu kondenzovaných fáz sústavy pri zvolenej konštantnej teplote ( $T$ ). Oblasť stability fáz ohraničujú priamky získané vyjadrením rovnovážnej konštanty chemickej reakcie  $K = f(x)$  pri teplote  $T$ . V tomto module sa bude simulovať mechanizmus vzniku metalizovaných fáz v priebehu redukcie oxidov kovov vodíkom.

Použitím týchto výpočtových modulov je možné termodynamicky modelovať tvorbu a stabilitu nových fáz v priebehu vodíkových redukcií. Bude možné navrhnúť

efektívnejšie spôsoby výroby kovov a predikovať nové metalurgické produkty – aj za použitia vodíka ako redukčného činidla.

Termodynamické modelovanie chemických reakcií, ktoré prebiehajú v reálnych podmienkach pri redukcii oxidov kovov vodíkom je metódou, ktorej cieľom je čo najpresnejšie predikovať správanie sa reálneho systému. Vo svete je táto metodika v rámci modelovania procesov, ktoré prebiehajú v rámci vodíkových redukcií používaná len na akademickej úrovni. Cieľom je aplikovať aj termodynamické modelovanie čo najbližšie k reálnym prevádzkovým podmienkam a využiť modely v praxi, **Obr. 65**. Naviac, využitím modelovania je možné s pomerne nízkymi nákladmi optimalizovať kvalitu vyrábaných metalizovaných produktov za použitia vodíka.



Obr. 65 Termodynamické modelovanie pomocou programu HSC Chemistry [35]

### Termodynamické štúdium redukcie oxidov železa a mangánu vodíkom.

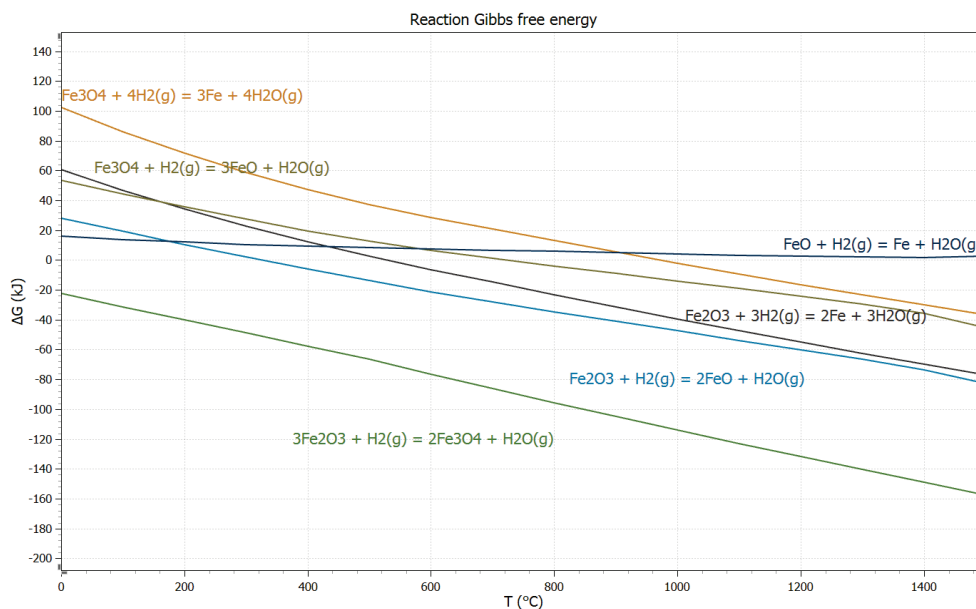
Na realizáciu štúdia termodynamických podmienok redukcie oxidov Fe a Mn pomocou vodíka boli použité Gibbsové rovnovážne diagramy, ktoré boli vytvorené v termodynamickom programe HSC Chemistry. Charakterizujú teplotnú závislosť rovnovážneho zloženia uvažovaných reaktantov a produktov pre systémy redukcie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

### Redukcia oxidov železa

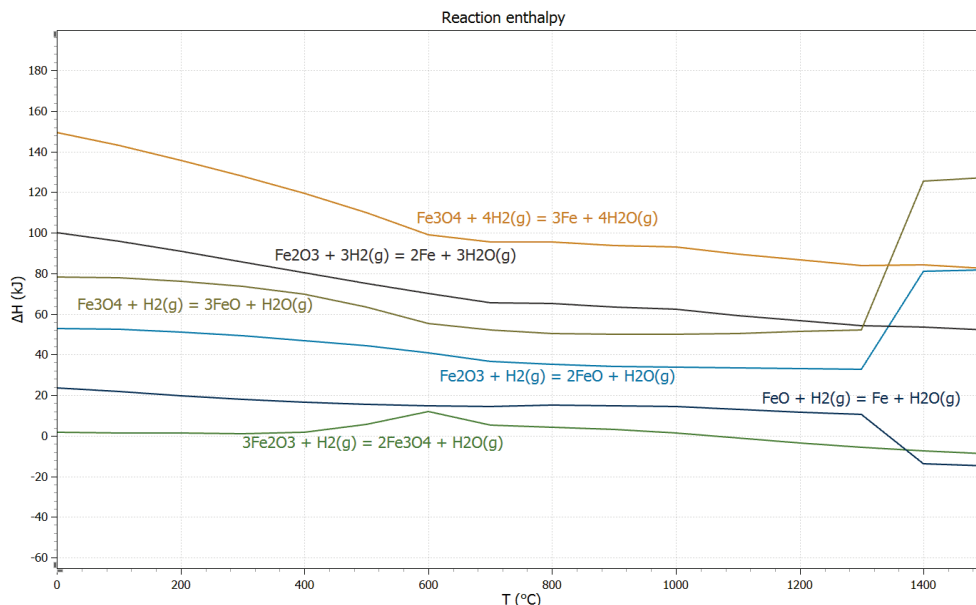
**Obr. 66** popisuje schodnosť redukčných reakcií pre redukciiu oxidov železa vodíkom. Redukcie hematitu ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$  a  $\text{Fe}$  pomocou vodíka sú v danom teplotnom intervale schodné. Najschodnejšou reakciou je reakcia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ktorá je schodná v celom skúmanom teplotnom intervale 0 – 1500 °C. **Obr. 67** popisuje tepelný efekt redukčných reakcií pre redukciiu oxidov železa vodíkom. Všetky uvedené redukčné reakcie vykazujú majoritne endotermický efekt (kladné hodnoty delta H), na ich priebeh je potrebné dodávať teplo. Reakcia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vykazuje mierny exotermický efekt od teploty 1050 °C. Taktiež reakcia  $\text{FeO}$  na  $\text{Fe}$  vykazuje exotermický efekt od teploty 1380 °C.

Na **Obr. 68** sú uvedené Gibbsove rovnovážne diagramy znázorňujúce vplyv množstva vodíka na redukciiu 100 kg hematitu pri teplotách 500 °C, 1 000 °C a 1 500 °C. Postupným zvyšovaním množstva vodíka na redukciiu dochádza k redukcii hematitu postupne na magnetit, wüstit až na kovové železo. Prerozdelenie fáz je ale ovplyvnené teplotou. Redukcia  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  prebieha takmer úplne pri všetkých sledovaných teplotách už pri nízkych množstvách vodíka. Rozdiely sú len minimálne. Pri teplote 500 °C je už pri množstve vodíka 5 m<sup>3</sup> vyredukované takmer celé množstvo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Malé množstvo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ale zostáva nevyredukované aj pri množstve vodíka 160 m<sup>3</sup>. Pri 1000 °C je redukcia úplná pri 70 m<sup>3</sup> a pri 1500 °C pri cca 45 m<sup>3</sup>.

Rozdielne to je ale už pri fázach  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ , a  $\text{Fe}$ . Pri teplote 500 °C nedochádza k úplnej redukcii  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ani pri množstve 160 m<sup>3</sup> vodíka. Vyredukované  $\text{Fe}$  tvorí cca 35 kg.



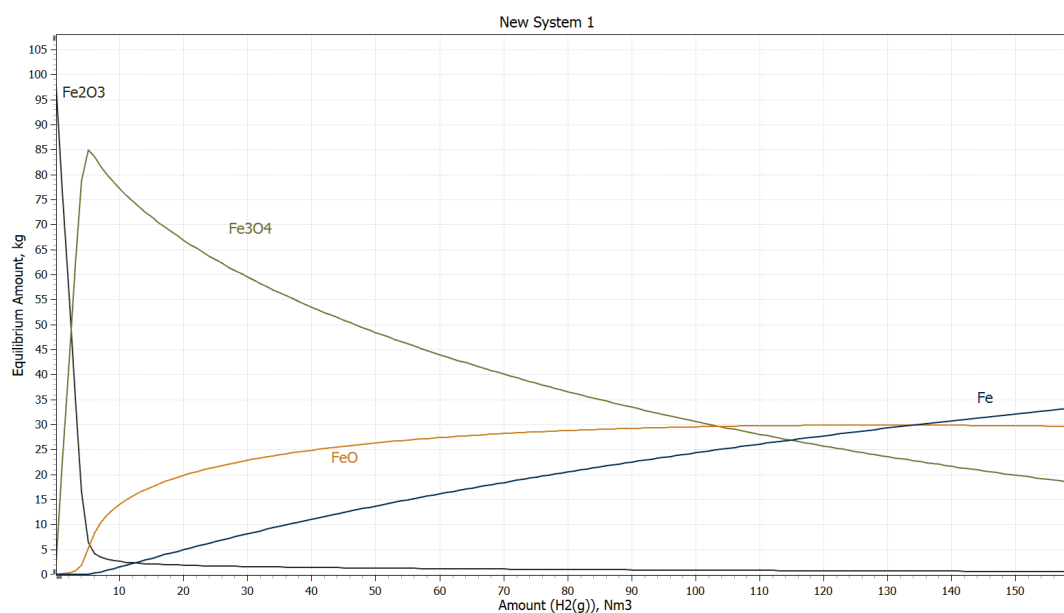
Obr. 66 Schodnosť redukčných reakcií pre redukciiu oxidov železa vodíkom



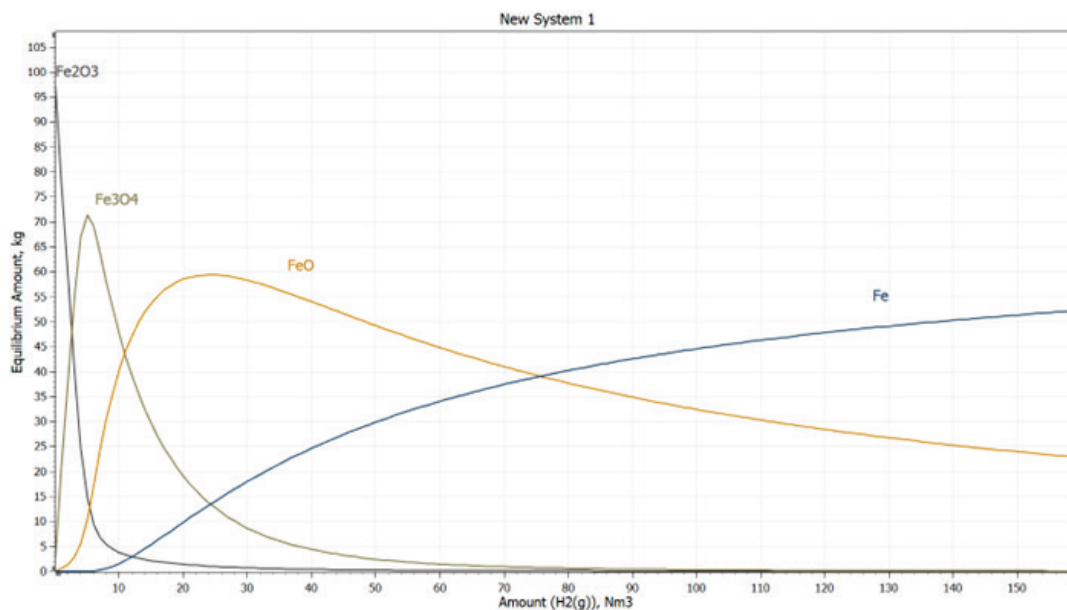
Obr. 67 Tepelný efekt redukčných reakcií pre redukciiu oxidov železa vodíkom

Pri teplote 1 000 °C a množstve vodíka 160 m<sup>3</sup> dochádza k úplnej redukcii Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na FeO a kovové Fe. Množstvo FeO postupne stúpa pri množstve vodíka cca 5 m<sup>3</sup> a dosahuje maximum pri množstve vodíka cca 30 m<sup>3</sup>, následne postupne klesá a narastá obsah kovového Fe. Kovové Fe tvorí 50 kg, FeO tvorí 25 kg pri množstve vodíka 160 m<sup>3</sup>.

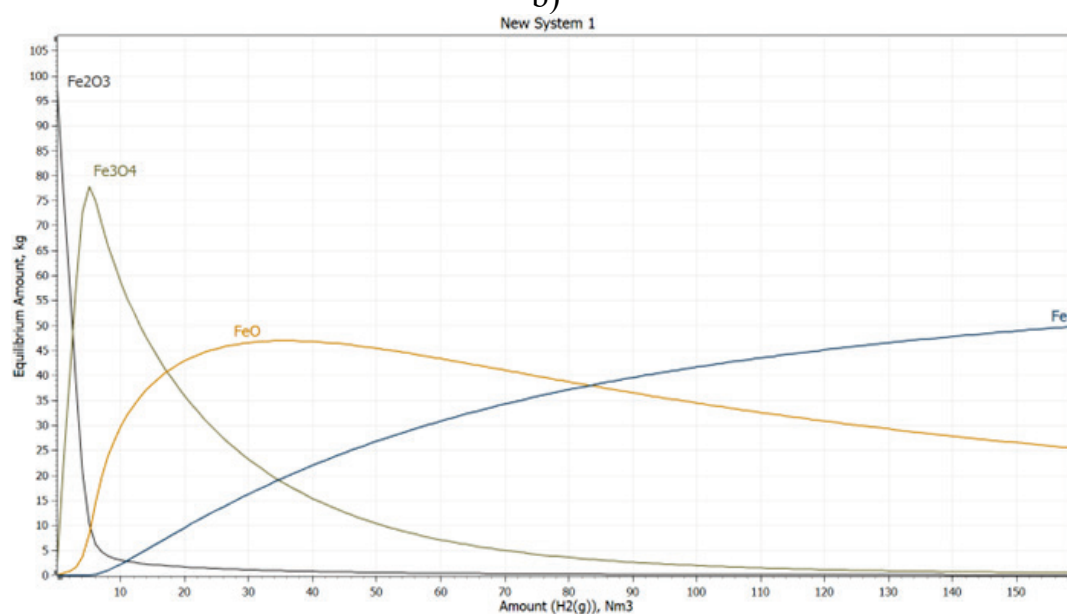
Zvýšením teploty až na 1 500 °C je redukcia Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na FeO a Fe ukončená už pri cca 80 m<sup>3</sup> vodíka. FeO prudko narastá pri množstve vodíka 5 m<sup>3</sup> a dosahuje svoje maximum pri množstve 20 m<sup>3</sup> vodíka. Následne postupne klesá na úkor kovového Fe. Pri množstve vodíka 160 m<sup>3</sup> tvorí rovnovážne množstvo kovového Fe cca 50 kg. FeO tvorí cca 23 kg.



a)



b)



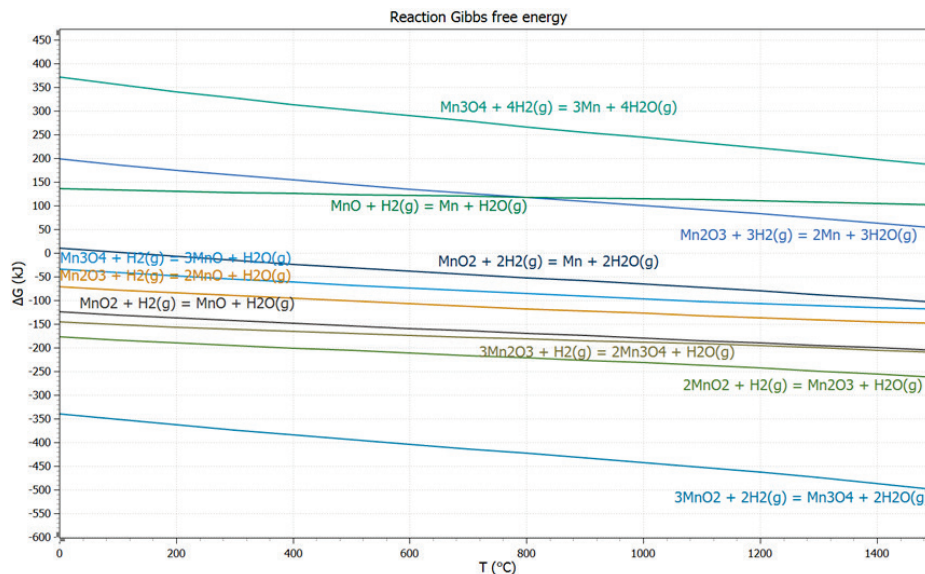
c)

Obr. 68 Vplyv množstva vodíka na redukciiu hematitu pri teplote a) 500 °C; b) 1000 °C; c) 1500 °C

### Redukcia oxidov mangánu

**Obr. 69** popisuje schodnosť redukčných reakcií pre redukciiu oxidov mangánu vodíkom. V danom teplotnom intervale 0 - 1500 °C sú schodné reakcie redukcie vyšších oxidov Mn na nižšie oxidy. Najschodnejšou je reakcia  $MnO_2$  na  $Mn_3O_4$ , nasleduje  $MnO_2$  na  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$  na  $Mn_3O_4$ ,  $MnO_2$  na  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$  na  $MnO$  a  $Mn_2O_3$  na  $MnO$ , ktoré sú schodné v celom sledovanom teplotnom intervale. Neprebiehajú reakcie redukcie oxidov Mn na kovový Mn.

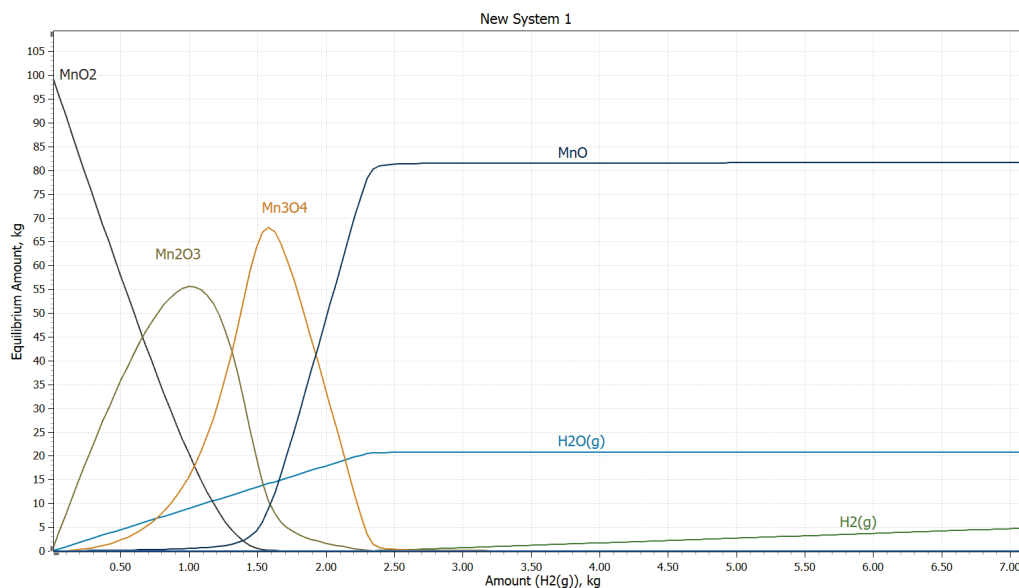




Obr. 69 Schodnosť redukčných reakcií pre redukciiu oxidov mangánu vodíkom

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

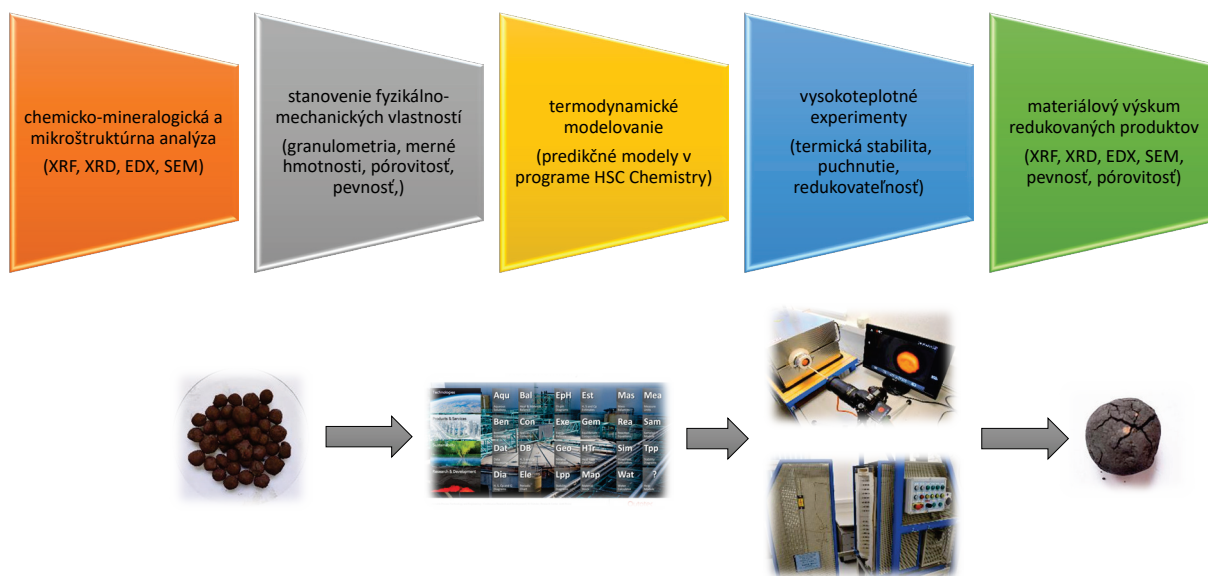
**Obr. 70** popisuje vplyv množstva vodíka na redukciiu pyroluzitu pri teplote 500 °C. Z pohľadu množstva vodíka v kg, je potrebných 2,3 kg vodíka kompletnú redukciiu 100 kg  $\text{MnO}_2$  na  $\text{MnO}$ . Redukcia prebieha v celom rozsahu z  $\text{MnO}_2$  na  $\text{MnO}$  pri rovnakom množstve vodíka v kg aj pri vyšších teplotách. Riešitelia realizovali detailné termodynamické štúdium na mnohých sústavach, výsledné termodynamické modely budú prezentované v odborných publikáciach riešiteľov.



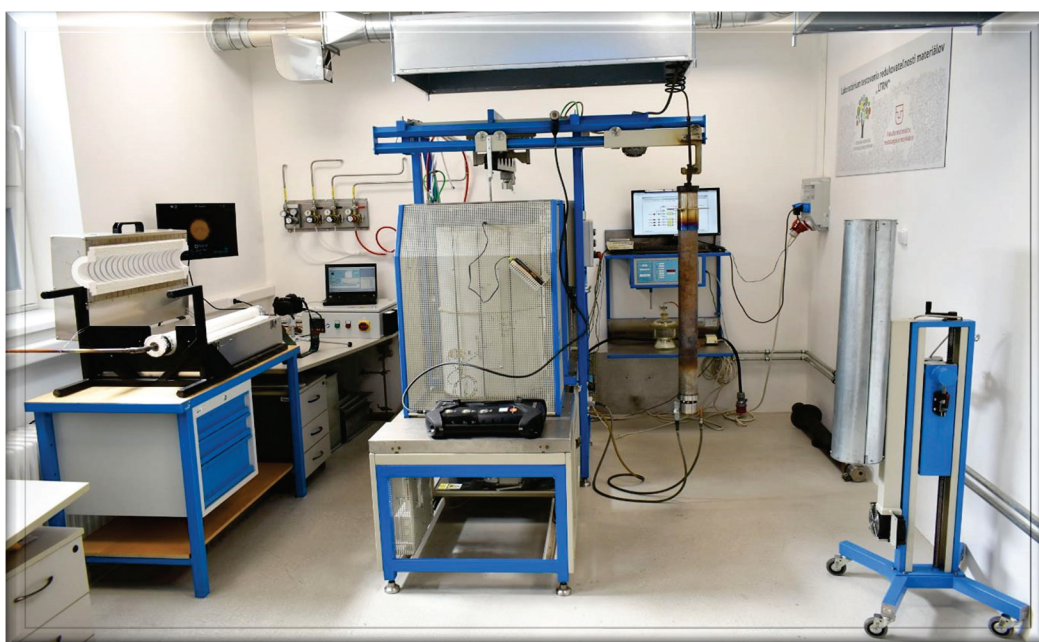
Obr. 70 Vplyv množstva vodíka na redukciiu pyroluzitu pri teplote 500 °C

## 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 dlhodobo 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]

## Redukcia oxidov železa vodíkom

Ako už bolo konštatované v kapitole 9. (Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom), na redukciu oxidov železa vodíkom boli v laboratórnych podmienkach použité komerčné Fe pelety.

Vlastné experimentálne práce pre hodnotenie komerčných vysokopecných peliet boli zamerané na hľadanie súvislostí a faktorov vplyvu pri ich redukcii 100%-ným vodíkom [139]. Komplexné vlastnosti týchto peliet sú uvedené v kapitole kapitole 9. (Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom) v **Tab. 9**. Chemické zloženie peliet je uvedené v nasledujúcej **Tab. 12**. Bohatosť peliet bola v intervale 65-67.3% pričom pelety B vykazovali približne 5násobný podiel FeO a CaO. Obsah SiO<sub>2</sub> bol od cca 2.6 do 5.2%.

Tab. 12 Chemické zloženie testovaných peliet

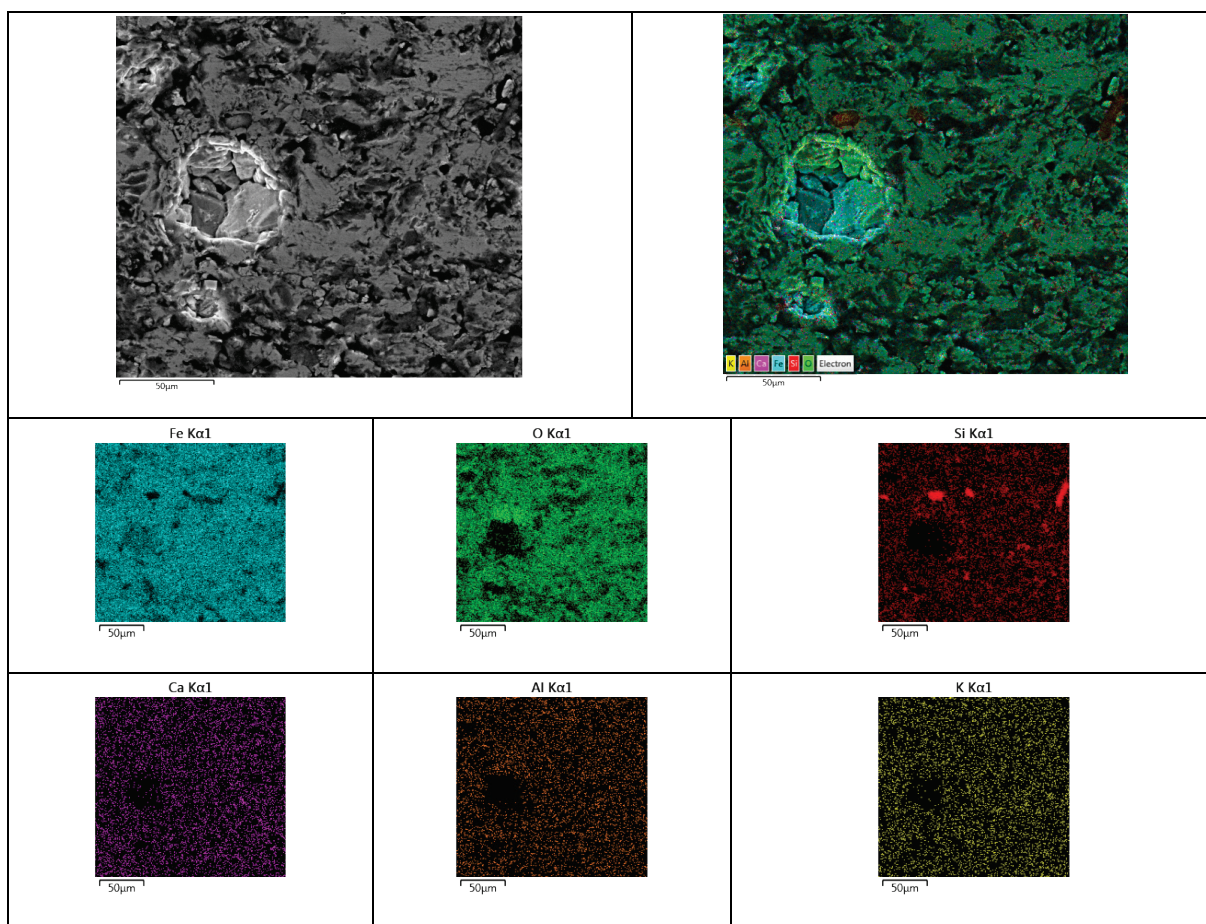
| Železorudné pelety        |                                | A                                                                                  | B                                                                                  | C                                                                                    | D                                                                                    |
|---------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                           |                                |  |  |  |  |
| Chemické zloženie (hm. %) | Fe <sub>TOT</sub>              | 67.34                                                                              | 65.32                                                                              | 65.04                                                                                | 65.42                                                                                |
|                           | FeO                            | 0.43                                                                               | 2.16                                                                               | 0.43                                                                                 | 0.86                                                                                 |
|                           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 96.12                                                                              | 91.61                                                                              | 91.43                                                                                | 91.86                                                                                |
|                           | SiO <sub>2</sub>               | 2.6                                                                                | 2.673                                                                              | 5.18                                                                                 | 5.04                                                                                 |
|                           | CaO                            | 0.30                                                                               | 1.43                                                                               | 0.191                                                                                | 0.313                                                                                |
|                           | P                              | 0.041                                                                              | 0.039                                                                              | 0.042                                                                                | 0.04                                                                                 |
|                           | S                              | 0.014                                                                              | 0.019                                                                              | 0.016                                                                                | 0.02                                                                                 |

Z XRD analýzy testovaných peliet v kontraste s chemickou analýzou vyplynulo, že XRD metodika bola schopná identifikovať iba majoritné fázy oxidov železa, a to hematit, magnetit a SiO<sub>2</sub> fázy (kremeň a cristobalit), kapitola 9. (Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom), **Tab. 10**.

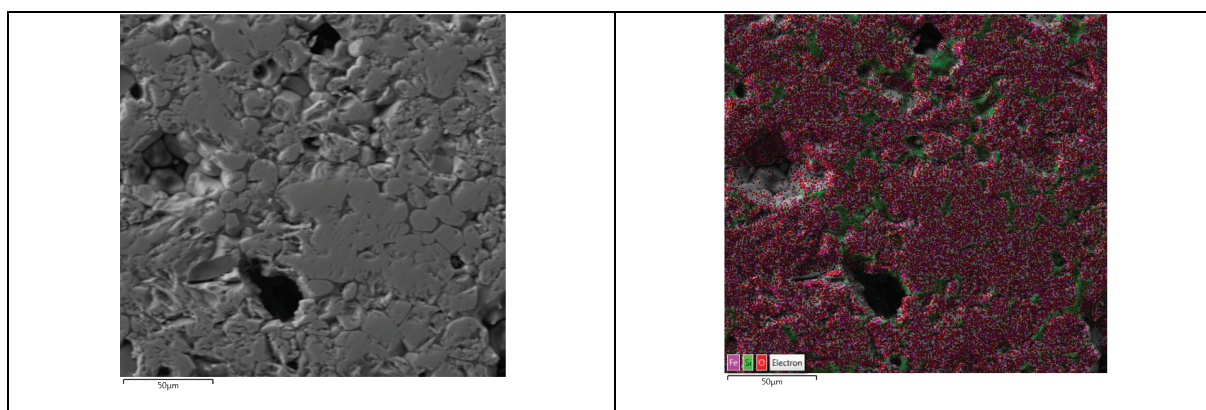
Pre detekciu predpokladaných minoritných fáz bola aplikovaná mikroštruktúrna SEM EDX analýza. Mikroštruktúrna analýza dodaných vzoriek peliet mala za cieľ pozorovanie štruktúrnych rozdielov a detekciu prítomných fáz na základe EDX plošnej a bodovej analýzy (bližšie je uvedené v kapitole 9. Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom). Z porovnania a analýz môžeme vidieť isté rozdiely fázového zloženia ako aj rozdiely v homogenite a pórovitosti dodaných peliet. Identifikované fázy cez EDX v jednotlivých typoch peliet boli v prípade vzoriek A, C a D rozložené homogénne (kapitola 9. Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre

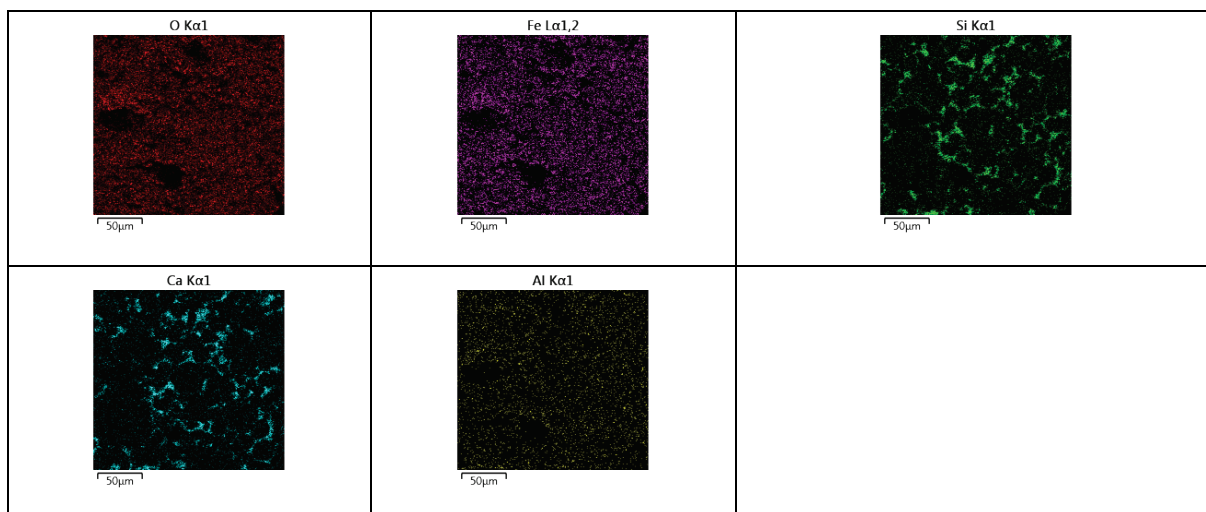


redukciu vodíkom, **Obr. 24**). Na mape prvkov (**Obr. 73**) je v prevládajúcej štruktúre peliet A na báze oxidov železa (hematit a magnetit) vidieť aj oddelené zrná na báze  $\text{SiO}_2$  – kremenné zrná. Matrica peliet B je tvorená okrem rekryštalizovaného hematitu v spojení s voľnejšie usporiadanými agregátmi hematitých zrn aj sklovitými komplexami na báze vápenatých kremičitanov železa. V štruktúre prevláda mikropórovitosť (**Obr. 74**). Snímka z oblasti makropóru pelety C (**Obr. 75**) zobrazuje zaznamenané oddelené zrná na báze  $\text{SiO}_2$ , oxidy železa – hematit a kremičitany železa. Mapa prvkov v prípade pelety D potvrdila prítomnosť oxidov železa a samostatných oddelených agregátov  $\text{SiO}_2$ , (**Obr. 76**).

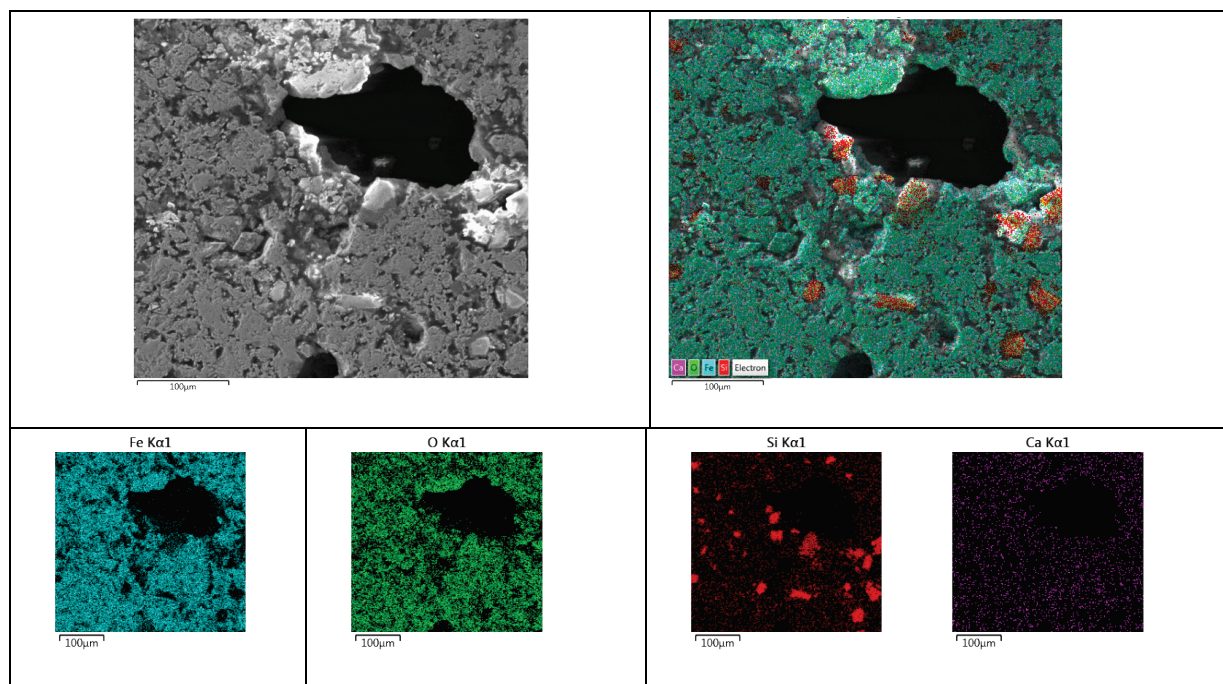


Obr. 73 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet A



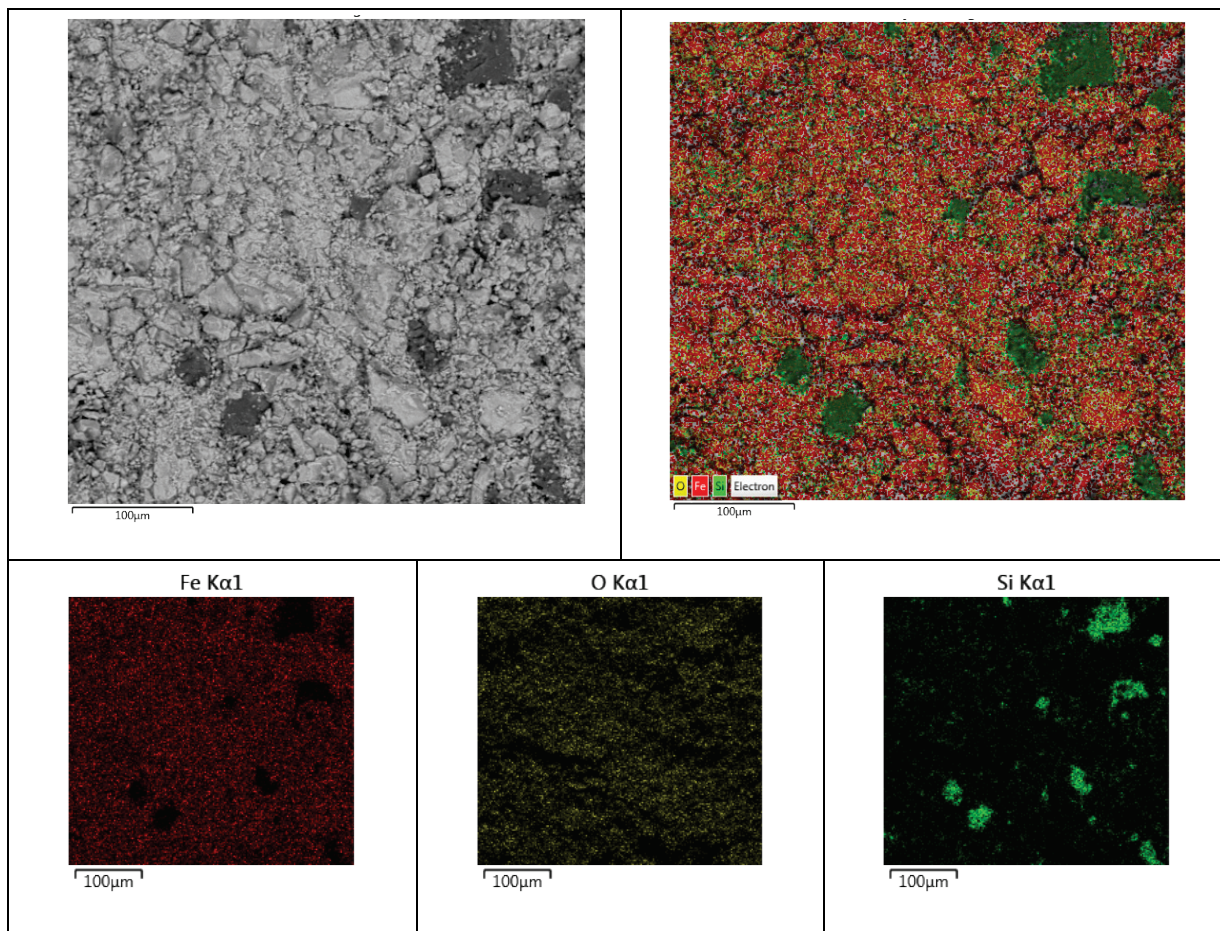


Obr. 74 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet B



Obr. 75 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet C





Obr. 76 EDX mapová analýza a štruktúra vzorky peliet D

Medzi veľmi dôležité fyzikálne vlastnosti peliet patrí ich pórovitosť. Pri meraní pórovitosti vzoriek peliet A, B, C a D boli použité dve rôzne metodiky: výpočtová a mikroskopická analýza. Najväčšie póry boli pozorované vo vzorke pelety B. Najvyššia homogenita rozloženia pórov bola zistená vo vzorke pelety C. Najvyššiu pórovitosť mali na základe oboch metodík pelety B. Najnižšiu pórovitosť mali na základe oboch metodík pelety A, **Tab. 13**.

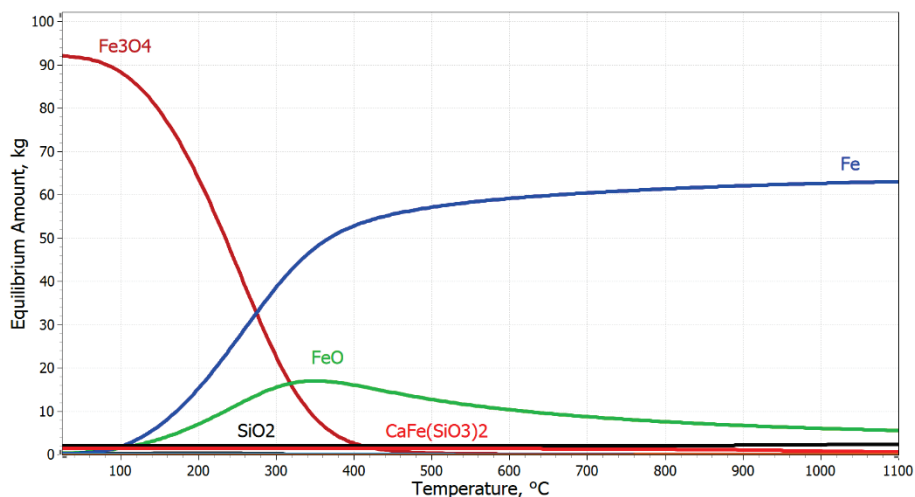
Tab. 13 Pórovitosť peliet

| Vzorka                    | Pelety A | Pelety B | Pelety C | Pelety D |
|---------------------------|----------|----------|----------|----------|
| Výpočtová metodika (%)    | 15.06    | 26.09    | 20.99    | 18.83    |
| Mikroskopická analýza (%) | 2.53     | 9.19     | 6.86     | 5.13     |

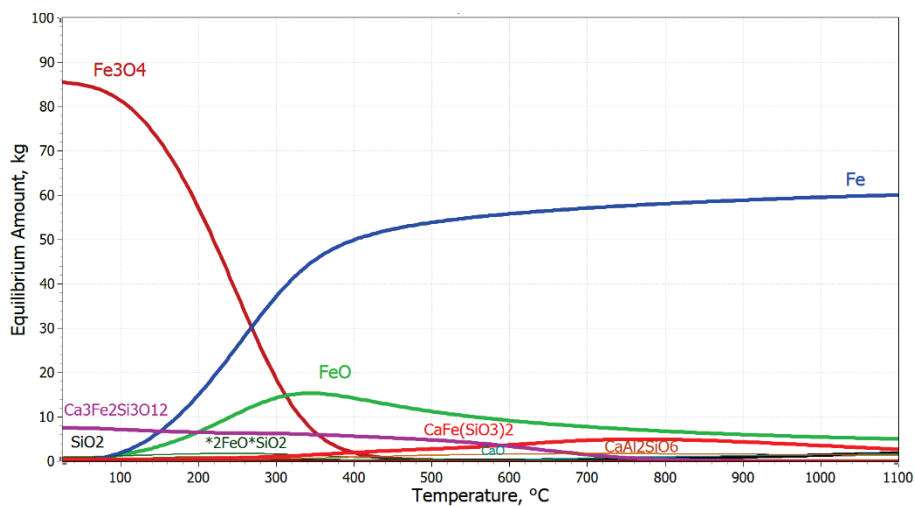
Experimentálne práce redukcie vybraných druhov komerčných peliet v podmienkach vodíka vychádzali okrem analýzy vstupných vlastností aj z termodynamickej predikcie rovnovážnych systémov, ktoré boli nasimulované reálnym chemickým a mineralogickým zložením peliet v programe HSC Chemistry 9, a ktorým sme sa venovali v **kapitole 10**. Závěry TD simulácie redukcie peliet ukazujú, že:



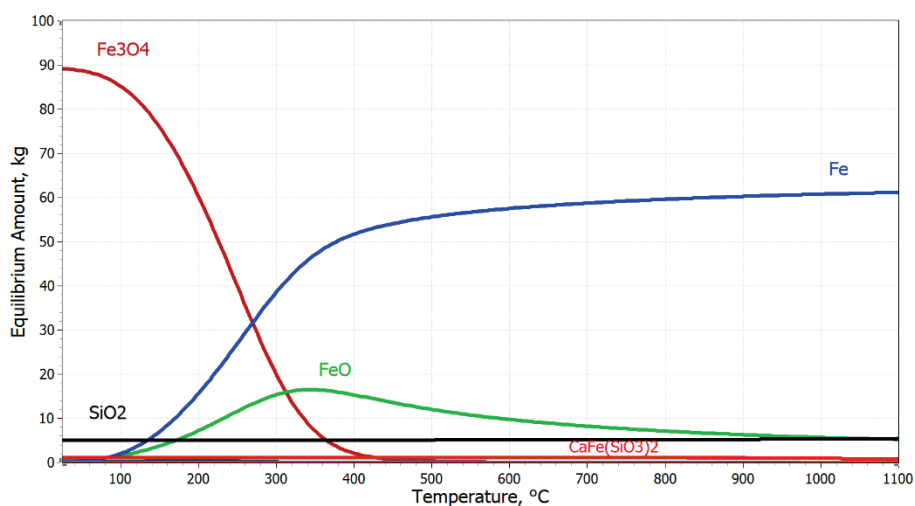
Hematit sa prakticky veľmi rýchlo a ľahko redukuje na magnetit a ten prechádza na Fe prednostne pri nižších teplotách, kde je FeO nestabilné a rozpadá sa na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a Fe. S nárastom teploty rastie okrem podielu vyredukovaného Fe aj podiel wüstitu ktorý sa od  $400^\circ\text{C}$  pomaly redukuje na úkor nárastu Fe. Rozdiely medzi priebehmi redukcie tu môžeme vidieť na základe obsahu jednotlivých zložiek systému, **Obr. 77**.



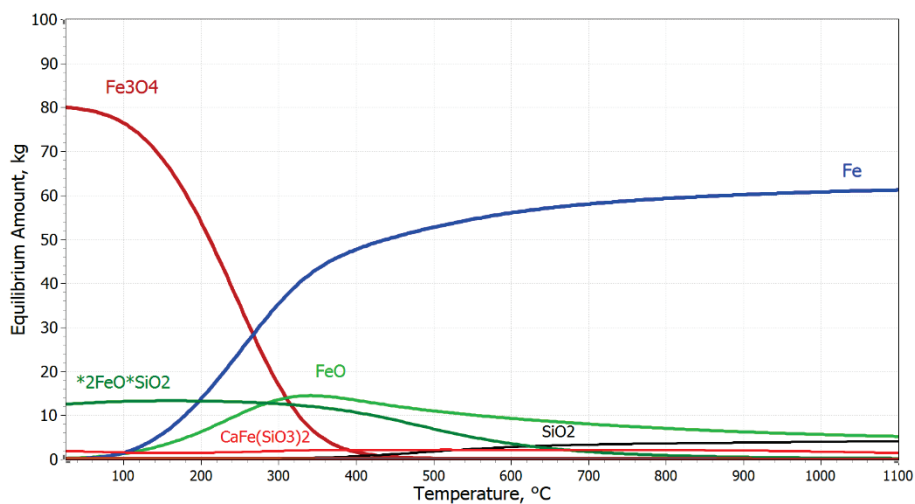
(a)



(b)



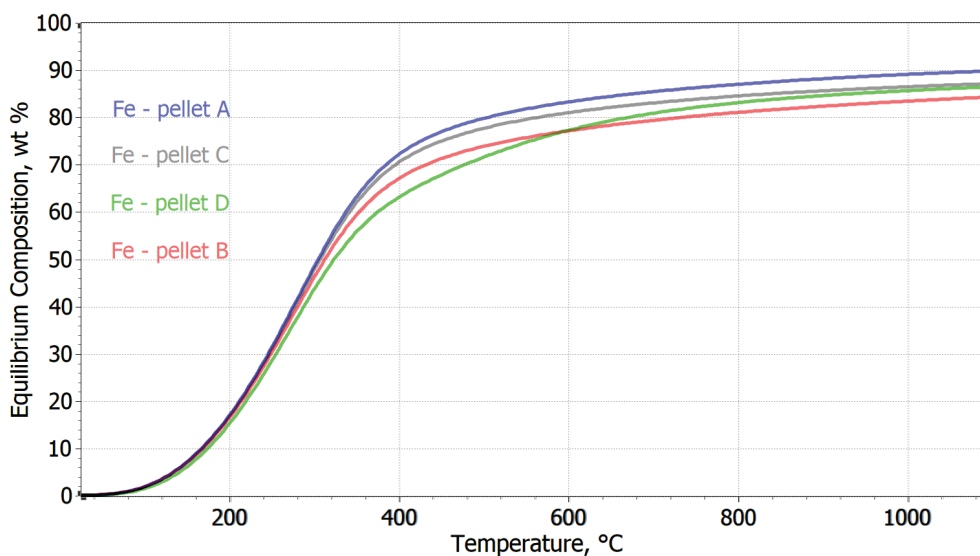
(c)



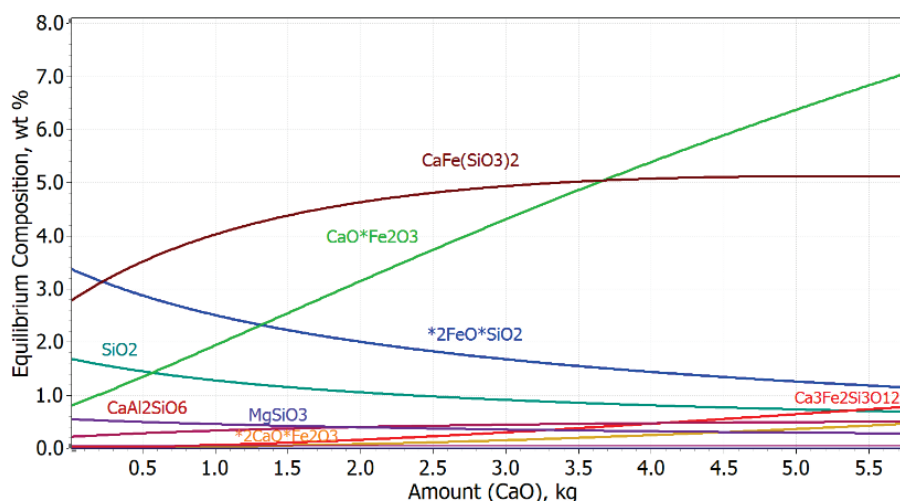
(d)

Obr. 77 Rovnovážny systém vodíkovej redukcie pre Fe pelety a) A; b) B; c) C; d) D

Pri porovnaní simulácií zameraných na výťažnosť Fe vidíme jasne poradie redukovateľnosti peliet (**Obr. 78**). Termodynamické podmienky predikujú že v prípade vodíkovej atmosféry budú v oblasti nižších teplôt dosahovať najhoršie výsledky pelety D a B avšak s nárastom teploty tento deficit pre pelety D zaniká a pelety sa v tejto oblasti budú redukovať veľmi dobre. Jednoznačne z predikcií HSC vychádza že najlepšie výsledky by sa mali dosiahnuť s peletami A a najhoršie v rámci porovnávaných peliet budú fluxované pelety B.

Obr. 78 Predikovaná výtťažnosť pri redukcii peliet v  $H_2$  atmosfére

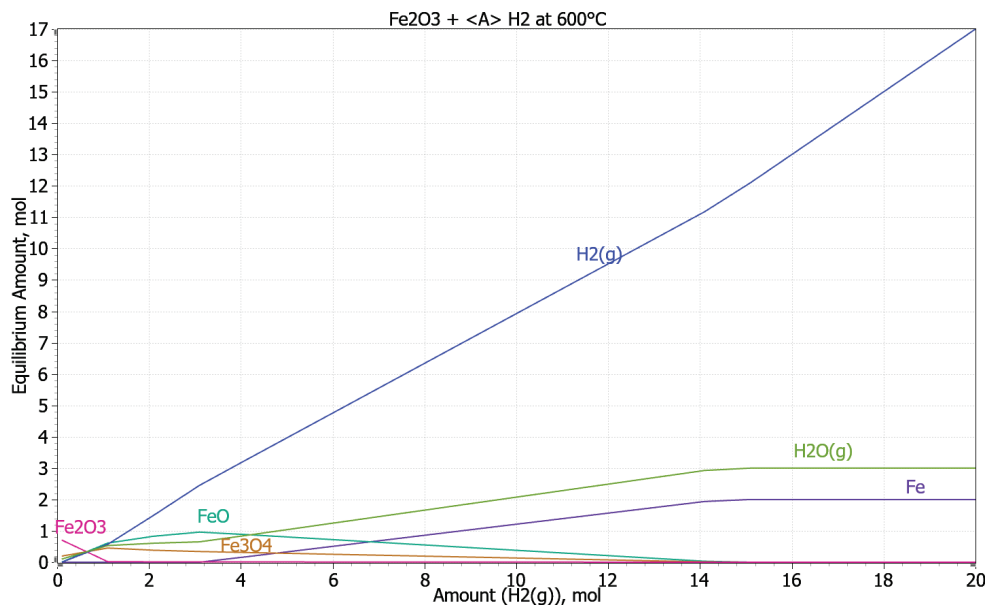
Jedným z dôvodov pre dosahovanie najnižších výtťažností Fe a ťažšieho priebehu redukcie peliet B je ich chemické zloženie, kde sa vplyv obsahu CaO prejaví podielom jednotlivých mineralogických fáz (**Obr. 79**). Pri nižších obsahoch CaO (cca do 3.8 hm.%) je majoritná fáza na báze CaO vo forme silikovápenatých feritov  $CaFe(SiO_3)_2$ , pri vyšších obsahoch CaO je majoritná fáza na báze CaO vo forme vápenatých feritov  $CaO \cdot Fe_2O_3$ , ktoré sa redukujú ľahšie. Naše testované pelety B majú obsah CaO v priemere 2.3%, kde prevláda práve ťažko redukovateľná fáza železovápenatých kremičitanov. Vyššiu redukovateľnosť peliet B možno teda očakávať pri vyšších obsahoch CaO.



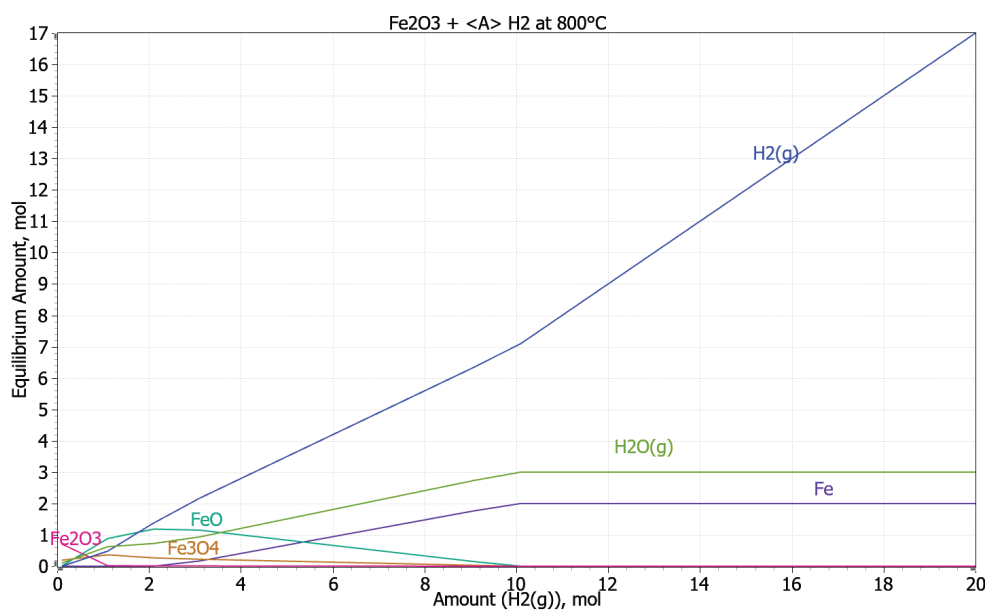
Obr. 79 Rovnovážne zloženie kremičitanov vápenatých s rôznym obsahom CaO

Rovnovážne množstvo peliet sa mení za izotermických podmienok s množstvom redukčného činidla a redukčný proces sleduje logaritmický alebo mocninový charakter,

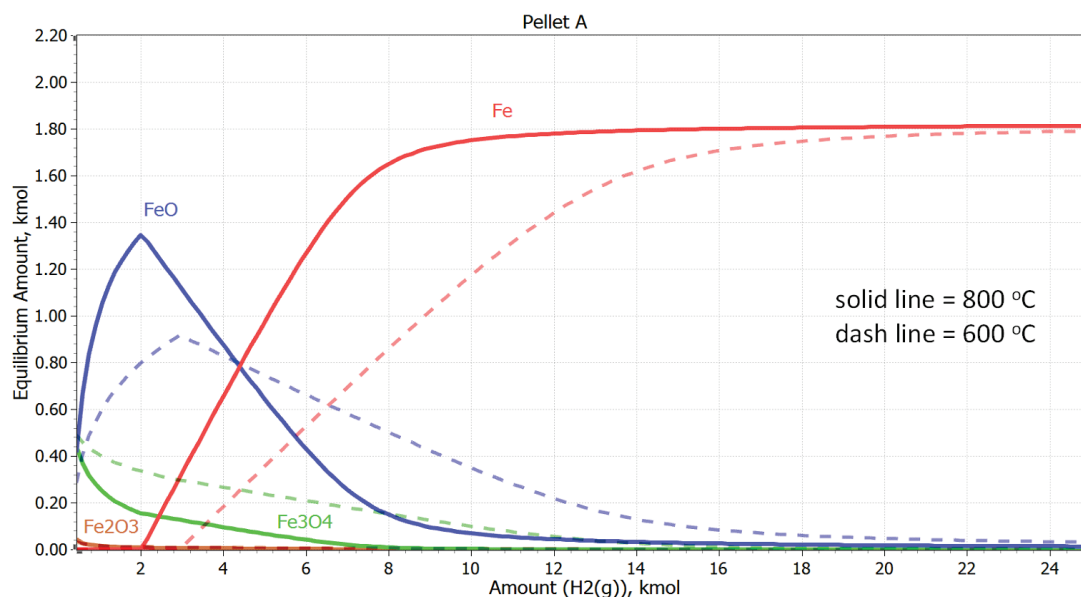
ako je znázornené na **Obr. 80c,d**. Na potvrdenie správnosti termodynamických simulácií rovnováh pre testované pelety boli simulované rovnováhy pre redukciu čistého hematitu (**Obr. 80 a,b**) a tieto boli porovnané so stechiometrickým výpočtom uvažovanej redukcie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  v troch krokoch na získanie železa.



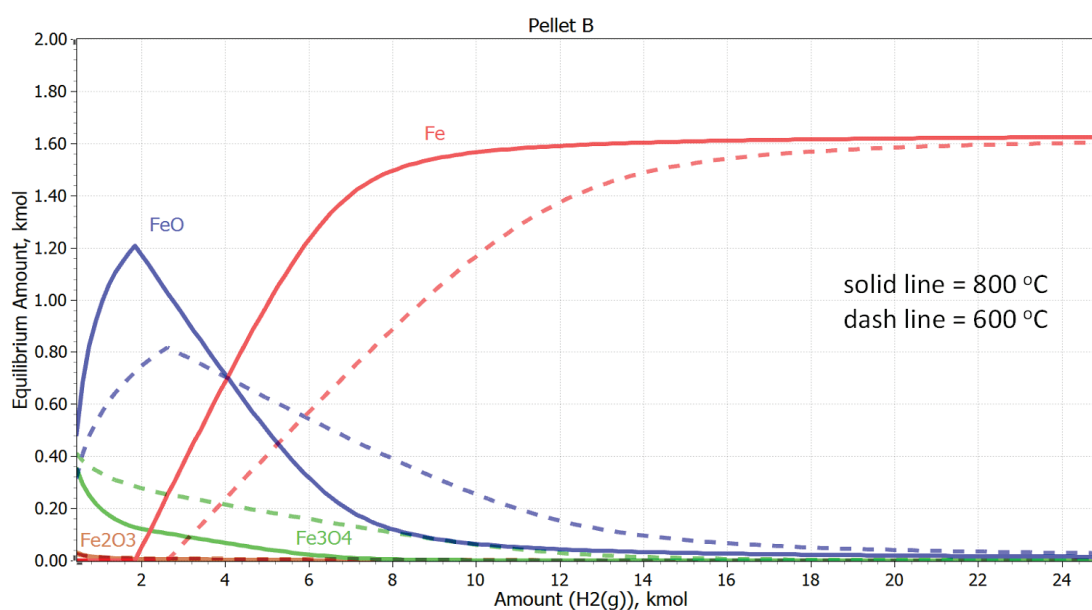
a)



b)



c)

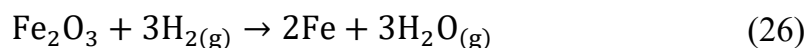
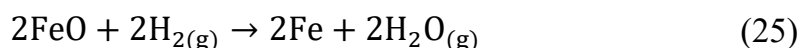
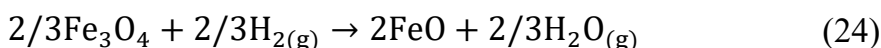
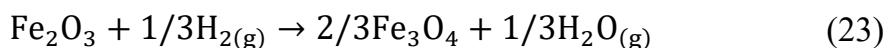


d)

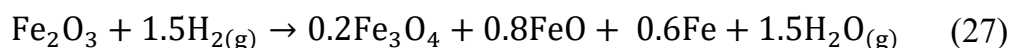
Obr. 80 Porovnanie výťažku železa pre čistý hematit a testované pelety v atmosfére  $\text{H}_2$  vzhľadom na pomer redukčného činidla a redukčnú teplotu: (a) čistý hematit pri 600 °C; (b) čistý hematit pri 800 °C; (c) Peleta A; (d) Peleta B.

Z **Obr. 80a,b** na prvý pohľad vidíme, že na redukciu 1 molu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  je potrebných približne 10 molov  $\text{H}_2$  pri 800 °C alebo približne 14 molov  $\text{H}_2$  pri 600 °C. Zo stechiometrického výpočtu parciálnych rovníc (9)–(11) alebo ich súhrnnej rovnice (12) vyplýva, že na 1 mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sa spotrebujú 3 moly alebo 67,2 l  $\text{H}_2$ . Vypočítané moly sa môžu spočiatku zdať v rozpore s predpokladanými grafmi (**Obr. 80a,b**). V skutočnosti je potrebné zohľadniť zobrazenú čiaru obsahu vodíka v grafoch (modrá krivka „ $\text{H}_2(\text{g})$ “)

a v príslušnej časti ju odpočítat' od predpokladanej spotreby  $H_2$ , ktorá je znázornená na osi x. Týmto spôsobom sa určí nielen správna spotreba redukčného činidla, ale aj presné rovnovážne množstvá zložiek. Napríklad pre kolmý rez na **Obr. 80a** na osi x pri hodnote 14 molov  $H_2$  je hodnota krivky „ $H_2(g)$ “ 11 molov, čo udáva skutočnú spotrebu  $14 - 11 = 3$  moly. Priesečníky vyššie uvedenej kolmice s ostatnými čiarami ďalej označujú množstvo  $Fe = 2$  moly a  $H_2O(g) = 3$  moly, čo zodpovedá stavu ukončenia redukcie 1 molu hematitu.



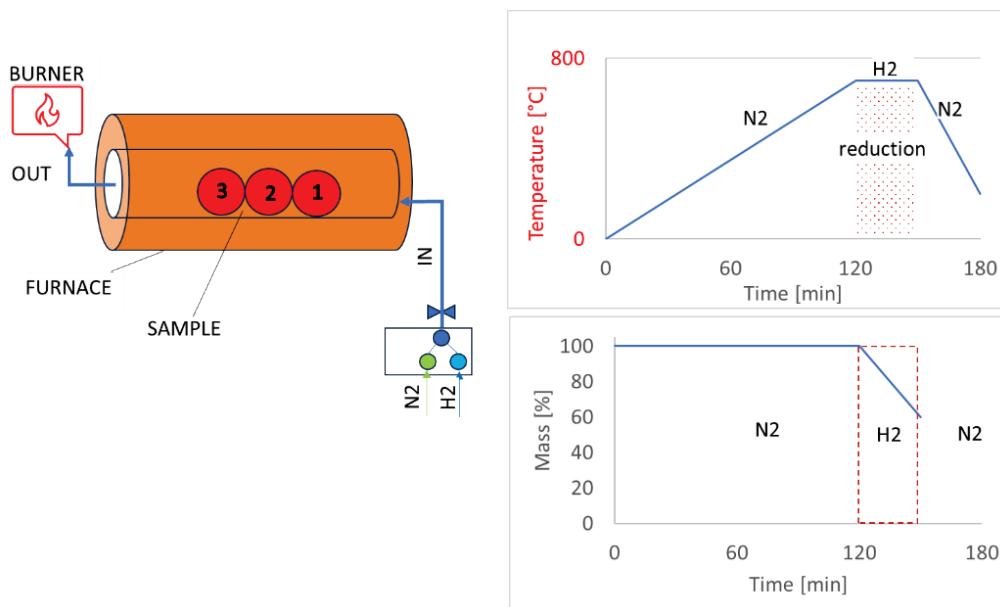
Napríklad v kolmom reze pri hodnote 5 molov  $H_2$  na obrázku 12a je skutočná spotreba  $5 - 3,5 = 1,5$  molu  $H_2$ , takže rovnica by vyzerala takto:



Rovnaké rozdiely v tzv. výťažnosti redukovaného železa pozorujeme v celom rozsahu redukčných činidiel pre jednotlivé typy peliet (**Obr. 80c, d**). Pozorované rozdiely v rovnovážnom zložení sú v rámci porovnávaných komodít až do 10 hmot.%. Maximálny výťažok železa v pelete A v atmosfére  $H_2$  pri 800 °C je 94 % (pri 600 °C je to 93 %). Pre peletu B je predpokladaný výťažok železa 85 % pri 600 °C a 87 % pri 800 °C. Zvýšenie teploty podporuje redukčný proces, čo vedie k vyššiemu výťažku kovového železa.

Testy redukcie vzoriek peliet prebehli v upravenej aparatúre podľa schémy na **Obr. 81**. Pre redukciu 100% vodíkom bola použitá pri každom druhu peliet vzorka troch peliet. Teploty redukcie boli zvolené 600°C, taktiež sa vykonal experiment s jedným typom peliet B aj pri vyššej teplote (800°C) pre overenie vplyvu teploty na redukciu. Nábeh na izotermickú teplotu redukcie (600°C resp. 800°C) bol s gradientom 10°C/min v inertnej atmosfére  $N_2$  o prietoku 3L/min a čistote 99,999%. Redukcia v 100%-nej atmosfére  $H_2$  prebiehala s prietokom 11L/min na izoterme po dobu 30 minút po ktorej nasledovalo riadené chladnutie peliet v dusíku s gradientom 20°C/min do teploty okolia. Vzorky redukovaných peliet boli následne zvážené pre výpočet váhového úbytku.





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:

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

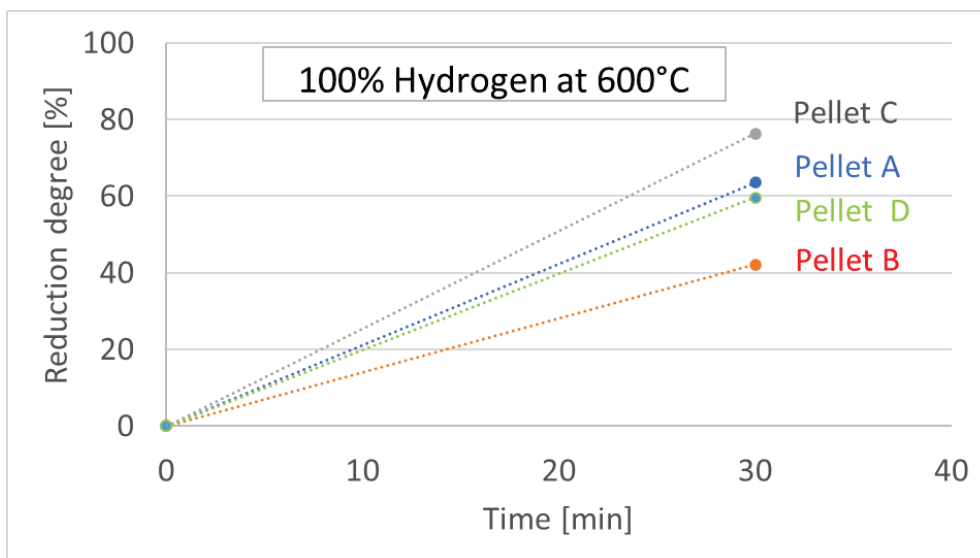
kde

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

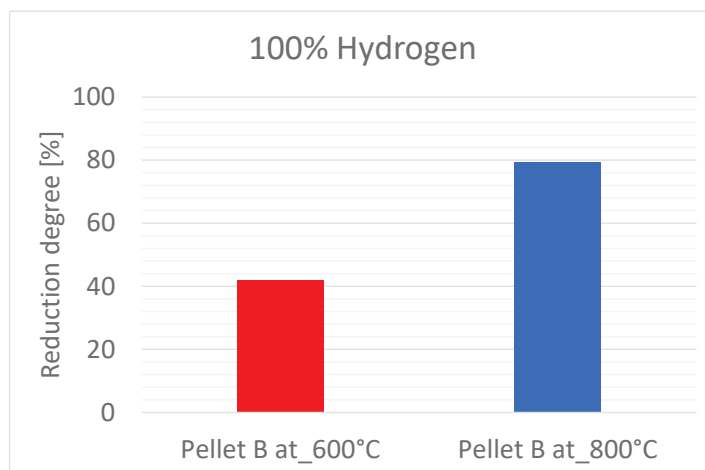
$m_{O_r}$  je hmotnosť kyslíka zostávajúceho v oxidoch železa po redukcii.

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.



(a)



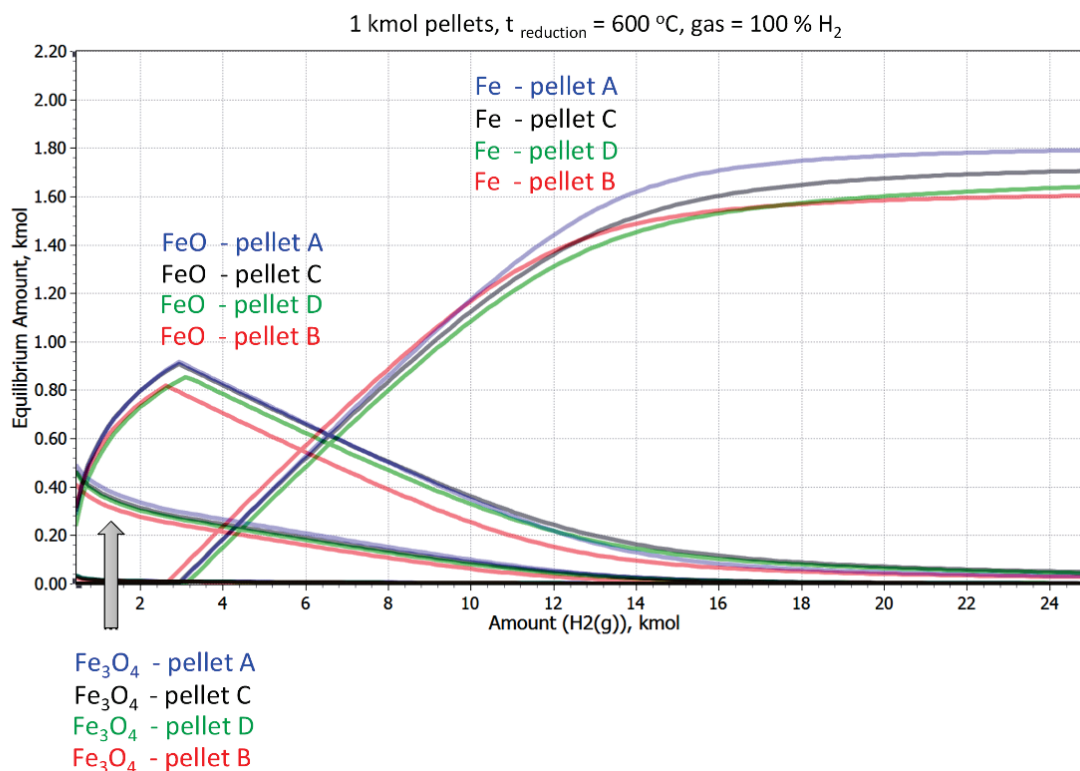
(b)

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**).

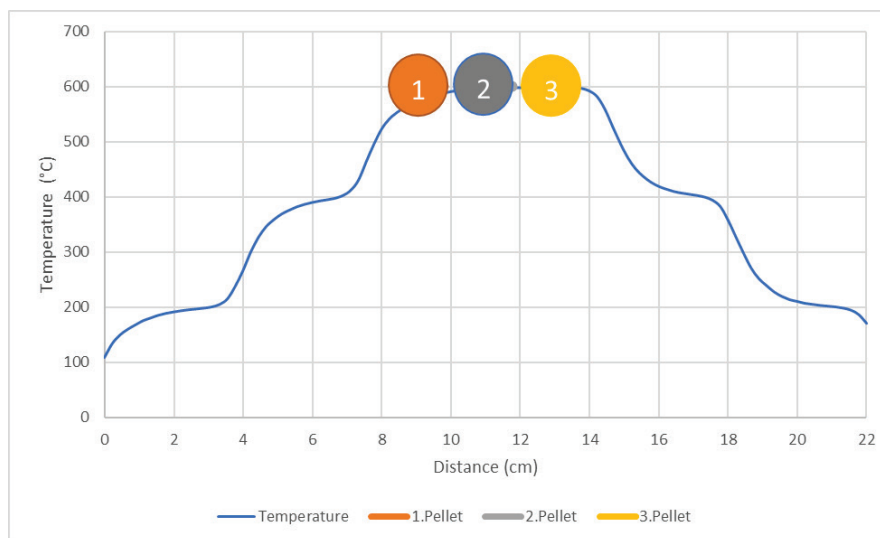
Výsledky termodynamickej predikcie potvrdzujú pozitívny vplyv týchto parametrov a predpovedajú potrebné množstvá redukčného činidla na dosiahnutie maximálneho

výťažku. Pri nižších teplotách sú na dosiahnutie rovnakého redukčného účinku potrebné výrazne vyššie množstvá redukčného činidla, čo znamená, že jeho využitie na redukčnú prácu je nižšie.



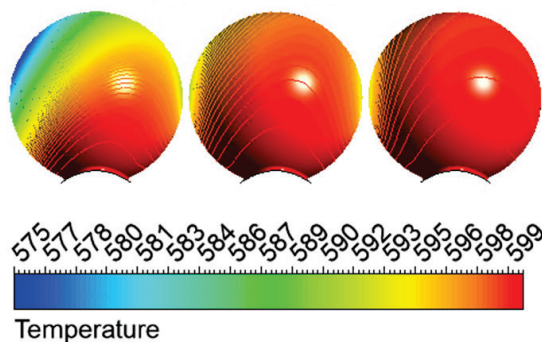
Obr. 83 Porovnanie výťažnosti Fe pre testované pelety v atmosfére  $\text{H}_2$  – termodynamická simulácia.

Výsledky matematického modelu, znázornené na **Obr. 84**, ilustrujú zmeny teplotného poľa plynnej atmosféry v ohrevnej zóne keramickej trubice pre experimenty redukcie peliet s vodíkom podľa schémy na **Obr. 81**, kde boli vzorky umiestnené počas redukcie pri izotermickej teplote. CFD simulácia prúdenia v programe Ansys sa zamerala iba na izotermickú redukčnú fázu a simulovala zmenu teploty plynnej fázy prúdiacej systémom. **Obr. 84** jasne ukazuje, že prúdenie redukčného činidla ( $\text{H}_2$ ) ovplyvňuje rozloženie teploty v blízkosti peliet a ochladzuje oblasť okolo prvej pelety.



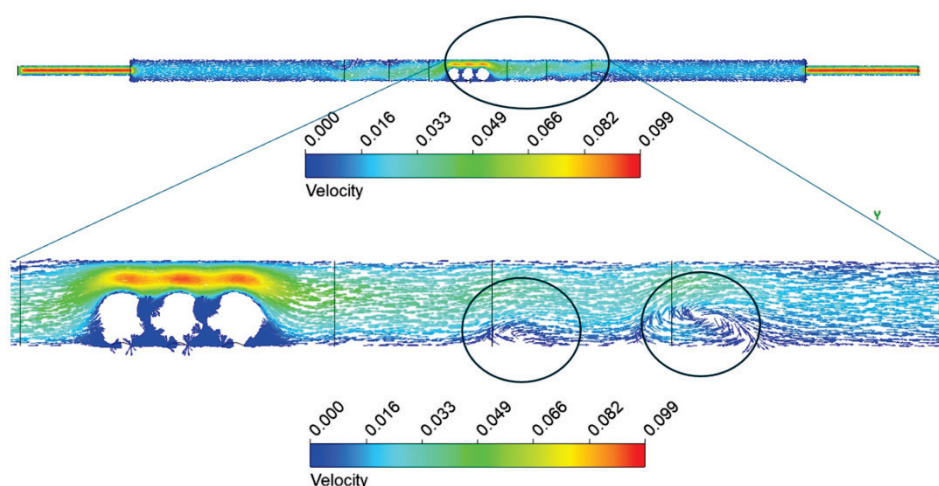
Obr. 84 Teplotný profil v keramickej trubici počas redukcie vodíka (vstup  $H_2$  zľava)

**Obr. 85** ilustruje nerovnomerné rozloženie teploty na povrchu peliet. Keďže kinetika chemických reakcií je významne ovplyvnená teplotou, toto nerovnomerné rozloženie teploty prispieva k nižším úrovniam redukcie pozorovaným v procese.



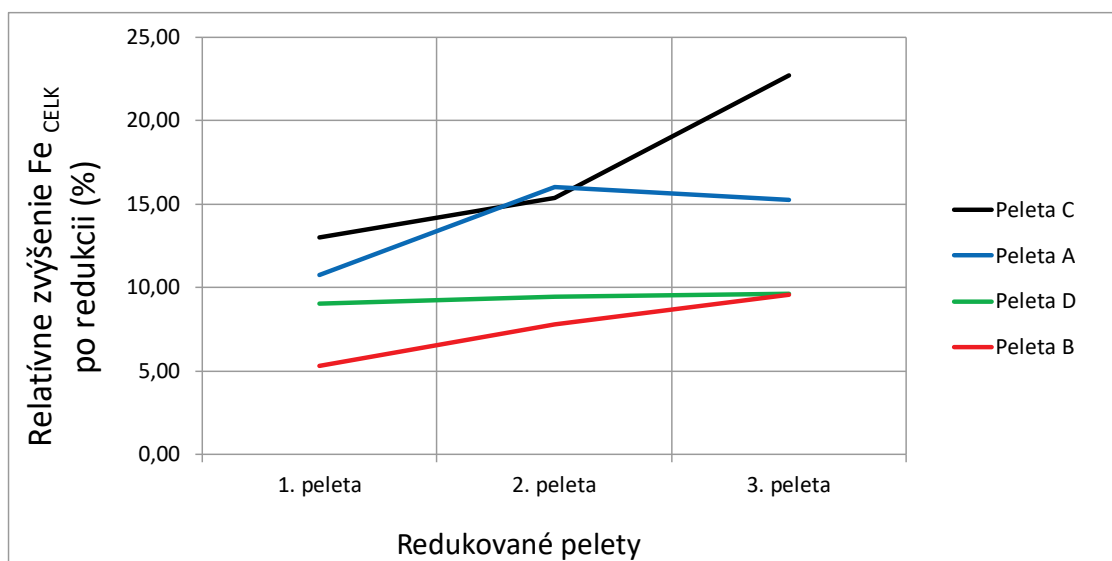
Obr. 85 Grafické zobrazenie rozloženia teplôt na analyzovanej vzorke

**Obr. 86** znázorňuje rozloženie rýchlostného poľa v systéme. V dôsledku prúdenia plynu z teplejších do chladnejších zón, sprevádzaného zmenou hustoty plynu, sa za peletami vytvárajú vírové zóny. Turbulentná oblasť za tromi peletami môže tiež ovplyvniť redukčný účinok, pretože ovplyvňuje dobu zotrvania reaktantov a zvyšuje difúziu reagujúcich zložiek.



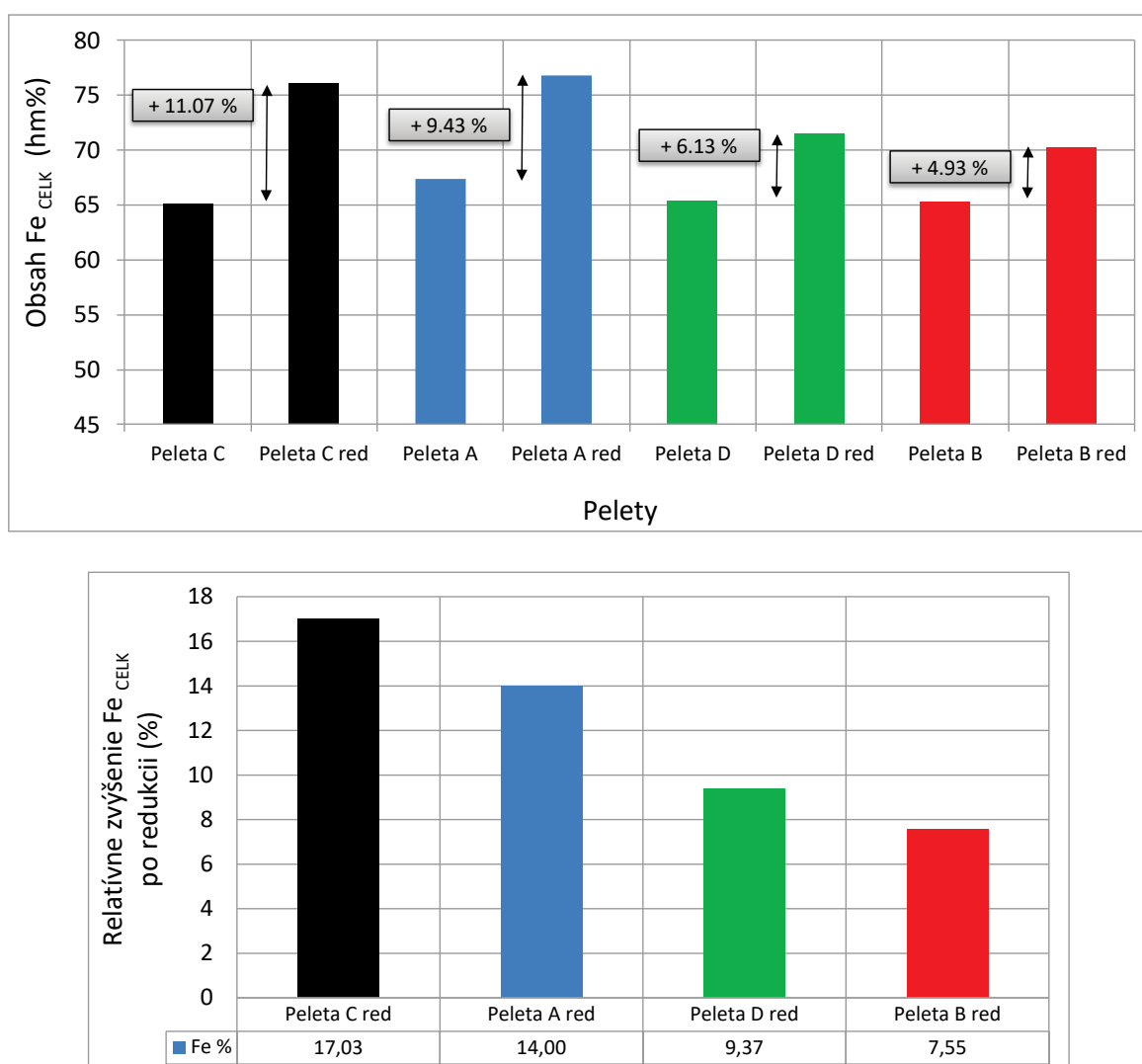
Obr. 86 Simulácia prúdenia v trubici

V rámci analýzy boli zaznamenané a potvrdené aj rozdiely v redukcii pre jednotlivé pelety umiestnené v peci (peleta 1, 2 a 3) počas pôsobenia vodíka (**Obr. 87**). Rozdiely potvrdzujú účinok prúdenia redukčného plynu cez vrstvu, čo je potrebné brať v úvahu.

Obr. 87 Porovnanie zmeny %  $\text{Fe}_{\text{CELK}}$  v peletách po redukcii v experimentoch s  $\text{H}_2$

## 12. Vlastnosti DRI vyrobených vodíkovou redukciou v laboratórnych podmienkach

V predchádzajúcej kapitole boli uvedené výsledky redukcie oxidov železa vodíkom v laboratórnych podmienkach, ktoré autori tejto monografie dosiahli pri redukcii Fe peliet. V tejto kapitole sa detailnejšie pozrieme na štruktúrne, chemické a mineralogické zloženie týchto peliet po redukcii vodíkom. XRF analýza vyredukovaných peliet potvrdila ich redukciu a poradie redukovateľnosti (viď. kapitola 11. Redukcia oxidov železa vodíkom v laboratórnych podmienkach). Stanovené hodnoty celkového železa pred a po redukcii zobrazuje nasledujúci **Obr. 88**.



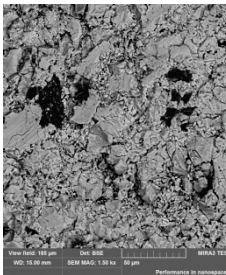
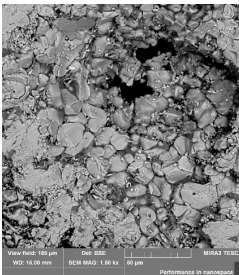
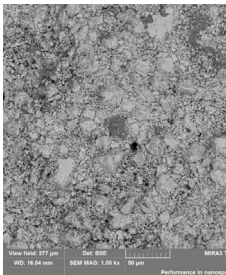
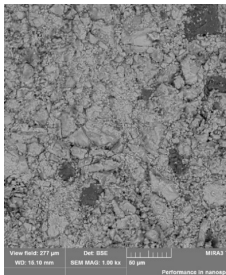
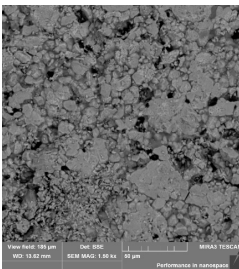
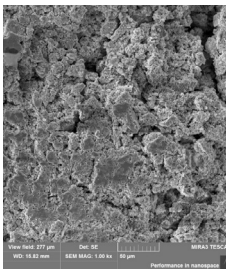
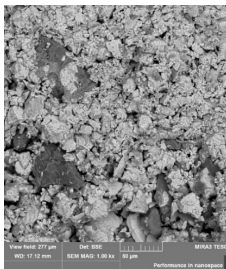
Obr. 88 Chemické zloženie DRI peliet po redukcii vodíkom

Z vizuálneho pozorovania peliet (**Tab. 14**) môžeme sledovať makroštruktúru peliet, trhlinatosť ako aj rôzne objemy v rámci difúzneho mechanizmu redukcie. Pevnostné



charakteristiky peliet po redukcii boli markantne znížené čo sa prejavilo pri ich delení, kedy nastával ich čiastočný rozpad. Táto znížená pevnosť zodpovedá zmene štruktúry počas redukcie, nárastu pórovitosti a oslabeniu väzieb v dôsledku fázových premien. Pelety A si zachovali celistvosť, avšak prítomnosť povrchových prasklín naznačuje vnútorné zmeny v materiály počas redukcie. Po manuálnom rozdelení bola odhalená výrazná pórovitosť a vrstvená štruktúra, čo indikuje úbytok kyslíka počas procesu redukcie. Pelety B vykazovali menšie povrchové praskliny, po rozdelení odhalili kompaktnú vnútornú štruktúru s nepravidelnosťami, čo poukazuje na nehomogénny priebeh redukcie a vnútorné napätie vzniknuté počas redukcie. V prípade peliet D povrchové praskliny indikovali narušenie vnútornej štruktúry, pričom po rozdelení sa prejavila mierna vrstvenosť a pórovitosť, čo svedčí o rovnomernej redukcii sprevádzanej mikroštruktúrnymi zmenami. Pelety C si udržali tvar, avšak povrchové praskliny odhaľujú zmeny vo vnútri peliet. Po rozdelení sa prejavila výrazná pórovitosť a vrstvenie, čo môže súvisieť s rýchlejším uvoľňovaním plynov počas redukcie. Vo všetkých vzorkách bola pozorovaná pórovitosť a praskanie, čo je dôsledkom vnútorných napätí a štruktúrnych zmien vyvolaných redukčným procesom.

Tab. 14 Vizuálne makro a mikro pozorovanie peliet po redukcii vodíkom

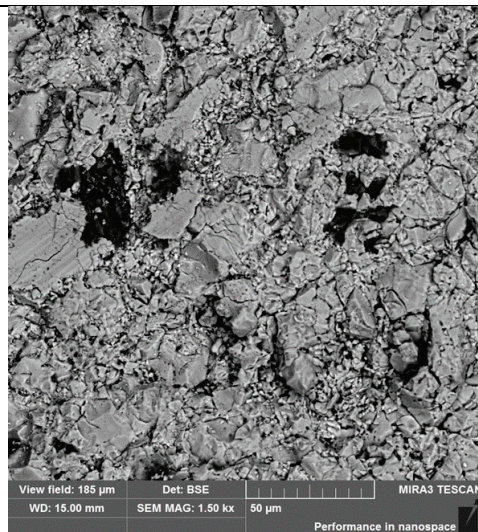
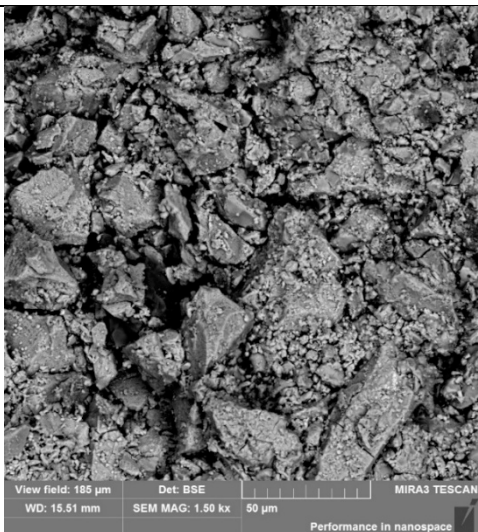
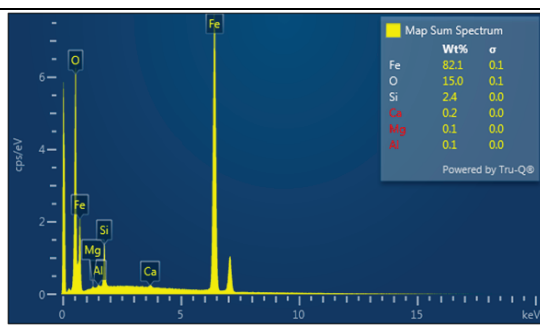
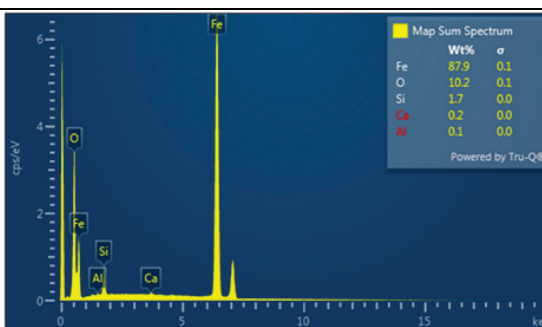
|                                              |       | Pelety A                                                                            | Pelety B                                                                            | Pelety C                                                                             | Pelety D                                                                              |
|----------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Vstupná peleta                               | Foto  |    |    |    |    |
|                                              | Makro |    |    |    |    |
|                                              | Mikro |   |   |   |   |
| Peleta po redukcii H <sub>2</sub> pri 600 °C | Foto  |  |  |  |  |
|                                              | Makro |  |  |  |  |
|                                              | Mikro |  |  |  |  |

Pozorovanie vzoriek peliet pomocou elektrónovej mikroskopie po redukcii pri teplote 600 °C v atmosfére vodíka sa uskutočnilo na štyroch skúmaných druhoch peliet. Zvlášť boli analyzované aj pelety B redukované pri teplote 800 °C. Elektrónová mikroskopia sa na železných (Fe) peletách po redukcii vodíkom vykonávala z niekoľkých dôvodov.

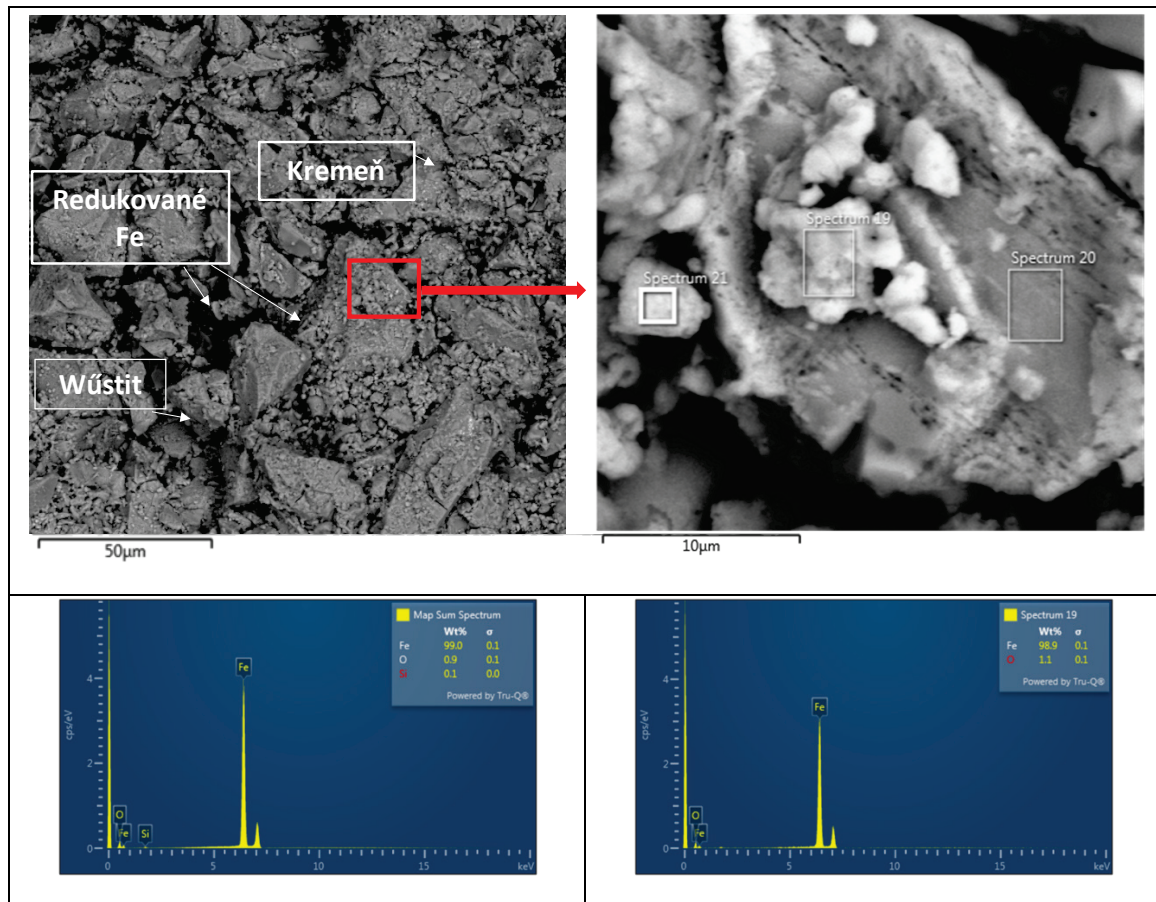
Pomocou EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) bolo možné analyzovať chemické zloženie vzoriek a zisťovať prítomnosť oxidov železa a prímies, čo je kľúčové pre optimalizáciu procesov redukcie. Táto metóda umožnila tiež pozorovať fázové zmeny, ktoré nastávajú pri prechode oxidov železa na kovové železo, a analyzovať ich vplyv na mikroštruktúru peliet. Okrem toho umožnila identifikovať pórovitosť peliet po redukcii, pretože táto vlastnosť ovplyvňuje ich mechanické charakteristiky.

Vzorka peliet A po redukcii obsahuje z hľadiska oxidov železa FeO a vyredukované železo (**Tab. 15, Obr. 89**). Štruktúra týchto peliet vykazuje zmeny v morfológii a tvare zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou. V štruktúre sa nachádzajú malé útvary na báze vyredukovaného železa.

Tab. 15 Porovnanie štruktúry peliet CG67 pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub>

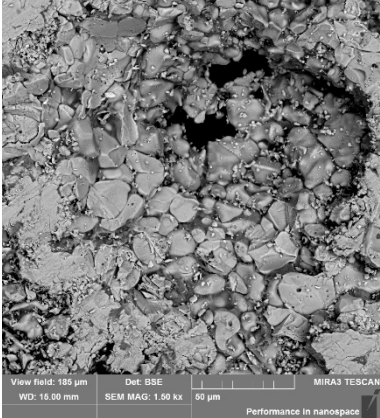
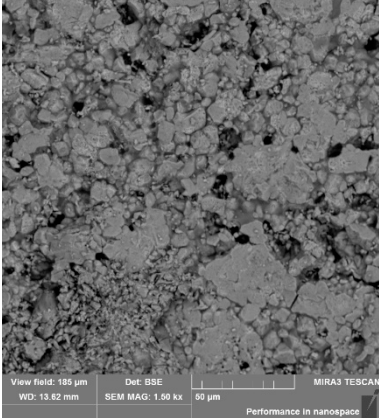
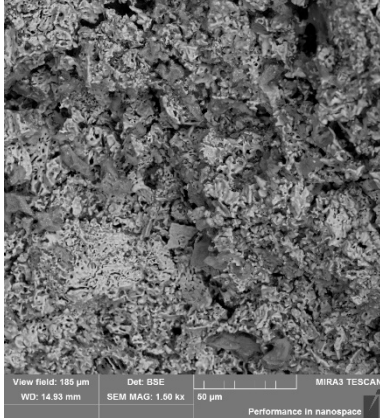
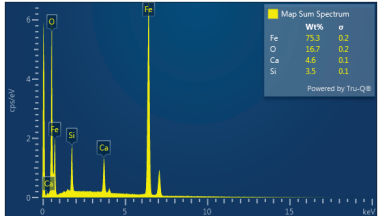
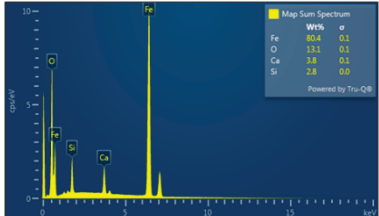
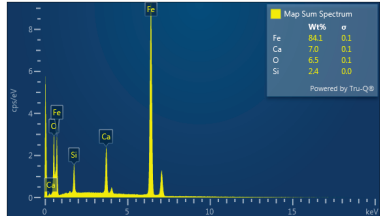
| Pelety A – pôvodná vzorka                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Pelety A – redukcia H2 pri 600 °C                                                                                                                                                                                                                                                  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|----|------|-----|---|------|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----|---|----|------|-----|---|------|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|----|-----|-----|
|  <p>View field: 185 µm Det: BSE<br/>WD: 15.00 mm SEM MAG: 1.50 kx 50 µm MIRA3 TESCAN<br/>Performance in nanospace</p>                                                                                                                                                                                                                                                               |  <p>View field: 185 µm Det: BSE<br/>WD: 15.51 mm SEM MAG: 1.50 kx 50 µm MIRA3 TESCAN<br/>Performance in nanospace</p>                                                                           |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
|  <p>Map Sum Spectrum</p> <table><tr><th></th><th>Wt%</th><th>σ</th></tr><tr><td>Fe</td><td>82.1</td><td>0.1</td></tr><tr><td>O</td><td>15.0</td><td>0.1</td></tr><tr><td>Si</td><td>2.4</td><td>0.0</td></tr><tr><td>Ca</td><td>0.2</td><td>0.0</td></tr><tr><td>Mg</td><td>0.1</td><td>0.0</td></tr><tr><td>Al</td><td>0.1</td><td>0.0</td></tr></table> <p>Powered by Tru-Q®</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Wt% | σ | Fe | 82.1 | 0.1 | O | 15.0 | 0.1 | Si | 2.4 | 0.0 | Ca | 0.2 | 0.0 | Mg | 0.1 | 0.0 | Al | 0.1 | 0.0 |  <p>Map Sum Spectrum</p> <table><tr><th></th><th>Wt%</th><th>σ</th></tr><tr><td>Fe</td><td>87.9</td><td>0.1</td></tr><tr><td>O</td><td>10.2</td><td>0.1</td></tr><tr><td>Si</td><td>1.7</td><td>0.0</td></tr><tr><td>Ca</td><td>0.2</td><td>0.0</td></tr><tr><td>Al</td><td>0.1</td><td>0.0</td></tr></table> <p>Powered by Tru-Q®</p> |  | Wt% | σ | Fe | 87.9 | 0.1 | O | 10.2 | 0.1 | Si | 1.7 | 0.0 | Ca | 0.2 | 0.0 | Al | 0.1 | 0.0 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Wt%                                                                                                                                                                                                                                                                                | σ   |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Fe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 82.1                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0.1 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 15.0                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0.1 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Si                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 2.4                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Ca                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.2                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Mg                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.1                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Al                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.1                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Wt%                                                                                                                                                                                                                                                                                | σ   |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Fe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 87.9                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0.1 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| O                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 10.2                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0.1 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Si                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 1.7                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Ca                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.2                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| Al                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 0.1                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0.0 |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |
| <ul style="list-style-type: none"><li>• Fe oxidy na báze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.</li><li>• Štruktúra na báze agregátov s prevahou nepravidelne usporiadaných doštičkovitých zŕn primárneho hematitu.</li></ul>                                                                                                                                                                                                                     | <ul style="list-style-type: none"><li>• Fe oxidy na báze FeO + vyredukované Fe.</li><li>• Zmena morfológie a tvaru zŕn oproti pôvodnej vzorke. Vo vzorke zaznamenaná zvýšená mikropórovitosť.</li><li>• Súčasťou štruktúry sú aj drobné útvary na báze redukovaného Fe .</li></ul> |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |  |     |   |    |      |     |   |      |     |    |     |     |    |     |     |    |     |     |

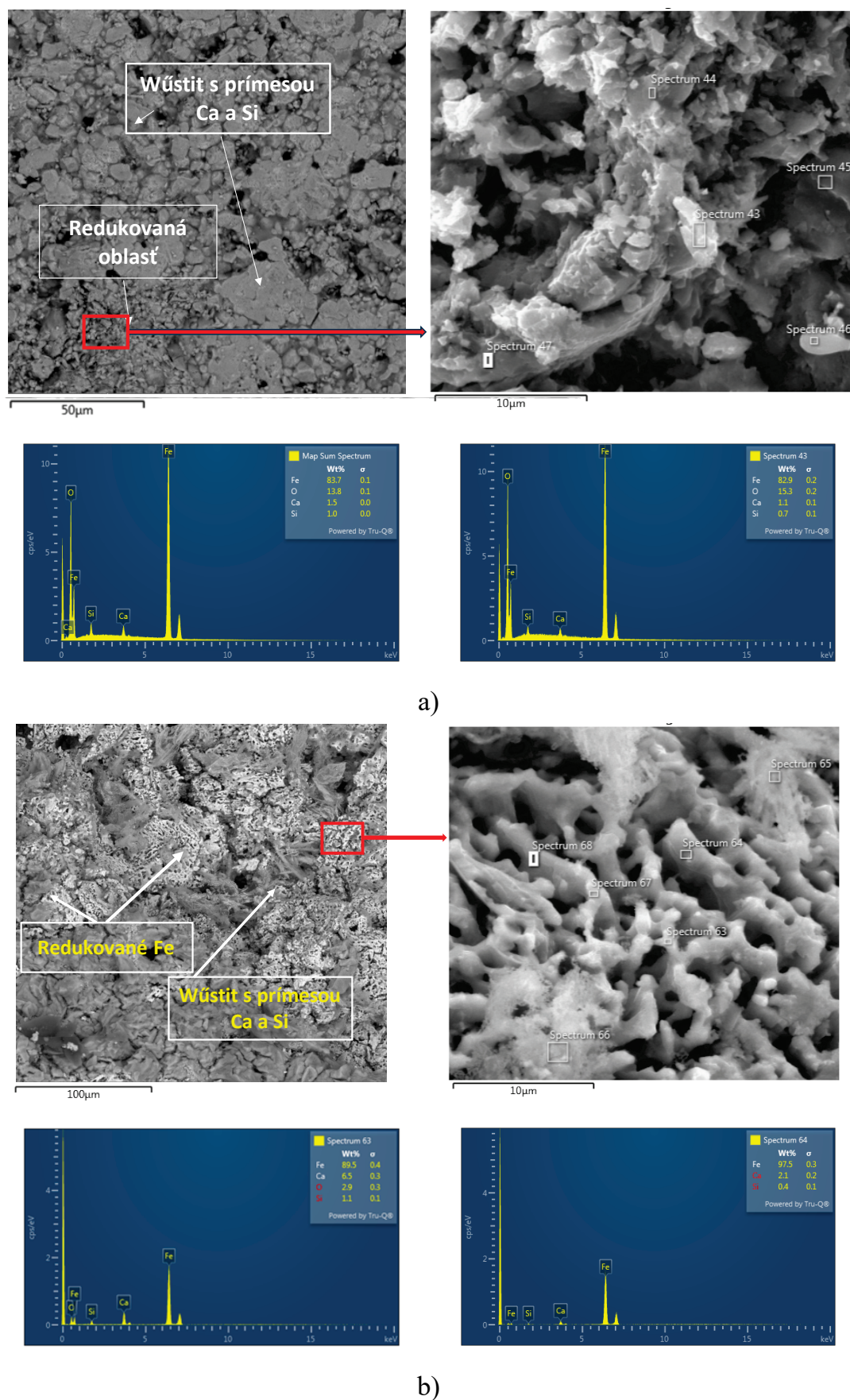


Obr. 89 Štruktúra peliet A po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub>

Pelety B, redukované pri 600 °C, sú charakteristické dominantnou prítomnosťou FeO s prímiesami vápnika a kremíka, avšak aj s neredukovanými oblasťami (**Tab. 16, Obr. 90**). Ich štruktúra zostáva podobná pôvodnej vzorke, no obsahuje oblasti s jemnozrnnejšou štruktúrou, ktoré sú spojené s redukovanými zónami. Pelety B po redukcii pri 800 °C v atmosfére vodíka majú prítomnosť FeO a Fe vo fáze redukcie na kovové železo, pričom obsahujú aj prímiesy kremíka a vápnika. Tieto pelety sú charakteristické svetlými oblasťami s výrazne zvýšenou pórovitosťou, ktoré vychádzajú z redukovaných oxidov.

Tab. 16 Porovnanie štruktúry peliet B pred a po redukcii v atmosfére  $H_2$ 

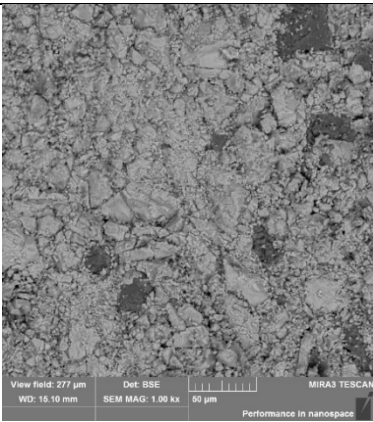
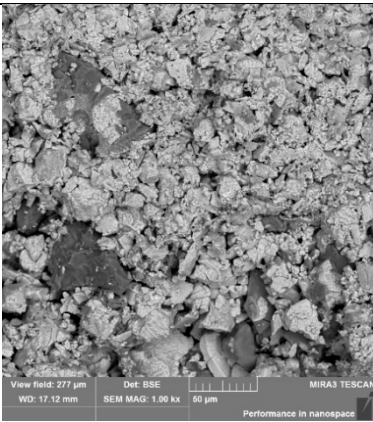
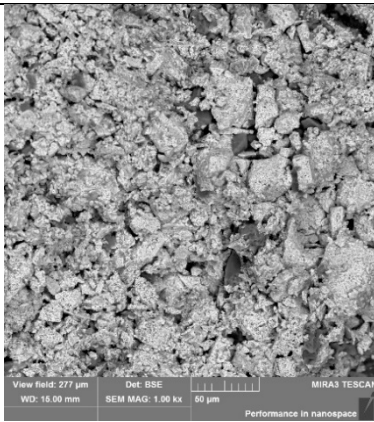
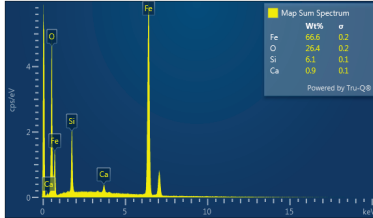
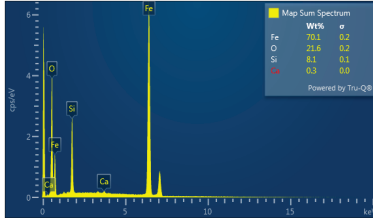
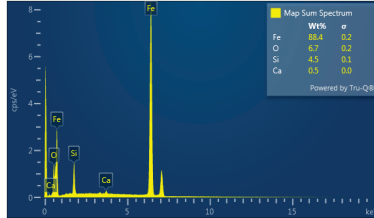
| Pelety B – pôvodná vzorka                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Pelety B – redukcia $H_2$ pri 600 °C                                                                                                                                                                                                                                                 | Pelety B – redukcia $H_2$ pri 800 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                          |
|                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                         |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy na báze <math>Fe_2O_3</math>, vápenaté kremičitany, vápenato kremičité ferity.</li> <li>Štruktúra na báze rekryštalizovaného hematitu s matricou na báze sklovitých komplexov tvorených vápenatými kremičitanmi železa a vápenatými kremičitanmi.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy redukované na FeO (FeO vo fáze redukcie na Fe) s prímiesami prvkov Ca a Si, hematit.</li> <li>Štruktúra podobná pôvodnej vzorke – prítomné sú ale oblasti (minoritne), s jemnozrnnejšou štruktúrou – redukované oxidy Fe.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy redukované na FeO (FeO vo fáze redukcie) s prímiesami prvkov Si a Ca.</li> <li>Prevažuje štruktúra jemnozrnných svetlých oblastí so zvýšenou pórovitosťou, ktoré sú na báze redukovaných oxidov, prítomné aj pôvodné oblasti na báze vápenatých kremičitanov Fe.</li> </ul> |

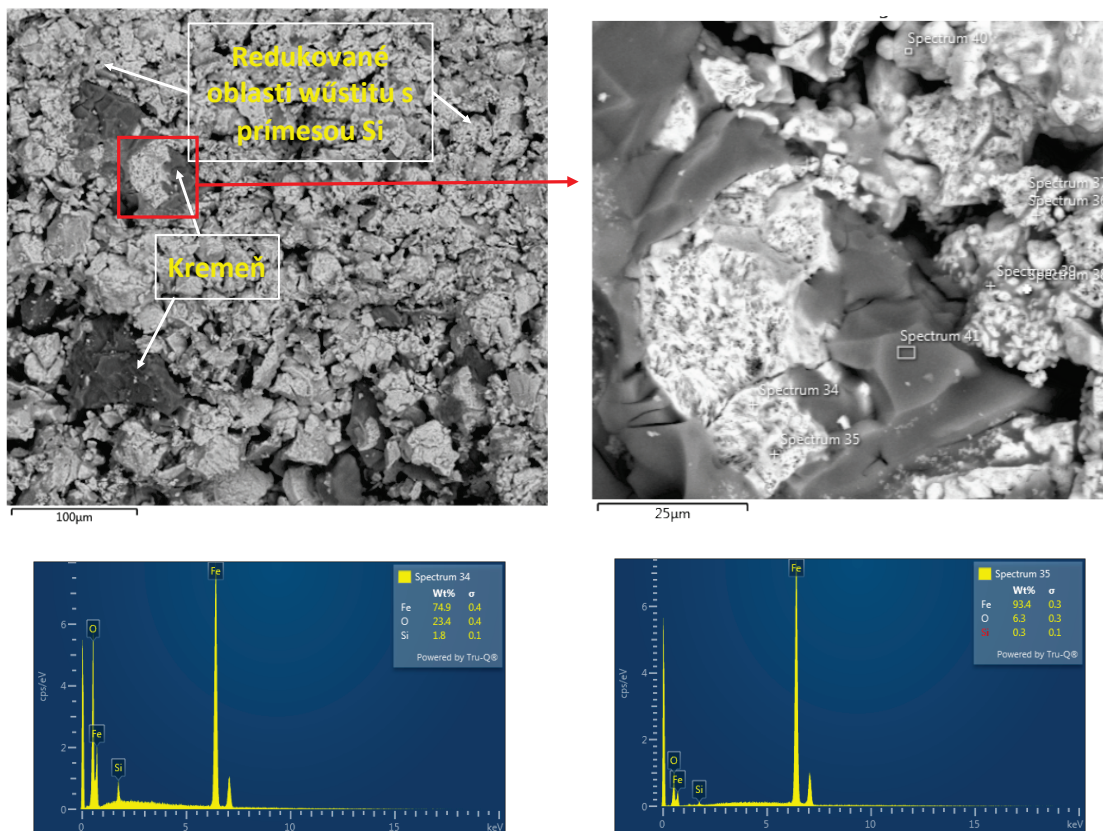
Obr. 90 Štruktúra peliet B po redukcii pri a) 600 °C a b) 800 °C v atmosfére H<sub>2</sub>



Pelety D po redukcii pri 600 °C v atmosfére vodíka vykazujú menšie zmeny v chemickom zložení a štruktúre, (Tab. 17, Obr. 91). Obsahujú železné oxidy na báze  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetit) a  $\text{FeO}$ , ktoré prechádzajú redukciovou na elementárne železo. Súčasťou zloženia sú aj kremičitany železa a kremičitany s prímiesami prvkov Ca, K a Mg. Štruktúra týchto peliet je založená na jemnozrnných útvaroch, ktoré vystupujú na povrch. Po redukcii sa zmenila morfológia a tvar zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou.

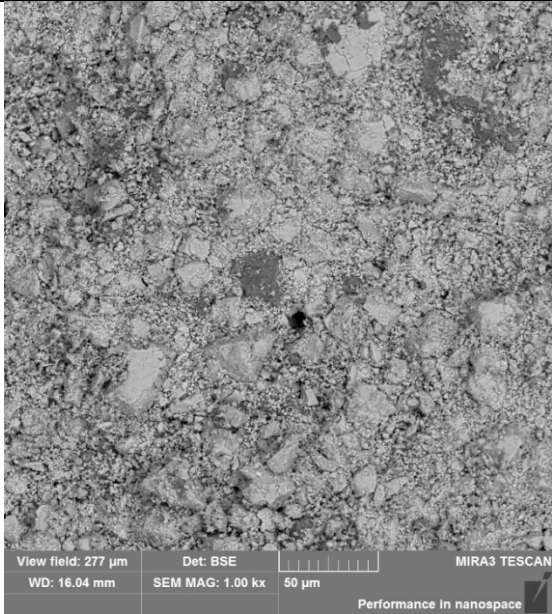
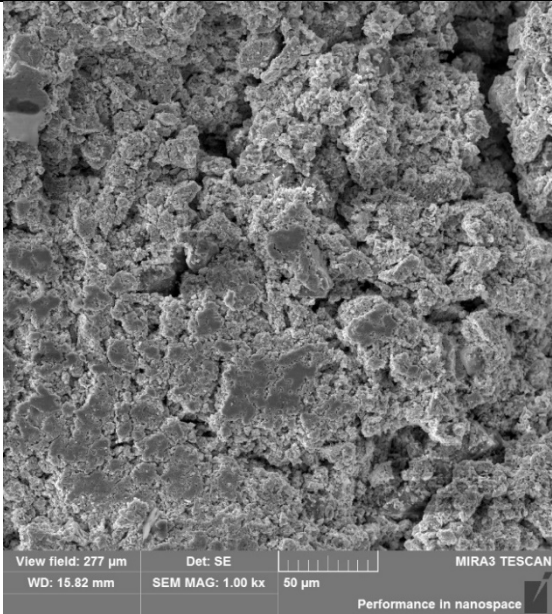
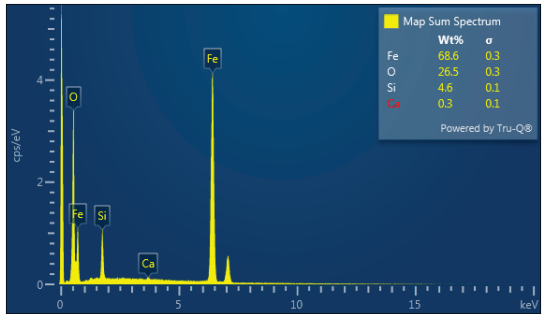
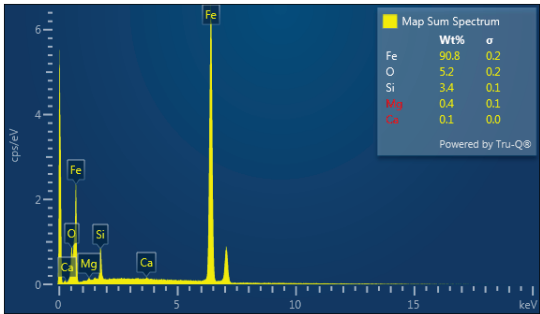
Tab. 17 Porovnanie štruktúry pelety D pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére  $\text{H}_2$

| Pelety D – pôvodná vzorka                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Pelety D – redukcia $\text{H}_2$ pri 600 °C – stred vzorky                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Pelety D – redukcia $\text{H}_2$ pri 600 °C – okraj vzorky                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy na báze <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> a <math>\text{FeO}</math>, kremenné zrná - <math>\text{SiO}_2</math>, kremičitany železa, komplexy Fe s Mg, Ca, Si so zvýšeným obsahom alkálií.</li> <li>Štruktúra na báze dispergovancggh zŕn sekundárneho hematitu. Matrica je tvorená sklovitou štruktúrou na báze komplexov Fe s Mg, Ca, Si a kremičitanov Fe.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy na báze <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> a <math>\text{FeO}</math>), kremičitany Fe, kremičitany Fe s prímiesami prvkov Ca, K a Mg.</li> <li>V štruktúre dominujú vystupujúce jemnozrnné útvary. Vzorka charakteristická zvýšenou pórovitosťou. Vo vzorke sú prítomné aj pôvodné zrná <math>\text{SiO}_2</math>.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Fe oxidy na báze <math>\text{FeO}</math> vo fáze redukcie na Fe s prímiesou Si.</li> <li>Mierne natavená štruktúra s vystupujúcimi jemnozrnnými útvarmi a zvýšenou pórovitosťou. Vo vzorke sú prítomné aj pôvodné zrná <math>\text{SiO}_2</math>.</li> </ul> |

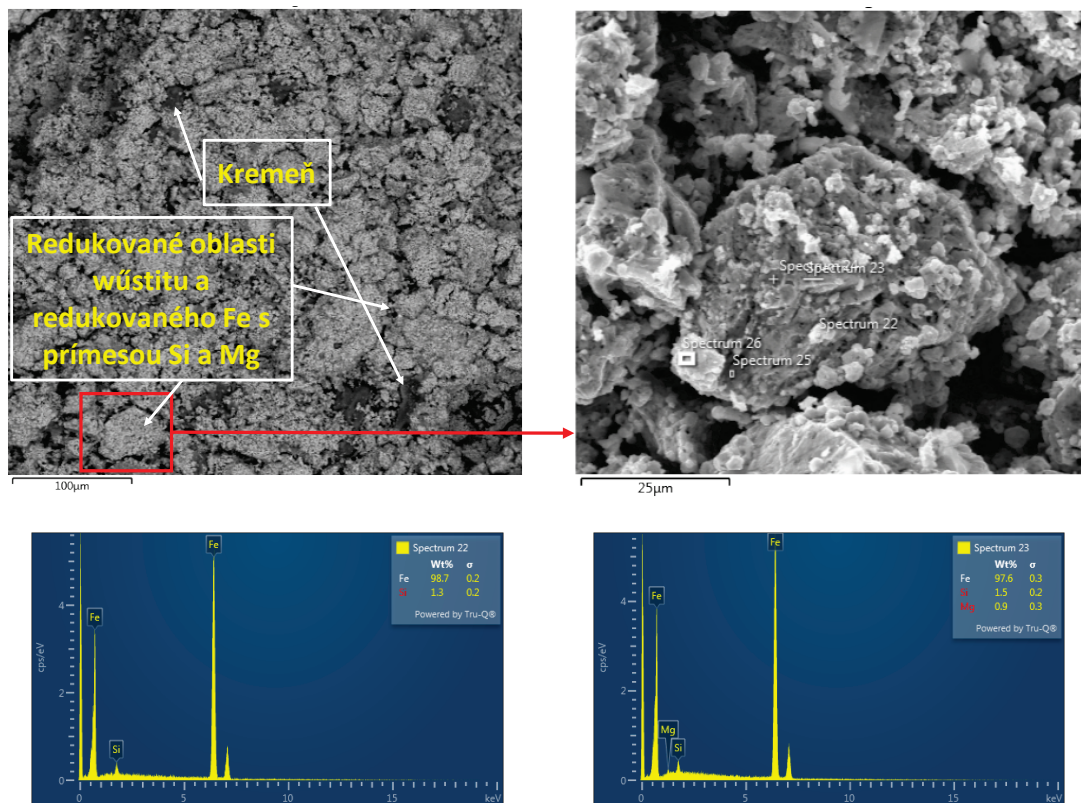
Obr. 91 Štruktúra peliet D po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub>

Pelety C, redukované pri 600 °C v atmosfére vodíka, obsahujú železné oxidy na báze FeO, ktoré prechádzajú redukciov na kovové železo (**Tab. 18, Obr. 92**). Taktiež sú prítomné oblasti kovového železa s prímiesami Si a Mg. Ich štruktúra sa vyznačuje zmenami v tvare a morfológii zŕn oproti pôvodnej vzorke, pričom obsahuje jemnozrnné útvary na báze redukovaných oxidov železa.

Tab. 18 Porovnanie štruktúry peliet C pred a po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub>

| Pelety C – pôvodná vzorka                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Pelety C – redukcia pri 600 °C v atmosfére H <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fe oxidy na báze Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kremenné zrná SiO<sub>2</sub>.</li> <li>• Štruktúra je tvorená povrchovou vrstvou rekryštalizovaného hematitu a samostatnými agregátmi hematitu. Agregáty magnetitu sú menej zastúpené, vyskytujú sa v spojitosti so zrnami hematitu. Vo vzorke sú viditeľné rovnomerne rozmiestnené sklovité nepremené útvary na báze SiO<sub>2</sub>.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Fe oxidy na báze FeO vo fáze redukcie na Fe s prímiesou Si, kovové Fe, kovové Fe s prímiesami prvkov Si a Mg.</li> <li>• Štruktúra je charakteristická mierne natavenou štruktúrou s vystupujúcimi jemnozrnnými útvarmi na báze oxidov železa (redukovaného Fe) a samostatnými kremennými zrnami.</li> </ul> |



Obr. 92 Štruktúra peliet C po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub>

Na **Obr. 93** je schématicky znázornená redukcia železonosných peliet vodíkom pri experimentálnej teplote 600 °C. Redukované vzorky sú usporiadané od najvyššieho stupňa redukcie. Je zrejmé, že pri teplote redukcie 600 °C bolo dosiahnuté najväčšie relatívne zvýšenie obsahu Fe<sub>CELK</sub> pri peletách C a A. Štruktúra týchto peliet obsahuje pomerne veľa oblastí s vyredukovaným Fe<sub>kov</sub>, resp. FeO. V štruktúre A je viac nezreagovaných zŕn pôvodného hematitu a magnetitu oproti peletám C. Na druhej strane najlepšie redukované pelety C si zachovávajú pri teplote redukcie okrem vyredukovaných oblastí aj pôvodné zrná silikátov železa, ktoré sa pri experimentálnej teplote 600 °C ešte nerozložili a nedošlo tak k vyredukovaniu FeO z týchto silikátov železa. Jeden z významných rozdielov v stupni redukcie peliet C a A môže byť vyššia pórovitosť peliet C, čo má veľmi pozitívny vplyv na redukčné reakcie plynným vodíkom. V prípade peliet D a B boli dosiahnuté nižšie stupne redukcie a aj nižšie relatívne zvýšenie obsahu Fe<sub>CELK</sub> oproti peletám C a A. V prípade peliet B bola v redukovanom produkte prítomná ťažko redukovateľná fáza železovápenatých kremičitanov z pôvodnej pelety, ktorá zhoršuje redukčné reakcie. Pelety D a B obsahovali nižší podiel vyredukovaných Fe zŕn a na druhej strane obsahovali vyšší podiel kremičitanov (v prípade peliet D to boli kremičitany železa a v prípade peliet B to boli železovápenaté kremičitany) ako pelety C a A.

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

Legenda:

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

Obr. 93 Schématické porovnanie peliet redukovaných vodíkom

Výsledky materiálového výskumu ukazujú, že kombinácia chemického zloženia, mikroštruktúry a pórovitosti má rozhodujúci vplyv na redukovateľnosť peliet. Pelety A a C vykazujú najlepšie výsledky v termodynamických simuláciách aj experimentálnych testoch, čo naznačuje, že ich optimalizované chemické a fyzikálne vlastnosti podporujú efektívny proces redukcie železa.

- Chemické zloženie peliet je rozhodujúcim faktorom ich redukovateľnosti. Vyšší obsah  $Fe_{CELK}$  v peletách A a C viedol k lepším výsledkom redukcie. Prítomnosť  $CaO$  v peletách B spôsobila tvorbu ťažko redukovateľných fáz, ako sú napríklad vápenato-kremičitanové ferity, čo znížilo ich redukovateľnosť. Vysoký obsah  $SiO_2$  v peletách C a D tiež negatívne ovplyvnil redukovateľnosť v dôsledku tvorby kremičitanov železa.

- Na základe termodynamických modelov sa predpokladalo, že peleta A dosiahne najvyššiu redukciu, zatiaľ čo peleta B mala byť najmenej redukovateľná, čo potvrdzuje prítomnosť ťažko redukovateľných vápenato-kremičitanových feritov. Termodynamické simulácie ukázali, že najlepšie výsledky redukcie sa dajú dosiahnuť pri vyšších teplotách, čo sa následne potvrdilo v experimentálnych testoch pri teplotách 600 °C a 800 °C. Zvýšenie teploty zo 600 °C na 800 °C výrazne zlepšilo rýchlosť a účinnosť redukcie.

- Mikroštruktúrna analýza ukázala, že rovnomerné rozloženie fáz a vyššia pórovitosť zlepšujú prístup redukčného plynu k povrchu častíc. Napriek očakávaniam dosiahla

peleta C lepšie výsledky ako peleta A, čo sa pripisuje jej homogénnej mikroštruktúre a rovnomerne rozloženým pórom. Tieto zistenia sú kľúčové pri hodnotení redukčného potenciálu peliet pri 600 °C a poskytujú cenné poznatky pre ďalšiu optimalizáciu výroby železa v priemyselných podmienkach.

- Pelety s vyššou pórovitosťou vykazovali vyšší stupeň redukcie vďaka lepšej difúzii vodíka. Peleta C s vyššou pórovitosťou dosiahla lepšie výsledky ako peleta A. Homogénne rozloženie pórov, ako sa pozorovalo v pelete C, je výhodné pre efektívnejšiu redukciiu.

- Najlepšie výsledky redukovateľnosti dosiahli pelety C a A, zatiaľ čo peleta B vykázala najhoršie výsledky kvôli prítomnosti ťažko redukovateľných fáz. Vyššie teploty a homogénna pórovitosť sú kľúčové pre zvýšenie redukovateľnosti peliet v čistom vodíku pri pozorovaných redukčných teplotách.

Dosiahnutie najvyšších výťažkov železa v redukčných procesoch závisí od dôkladného zváženia chemických a mikroštruktúrnych vlastností peliet, ako aj redukčných podmienok. Tento prístup môže výrazne zlepšiť energetickú účinnosť a prispieť k efektívnejšej výrobe železa v priemyselných procesoch.



### 13. Redukcia oxidov mangánu vodíkom v laboratórnych podmienkach

Redukcia oxidov mangánu ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) vodíkom zahŕňa postupný proces, ktorý nakoniec vedie k tvorbe oxidu mangánu ( $\text{MnO}$ ). Táto reakcia typicky prebieha pri teplotách medzi 250 a 500 °C a rýchlosť môže byť ovplyvnená faktormi, ako je parciálny tlak vodíka a prítomnosť vodnej pary. Proces redukcie je ovplyvnený teplotou a parciálnym tlakom vodíka. Redukčná reakcia je rýchlejšia pri vyšších teplotách a s vyšším parciálnym tlakom vodíka. Kľúčovým krokom v redukčnom procese je povrchová reakcia medzi vodíkom a oxidom mangánu. Táto reakcia zahŕňa odstránenie mriežkového kyslíka z oxidu, čo je spôsobené tvorbou vody. V niektorých prípadoch sa vodíková plazma používa na redukciu  $\text{MnO}$ , čo ponúka potenciál pre bezuhlíkovú produkciu mangánu.

#### Experimenty redukcie Mn rudy Gabon vodíkom

Za účelom zistenia stupňa redukcie Mn rúd pomocou vodíka boli naplánované pilotné experimenty s vybranou Mn rudou Gabon. Vzorky pre experiment boli pripravené narezaním pôvodnej kusovej rudy do tvaru kvádrov (**Obr. 94**).



Obr. 94 Upravené vstupné vzorky získané z dodanej Mn rudy Gabon

Komplexné vlastnosti Mn rudy Gabon sú uvedené v kapitole kapitole 9. (Suroviny, ich materiálový výskum a využitie pre redukciu vodíkom) v **Tab. 11**. Chemické zloženie tejto mangánovej rudy je uvedené v nasledujúcej **Tab. 19**. Z hľadiska porovnávateľného chemického zloženia mangánových rúd patrí Mn ruda Gabon medzi najkvalitnejšie na

svete. Negatívom u tejto Mn rudy je vysoký obsah alkálií ( $K_2O$ ), ktorý by ale nemal negatívne ovplyvňovať redukcii vodíkom.

Tab. 19 Chemické zloženie kusovej Mn rudy Gabon

| Mangánová ruda                   |                                |  |
|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|                                  |                                | Gabon<br>(Afrika)                                                                   |
| Chemické zloženie<br><br>(hm. %) | Mn <sub>CELK</sub>             | 53.09                                                                               |
|                                  | Fe <sub>CELK</sub>             | 1.39                                                                                |
|                                  | SiO <sub>2</sub>               | 3.94                                                                                |
|                                  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.70                                                                                |
|                                  | CaO                            | 0.11                                                                                |
|                                  | MgO                            | 0.09                                                                                |
|                                  | P                              | 0.04                                                                                |
|                                  | S                              | 0.03                                                                                |
|                                  | Na <sub>2</sub> O              | 0.05                                                                                |
|                                  | K <sub>2</sub> O               | 0.71                                                                                |

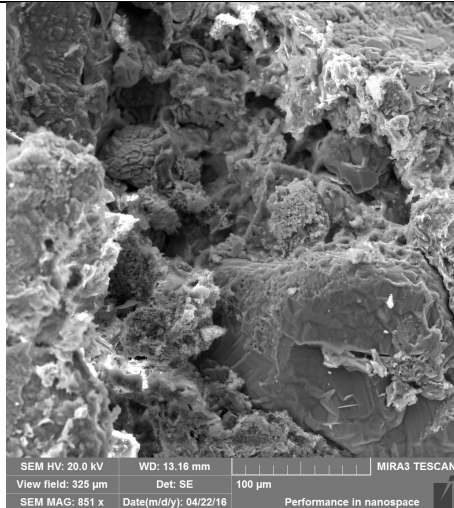
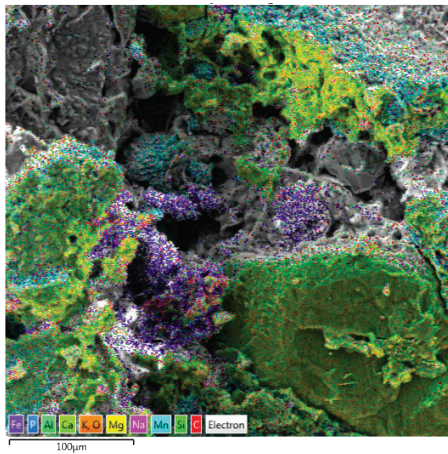
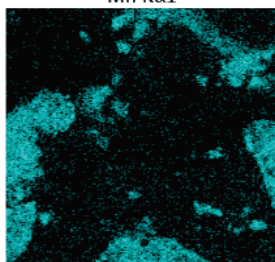
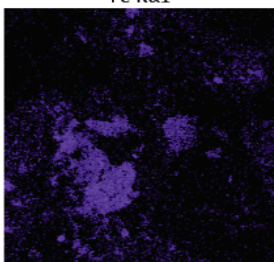
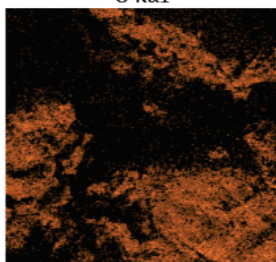
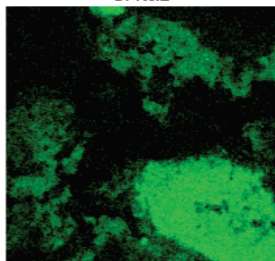
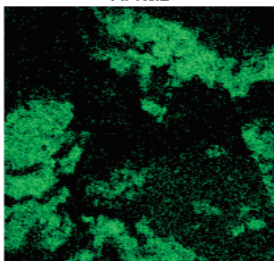
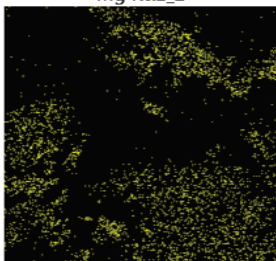
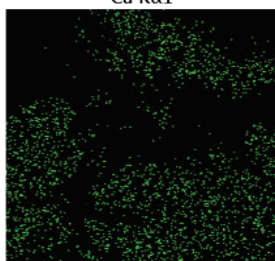
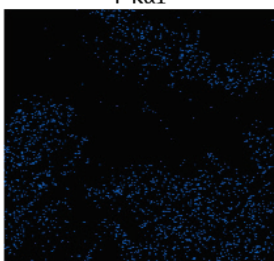
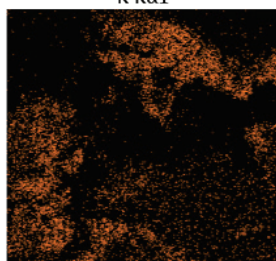
Mineralogické (fázové) zloženie mangánovej rudy Gabon je uvedené v **Tab. 20**. Stanovenie mineralogického zloženia mangánových rúd je všeobecne pri týchto surovinách veľmi náročné, nakoľko mangán sa v nich nachádza v mnohých jednoduchých a komplexných zlúčeninách, ktoré sú niekedy aj neidentifikovateľné. Na základe identifikovaných fáz je možné v tejto Mn rude predikovať majoritné minerálne fázy na báze pyroluzitu a pyrochroitu.

Tab. 20 Fázové zloženie kusovej Mn rudy Gabon

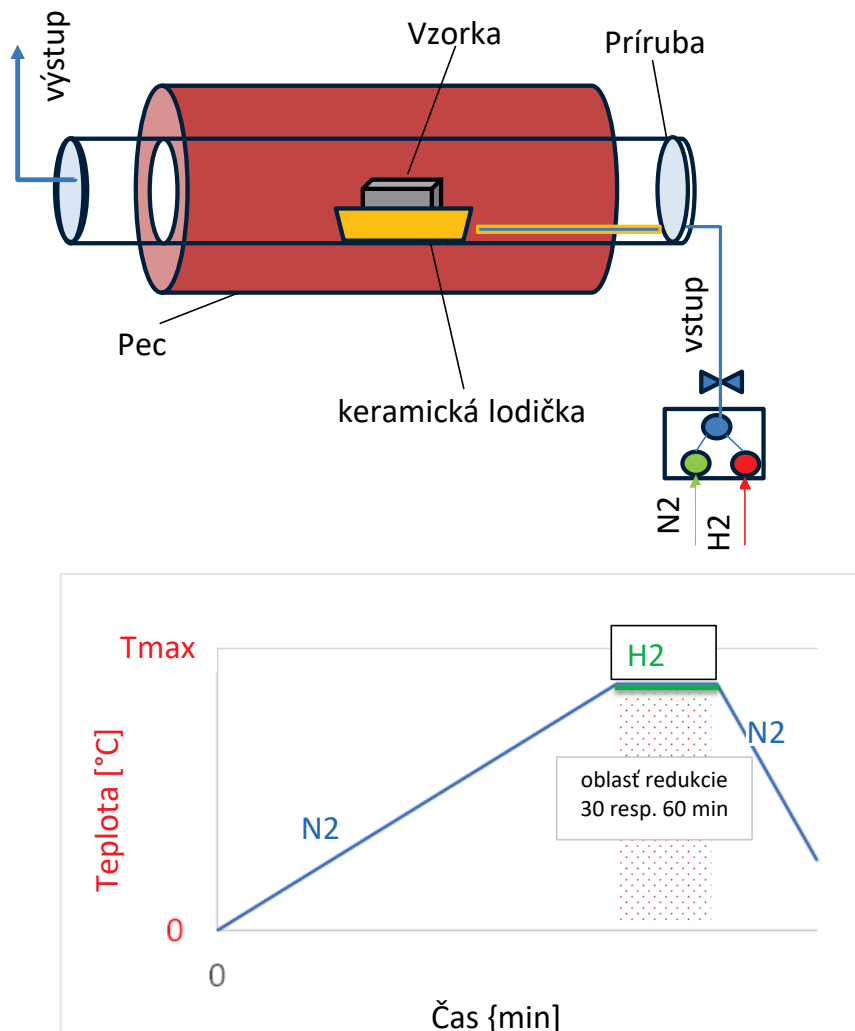
| Mineralogický názov         | Označenie minerálu | Chemický vzorec                                                       |
|-----------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Manganese Oxide             | Pyrolusite         | MnO <sub>2</sub>                                                      |
| Silicon Oxide               | Quartz             | SiO <sub>2</sub>                                                      |
| Manganese Hydroxide         | Pyrochroite        | Mn(OH) <sub>2</sub>                                                   |
| Iron Oxide                  | Magnetite          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                        |
| Manganese Aluminum Silicate | Chabazite          | Mn <sub>1.9</sub> Al <sub>3.8</sub> Si <sub>8.3</sub> O <sub>24</sub> |

Na základe štúdia máp distribuovaných chemických prvkov v štruktúre mangánovej rudy Gabon (EDS analýza) v rámci mikroskopickej analýzy boli pozorované samostatné zrná na báze pyroluzitu ( $\text{MnO}_2$ ), hlinito-kremičitanov mangánu a kremeňa, **Tab. 21**.

Tab. 21 Mikroskopická analýza Mn rudy Gabon

|                |                                                                                                   |                                                                                                    |                                                                                                       |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Miesto analýzy |                  |                  |                                                                                                       |
| Mapy prvkov    | <p>Mn Kα1</p>  | <p>Fe Kα1</p>  | <p>O Kα1</p>     |
| Mapy prvkov    | <p>Si Kα1</p>  | <p>Al Kα1</p>  | <p>Mg Kα1_2</p>  |
| Mapy prvkov    | <p>Ca Kα1</p>  | <p>P Kα1</p>   | <p>K Kα1</p>     |

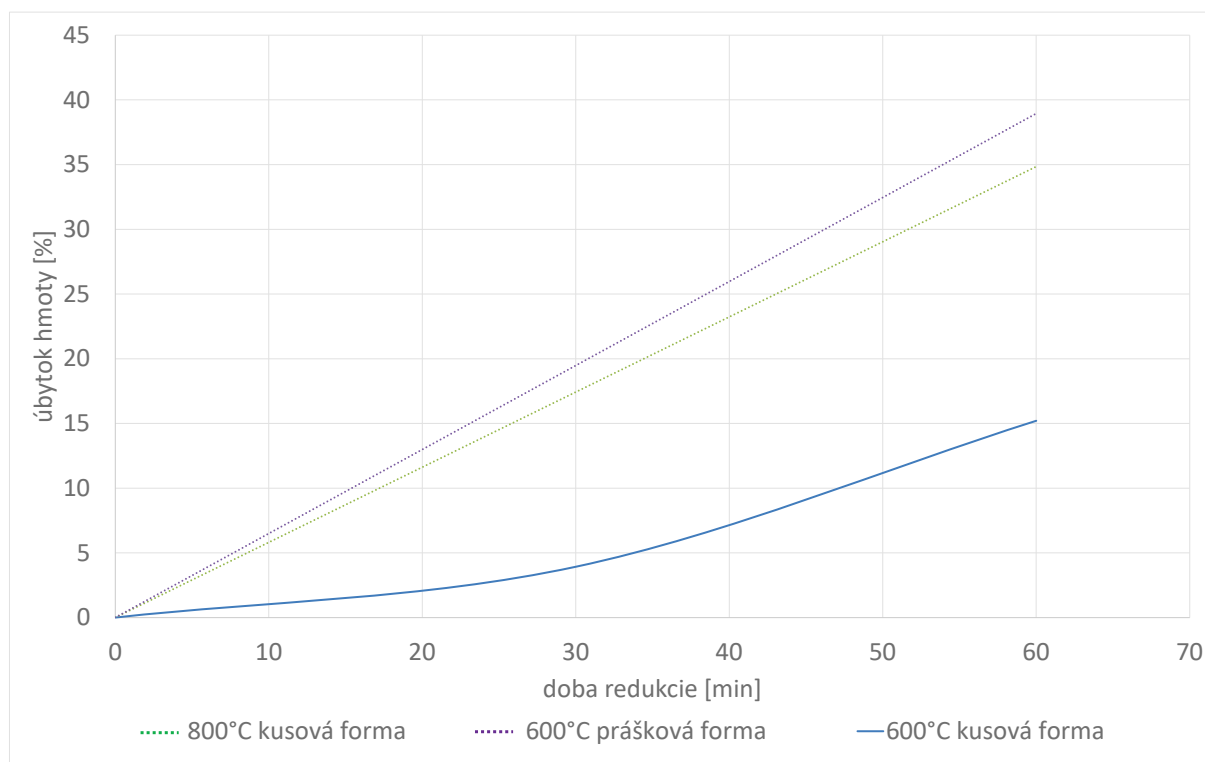
Laboratórne experimenty boli uskutočnené v trubkovej odporovej peci s riadenou atmosférou a teplotným režimom (**Obr. 95**). Redukcia Mn rudy Gabon prebiehala v podmienkach 100%  $H_2$  atmosféry na izotermickej teplote v stanovených časoch. Samotný náhrev a chladenie vzoriek bolo v inertnej atmosfére  $N_2$  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 chybovosti 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 reduciu (**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

redukovateľnosť rúd je vyššia ako vplyv teploty. Vplyv teploty aj stupeň redukcie je teda podľa očakávaní pozitívny.

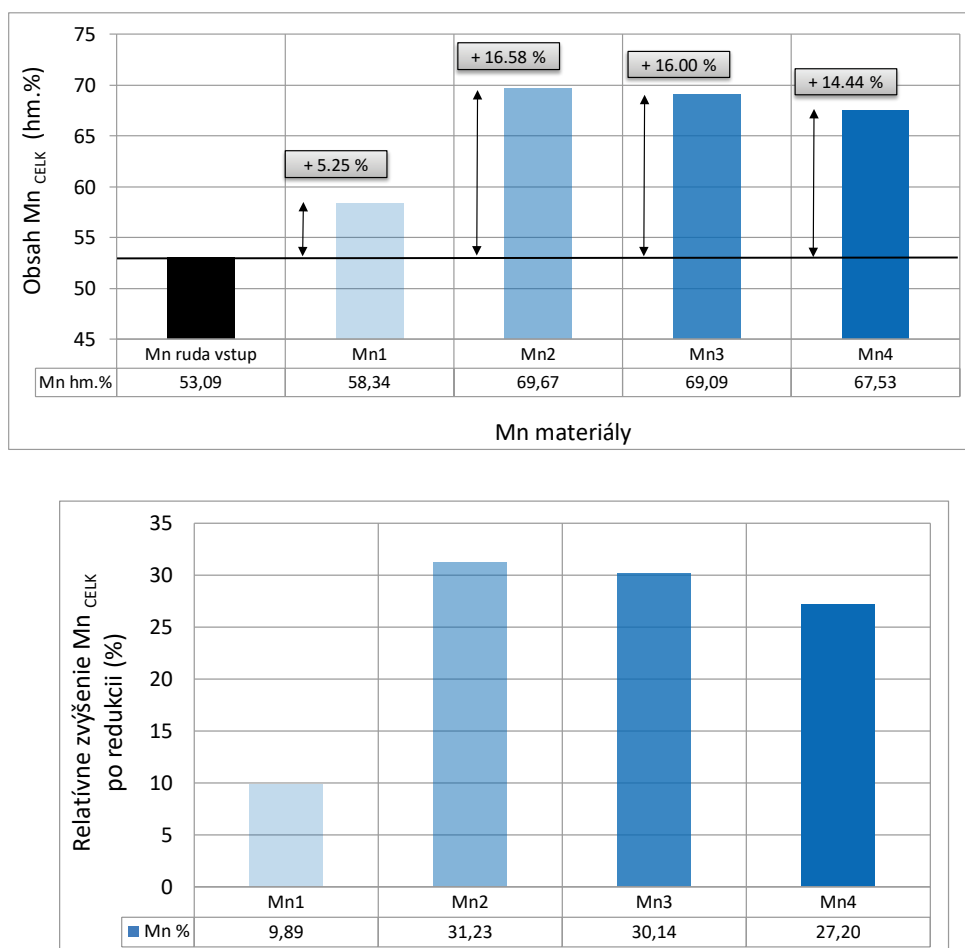


Obr. 96 Vplyv času, teploty a formy Mn rudy Gabon na jej redukciu vodíkom

## 14. Vlastnosti predredukovaných Mn rúd vodíkom v laboratórnych podmienkach

Predredukcia mangánových rúd vodíkom vedie k niekoľkým významným zmenám vo vlastnostiach rudy, vrátane metalizácie oxidov železa, tvorby MnO a potenciálnych zmien pórovitosti a hustoty v dôsledku spekania pri vyšších teplotách. Proces redukcie ovplyvňuje aj mikroštruktúrne vlastnosti rudy.

XRF analýza vzoriek predredukovanej Mn rudy Gabun potvrdila ich redukciu (viď. kapitola 13. Redukcia oxidov mangánu vodíkom v laboratórnych podmienkach) a boli zistené rozdiely aj v chemickom zložení redukovaných vzoriek. Stanovené hodnoty celkového mangánu pred a po redukcii vodíkom zobrazuje nasledujúci **Obr. 97**.



Obr. 97 Vzorky Mn rudy po redukcii vodíkom

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



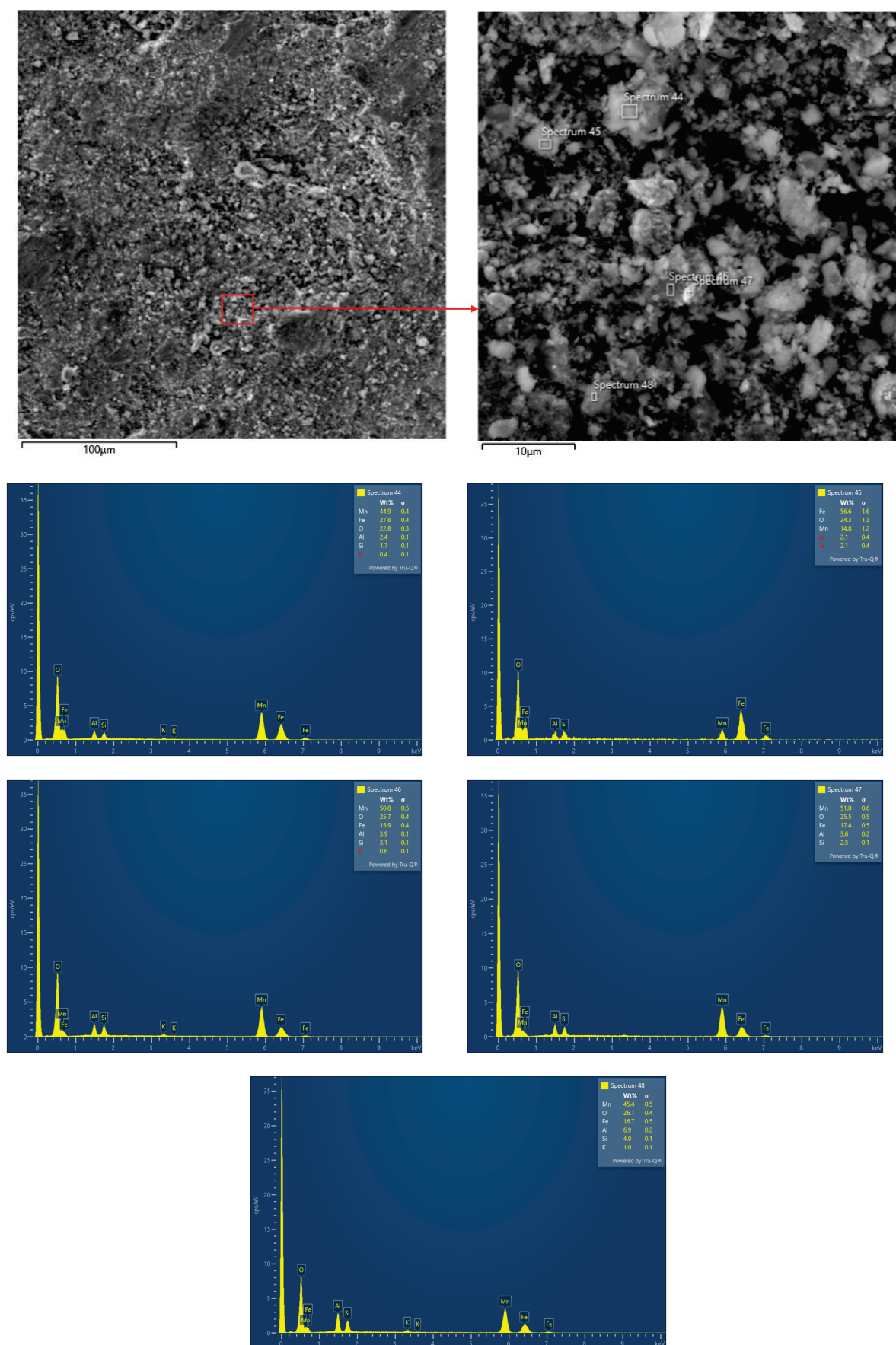
Ukazuje sa, že najefektívnejšia redukcia kusových (kompaktných) vzoriek Mn rudy Gabon bola dosiahnutá pri teplote 600 °C a čase redukcie 60 minút. Pri chemicknej analýze sa taktiež potvrdilo, že s nárastom reakčného povrchu (prášková forma vzorky) je možné dosiahnuť vyšší obsah Mn v redukovanej vzorke.

### **Mikroskopické pozorovania Mn rudy Gabon po redukcii v atmosfére H<sub>2</sub>**

Mikroskopické pozorovanie Mn rudy Gabon bolo realizované na 4 druhoch kusových (kompaktných) vzoriek: 1 vzorka pred redukciou a 3 vzorky pod redukcii za odlišných podmienok. Pomocou bodovej analýzy EDS sa určilo chemické zloženie vzoriek, čo umožnilo identifikovať prítomnosť oxidov mangánu a iných prítomných fáz, ktoré určujú efektivitu redukčného procesu. Zároveň bolo možné sledovať štrukturálne zmeny, ktoré nastávajú počas redukcie, a posúdiť ich vplyv na vnútornú štruktúru rudy.

Na **Obr. 98** sa nachádza štruktúra Mn rudy Gabon pred redukciou. Na SEM snímkach s nižším zväčšením je zrejماً výrazná heterogenita a jemnozrnná morfológia rudy. Povrch vzorky je tvorený kompaktnou, avšak veľmi nerovnomernou štruktúrou s množstvom drobných častíc a pórovitých oblastí. Na povrchu sú zreteľné drobné akumulácie jednotlivých minerálnych zŕn, ktorých veľkosť sa pohybuje v rozsahu niekoľkých desiatok až stoviek mikrometrov. Pri vyššom zväčšení je možné pozorovať zhluky častíc s veľkosťou rádovo 1–10 µm. Častice majú prevažne nepravidelný tvar, ostré hrany. Jemnozrnná matrica medzi väčšími časticami môže predstavovať ílovité alebo silikátové zložky, ktoré sú časté pri prírodných mangánových rudách.

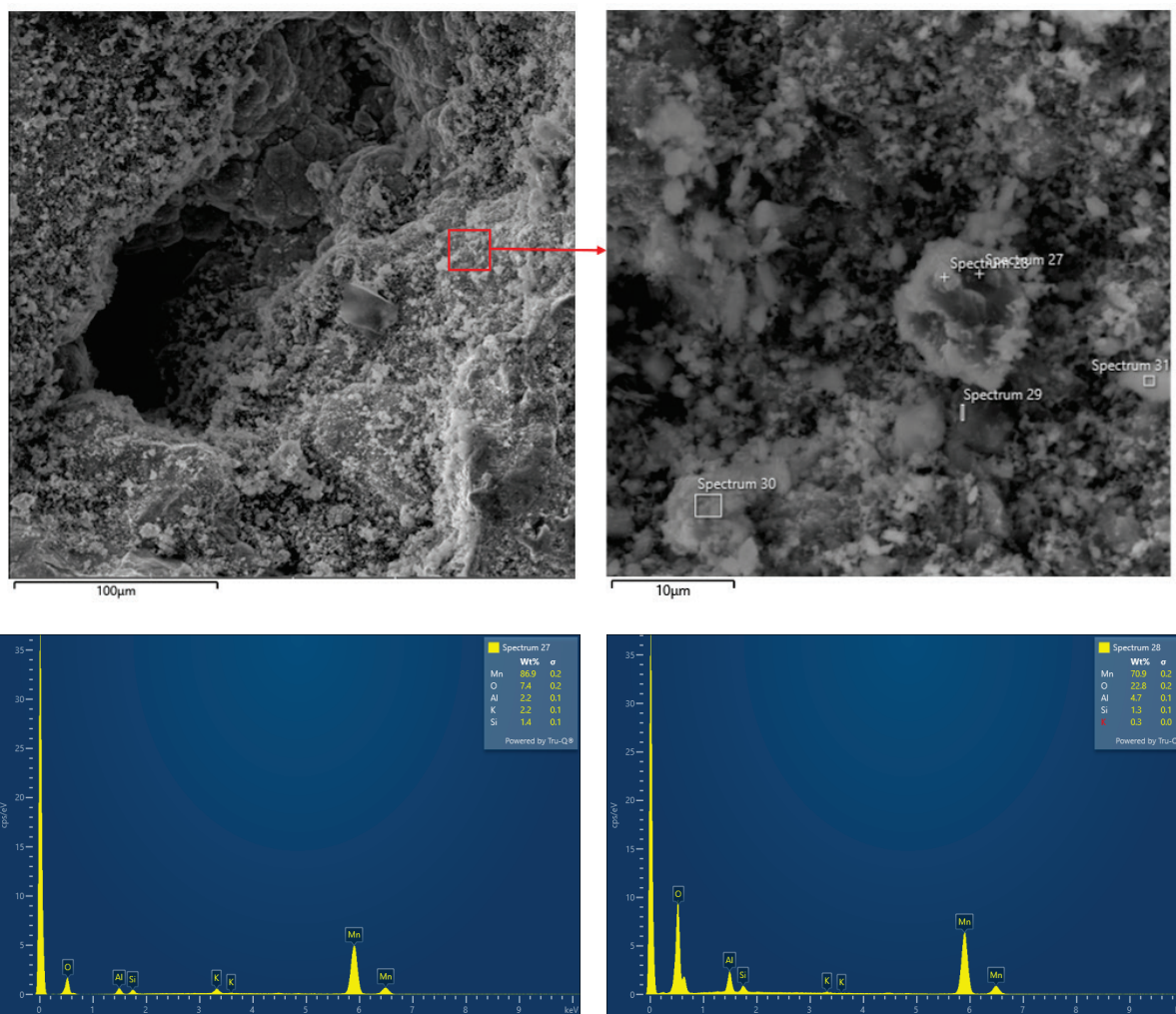
Vykonané EDS analýzy v piatich rôznych bodoch (spektrum 44 až 48) potvrdili dominantné zastúpenie mangánu (Mn) a železa (Fe) vo vzorke, pričom hmotnostný podiel mangánu sa pohyboval v rozmedzí 14,8–51,0 hm.% a železa v rozsahu 16,7–56,6 hm.%. Značný obsah kyslíka (15,9–26,1 hm.%) indikuje, že Mn a Fe sa nachádzajú prevažne vo forme oxidov. Prítomnosť stopových množstiev hliníka (2,1–4,9 hm.%), kremíka (1,7–4,0 hm.%), draslíka (do 0,9 hm.%) a síry (max. 2,1 hm.%) poukazuje na prítomnosť minerálnych prímiesí, pravdepodobne vo forme aluminosilikátov. Na základe zisteného chemického zloženia možno predpokladať, že v skúmanej rude sú prítomné viaceré oxidické fázy mangánu, ako napríklad pyroluzit (MnO<sub>2</sub>) a hausmannit (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ako aj železné oxidy typu hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a taktiež zmiešaný oxidický minerál jacobsite (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ktorý je typický pre prírodné Mn rudy. Prítomné prímеси hliníka, kremíka a draslíka môžu pochádzať z podielu prírodných silikátov alebo z ílovitých zložiek matrice rudy.

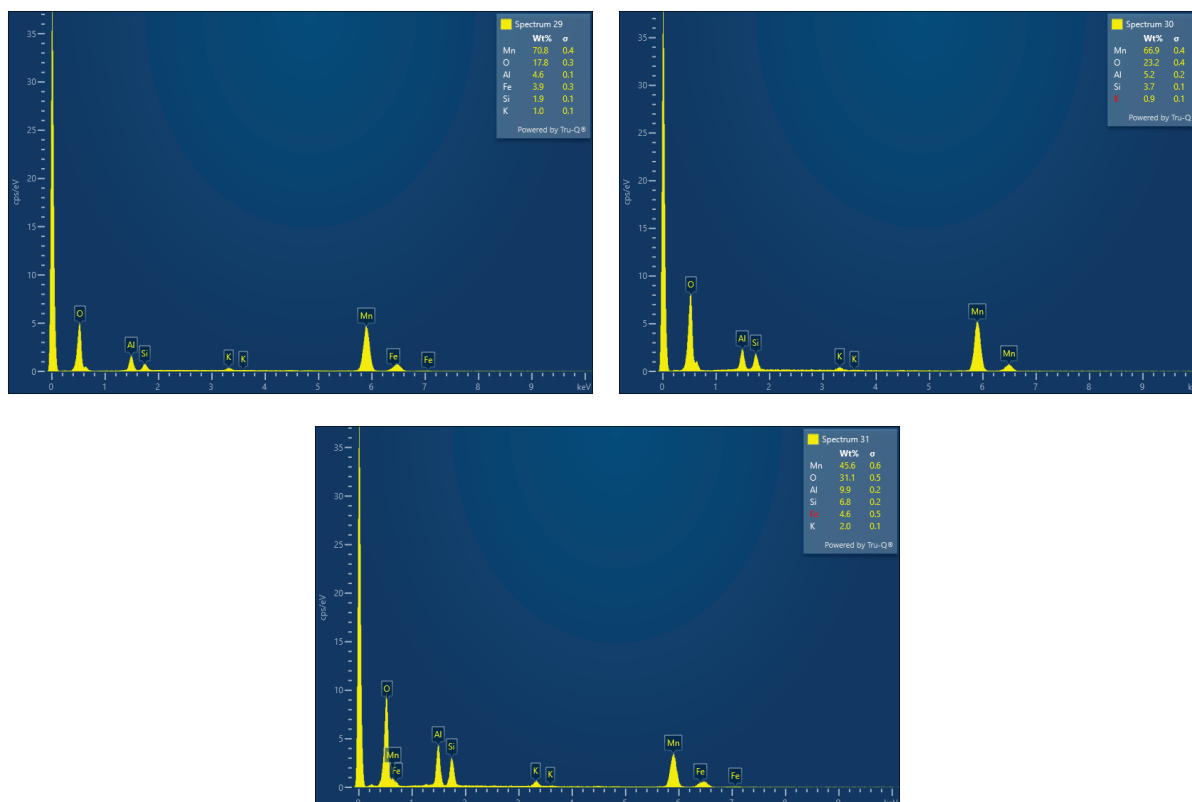


Obr. 98 Štruktúra Mn rudy Gabon pred redukciou

Po redukcii mangárovej rudy Gabon pri teplote 600 °C počas 30 minút v atmosfére H<sub>2</sub> (**Obr. 99**) došlo k mikroštruktúrnym aj chemickým zmenám v porovnaní s východiskovým stavom rudy. SEM analýza odhalila pórovitejšiu štruktúru povrchu, ktorá vznikla v dôsledku uvoľňovania kyslíka počas redukčných reakcií. Pozorované boli početné dutiny, póry a drobné sekundárne častice s rôznym stupňom hladkosti povrchu, ktoré svedčia o prebiehajúcich redukčných a difúzných procesoch. Vzorka aj po redukcii vykazuje výraznú heterogenitu, čo naznačuje nerovnomernú mieru redukcie v rôznych oblastiach.

Chemická analýza jednotlivých oblastí pomocou EDS potvrdila redukcii oxidov mangánu, o čom svedčí vysoký obsah Mn v rozmedzí 45,6–86,9 hm.% a súčasný pokles obsahu kyslíka až na hodnoty 7,4 hm.%. V oblastiach s najvyšším obsahom mangánu a najnižším obsahom kyslíka (napr. spektrum 27) možno predpokladať tvorbu oxidov mangánu s nízkym oxidačným stupňom, ako je manganosit (MnO). Vo väčšine analyzovaných miest však vznikali nižšie oxidy mangánu, pravdepodobne vo forme hausmannitu (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), ktorý je stabilný pri danej teplote a podmienkach redukcie. Súčasne zostávajú vo vzorke prítomné stabilné prímеси hliníka, kremíka a draslíka, ktoré sú pravdepodobne viazané v silikátových fázach.





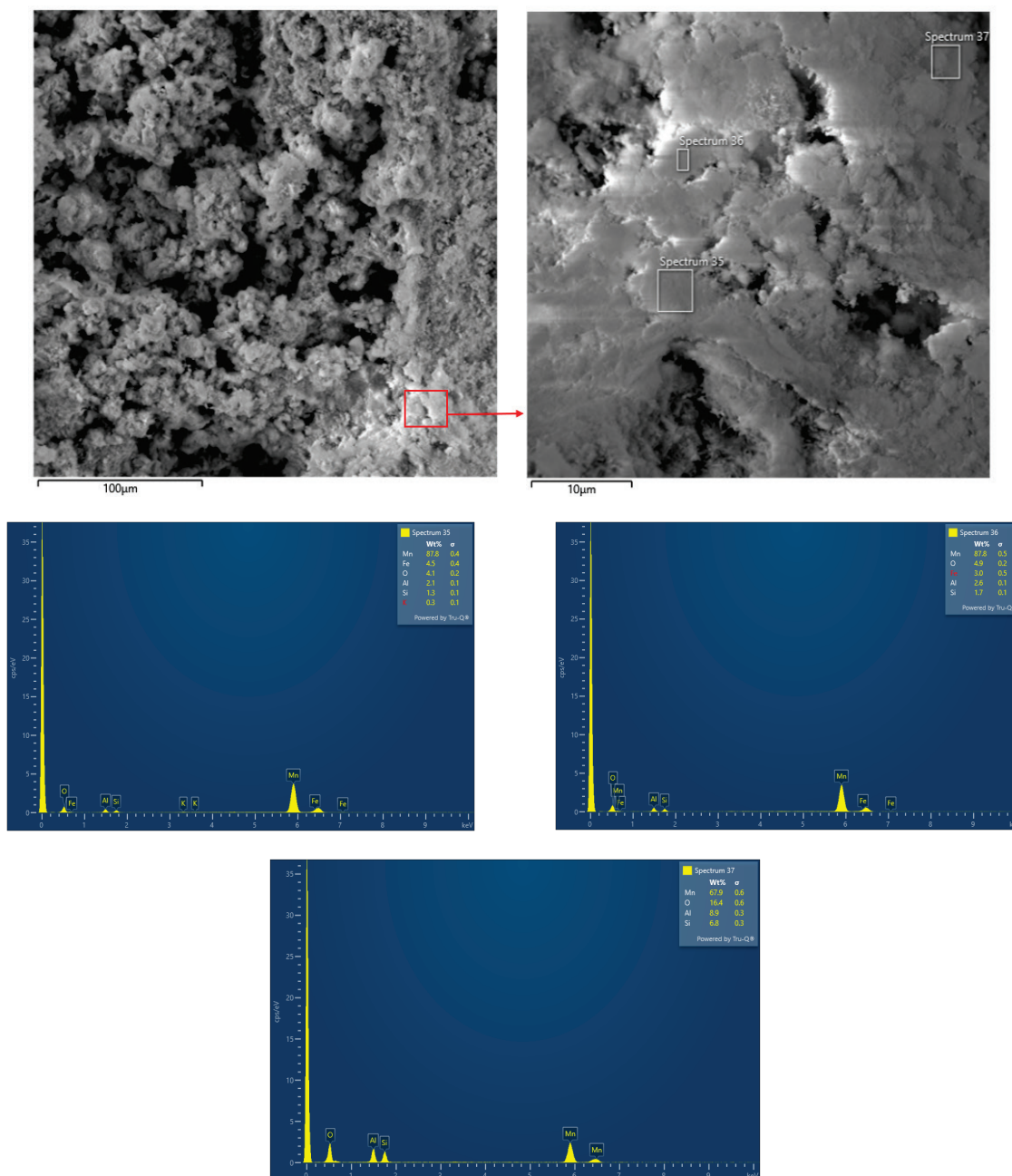
Obr. 99 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub> (čas redukcie - 30 min.)

Redukcia Mn rudy Gabon pri teplote 600 °C počas 60 minút v atmosfére H<sub>2</sub> (**Obr. 100**) viedla k intenzívnejšiemu redukčnému procesu v porovnaní s kratším časom redukcie. SEM analýza odhalila, že povrch vzorky sa stal ešte výraznejšie pórovitým a jemnozrnnejším. Častice vykazujú v mnohých prípadoch hladší povrch, čo môže naznačovať tvorbu novej fázy so stabilnejšou kryštalickou štruktúrou po redukcii. Štruktúra vzorky si však naďalej zachováva určitú mieru heterogenity, keďže redukcia neprebiehala v celom objeme úplne rovnomerne.

EDS analýza ukázala výrazný nárast obsahu mangánu v analyzovaných oblastiach, pričom v spektrách 35 a 36 dosiahol jeho obsah hodnoty 87,5 až 87,8 hm.%. Súčasne došlo k ďalšiemu poklesu obsahu kyslíka až na 4,5 až 4,9 hm.%. Tieto hodnoty zodpovedajú takmer úplnej redukcii vyšších oxidov mangánu na oxid Mn<sup>2+</sup>, pravdepodobne vo forme manganositu (MnO). V oblasti spektra 37 bola pozorovaná o niečo vyššia koncentrácia kyslíka (16,4 hm.%) a nižší podiel mangánu (67,9 hm.%), pričom sa tu súčasne zvýšil obsah hliníka a kremíka, čo poukazuje na prítomnosť silikátových zložiek.

Predĺženie redukčného času tak viedlo k redukcii Mn oxidov, pričom väčšina Mn<sup>4+</sup> (MnO<sub>2</sub>) a Mn<sup>3+</sup> (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) oxidov bola redukovaná na Mn<sup>2+</sup>. Redukcia železa prebiehala len čiastočne. Prítomné stabilné prímеси hliníka, kremíka a draslíka zostávajú viazané v silikátových fázach.



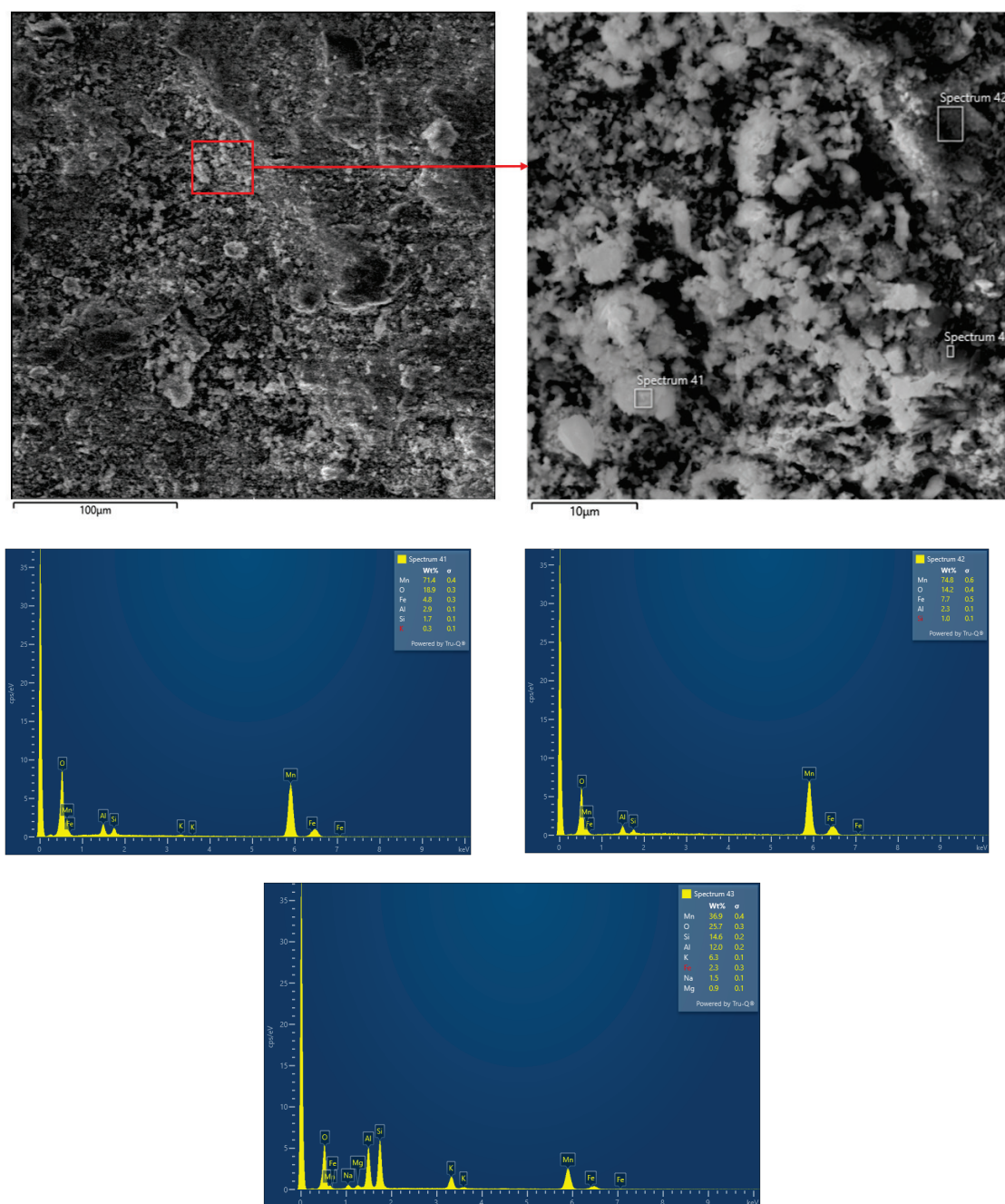


Obr. 100 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 600 °C v atmosfére H<sub>2</sub> (čas redukcie - 60 min.)

Redukcia mangánovej rudy z Gabonu pri teplote 800 °C počas 30 minút v atmosfére H<sub>2</sub> (**Obr. 101**) viedla k výraznejším mikroštruktúrnym zmenám v porovnaní s predchádzajúcimi redukčnými podmienkami. 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. Pretrváva značná heterogenita štruktúry, čo naznačuje, že redukcia neprebíha rovnomerne vo všetkých oblastiach vzorky.

EDS analýza poukazuje na prebiehajúcu redukcii oxidov mangánu. V analyzovaných bodoch 41 a 42 sa obsah mangánu pohybuje na úrovni 71,4 až 74,8 hm.% pri súčasnom

poklese obsahu kyslíka na 14,2 až 18,9 hm.%. Tieto hodnoty naznačujú, že dochádza k redukcii vyšších oxidov mangánu ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) na nižšie oxidačné stupne, prevažne na hausmannit ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), a lokálne pravdepodobne aj na manganosit ( $\text{MnO}$ ), najmä v redukovanejších oblastiach. V spektre 43 bola identifikovaná odlišná zložka so zvýšeným obsahom hliníka (14,0 hm.%), kremíka (12,0 hm.%), draslíka, sodíka a horčíka, pričom obsah mangánu bol výrazne nižší (36,9 hm.%). Táto oblasť pravdepodobne predstavuje stabilnú aluminosilikátovú maticu, ktorá je pri danej teplote chemicky inertná voči redukcii vodíkom. Tieto stabilné fázy vznikajú z prírodných prímiesí rudy a zostávajú v štruktúre počas celého procesu redukcie.



Obr. 101 Štruktúra Mn rudy Gabon po redukcii pri 800 °C v atmosfére  $\text{H}_2$  (čas redukcie - 30 min.)

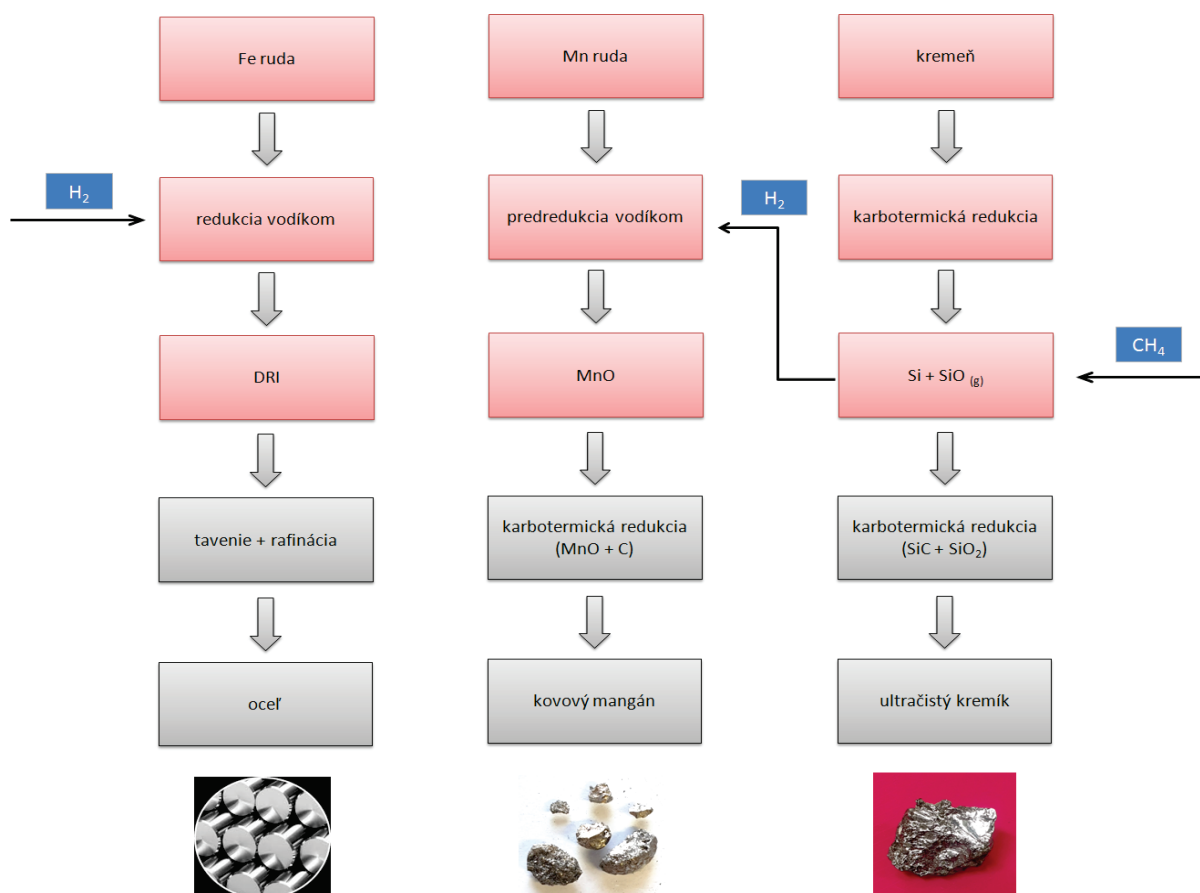


### **Celkové zhodnotenie redukcie Mn rudy Gabon pomocou H<sub>2</sub> na základe elektrónovej mikroskopie**

- 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  $\text{Mn}^{2+}$  (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 ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), 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.

## 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 CO<sub>2</sub>“, cieľom ktorého bolo nielen rozšírenie databázy informácií o využití vodíka pri výrobe železa, ocele a ferozliatin, 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 východzie predpoklady na využitie vodíka aj v prevádzkových podmienkach SR v najbližších rokoch, čo je kľúčové pre rozvoj a vôbec ďalšiu existenciu metalurgického priemyslu v SR aj z dôvodu ambiciózných planov EÚ na znižovanie 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 ultračistého kremíka za pomoci vodíka, čo by predstavovalo nové originálne riešenie, ktoré sa vo svete zatiaľ nepoužíva. V schéme na **Obr. 102** sú 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

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

### Využitie vodíka vo vysokej peci

Implementácia vodíka ako alternatívneho zdroja energie a redukčného činidla vo vysokých peciach predstavuje významný krok k dekarbonizácii metalurgického priemyslu. Tradične sa vo vysokých peciach používa koks ako hlavné redukčné činidlo a zdroj energie, pričom pri jeho spaľovaní vznikajú vysoké emisie CO<sub>2</sub>. Vodík môže tento proces zásadne zmeniť, keďže pri jeho reakcii vzniká iba vodná para, čo eliminuje emisie skleníkových plynov. Implementácia vodíka vo vysokých peciach je komplexný proces, ktorý si vyžaduje dôkladné plánovanie a technologické úpravy existujúcej infraštruktúry. Tento postup zahŕňa niekoľko kľúčových fáz, ktoré zahŕňajú prípravu, úpravu procesov a testovanie na pilotných zariadeniach.

### Príprava na implementáciu vodíka do vysokej pece

Prvým krokom je posúdenie technologickej pripravenosti existujúcej vysokej pece na používanie vodíka ako redukčného činidla. Tento krok zahŕňa:

- **Technickú analýzu:** Hodnotenie vhodnosti aktuálneho zariadenia na aplikáciu vodíka vrátane možnosti dodávok a skladovania vodíka.
- **Infraštruktúrne zmeny:** Navrhnutie skladovacích systémov, potrubí a bezpečnostných opatrení potrebných na manipuláciu s vodíkom.
- **Zdroje vodíka:** Zabezpečenie stabilných dodávok vodíka, ideálne z obnoviteľných zdrojov (zelený vodík) a plánovanie jeho transportu do závodu.

Prechod na využívanie vodíka vo vysokých peciach si vyžaduje postupný a dobre premyslený prístup, ktorý kombinuje technické inovácie, výskum a adaptáciu existujúcich zariadení. Hoci ide o náročný proces, jeho prínosy môžu zásadne zmeniť spôsob, akým metalurgia funguje.

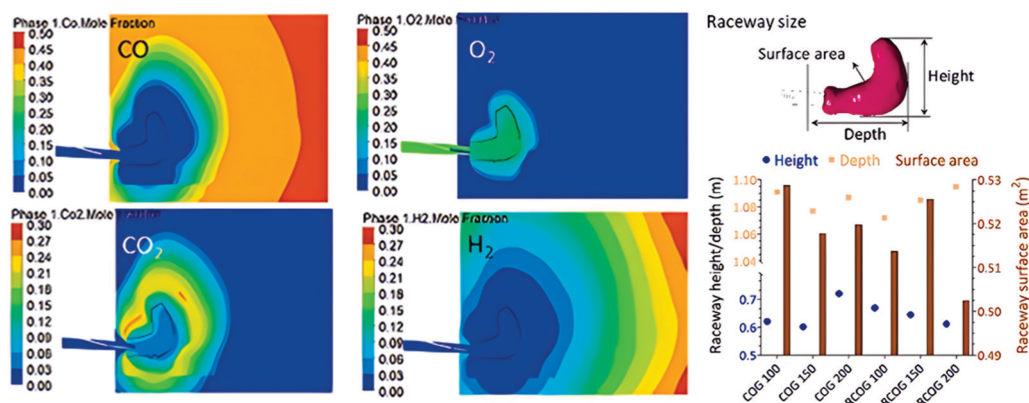
### Príprava na zavedenie vodíka.

Prvým krokom je úprava existujúcich vysokých pecí tak, aby boli schopné spracovávať zmesi koksu a vodíka. To zahŕňa zlepšenie systémov na reguláciu prúdenia plynov, prispôbenie spaľovacích systémov a monitorovanie reakčných podmienok. Hlavnou výzvou je zabezpečenie rovnomerného rozptylu vodíka v redukčnej zóne pece, aby sa dosiahla maximálna účinnosť procesu.

### Čiastočná náhrada koksu vodíkom.

Druhý krok pri implementácii je čiastočná náhrada koksu vodíkom. Táto fáza umožňuje otestovať technické parametre a správanie vodíka vo vysokej peci bez potreby rozsiahlej prestavby. Vodík sa pridáva ako doplnkové redukčné činidlo, čím sa postupne znižuje závislosť na uhlíkatých materiáloch. Tento prístup umožňuje minimalizovať riziká a zachovať stabilitu výroby počas počiatočných testov.

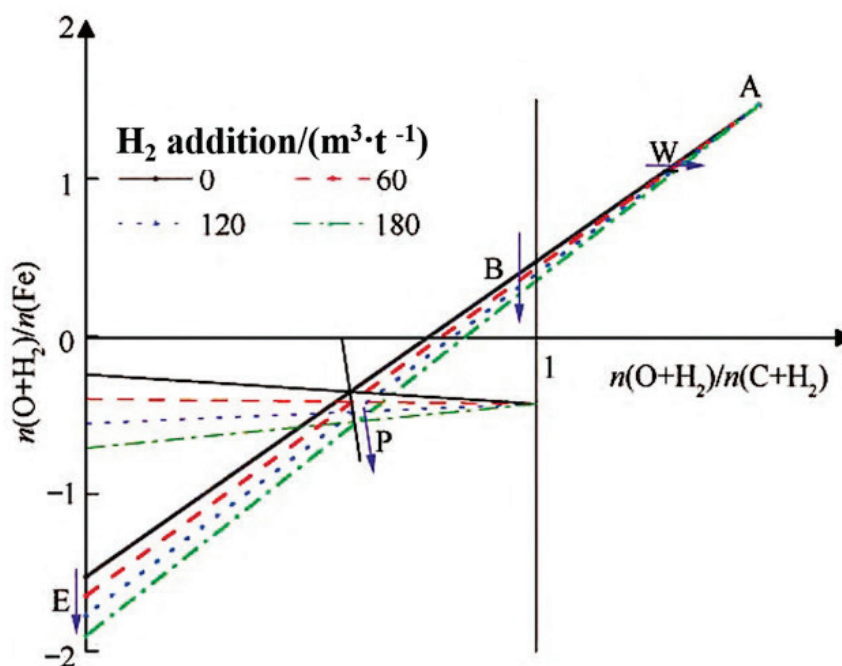
Pri uvažovaní vyššieho obsahu vodíka v podmienkach vysokej pece je potrebné mať na pamäti vplyvy pre termodynamiku a kinetiku redukcie ako aj vplyvy ako je čistota redukovačla, kvalita surovín. Ide o pomerne významné zmeny rozloženia teplôt, tlakov, čo vplýva aj na zostup materiálov a tvorbu taveniny. To si vyžaduje komplexný prístup a prispôbenie podmienok pre bezpečný pochod. Možnosti injektovania zvýšeného obsahu vodíka do vysokej pece sú predmetom aktuálneho bádania. Môže sa jednať o prídavok čistého  $H_2$  alebo rôznych zmesných plynov a tuhých palív s obsahom vodíka (zemný plyn, koksárenský plyn, recyklovaný kychtový plyn, biomasa, plasty). Každý druh potenciálnej náhrady koksu však prináša isté špecifiká pre jeho implementáciu vzhľadom na jeho zloženie, čistotu, fyzikálno-chemické vlastnosti. Napríklad injektáž plastov si vyžaduje nároky na chemickú homogenitu (rôzne typy plastov majú iné chemické zloženie) a vhodnú granulometriu pre injektážne trysky. Okrem toho môže byť problém so zvýšeným obsahom popola, tavitelnosťou a upchávaním trysiek. Taktiež biomasa vykazuje široký interval vlastností vzhľadom na rôzne typy biomás, ale aj v rámci samotného typu sa môže jednať o rozdiely vzhľadom na prirodzené degradačné vlastnosti biomasy ako takej. Simulácie aplikácie vodíka a náhradných palív resp. redukovačiel sa vzhľadom na veľkosť pecného agregátu väčšinou obmedzujú na dielčie procesy, ako je spaľovanie a deje v oblasti fúkacích foriem, prúdenie plynnej fázy pecou a vplyv na rozloženie jednotlivých zón. Napríklad pri simulácii injektáže koksárenského plynu (COG) a regenerovaného koksárenského plynu (RCOG) s obsahom vodíka 60.5 obj.% resp. 77.94 obj.% na ich spaľovanie pri injektážnom množstve 150 až 200 m<sup>3</sup>/tonu SŽ vykazuje ochýľky vo veľkosti oxidačných priestorov pece a obsahu jednotlivých plynných zložiek (**Obr. 103**), [135].



Obr. 103 Vplyv injektáže koksárenského plynu na charakter oxidačných priestorov [135]

Pri simuláciách a modeloch vysokej pece so zvýšeným množstvom injektovaného vodíka sa potvrdzuje potreba väčšieho množstva kyslíka resp. vyššie obohatenie vetra, narastá obsah vodíka v kychtovom plyne

Hodnotenie redukčnej a tepelnej práce pece cez známy Ristov operačný diagram (**Obr. 104**) je taktiež zaujímavé a v podmienkach zvýšenej injektáže vodíka do vysokej pece môžeme vidieť zmenu geometrie operačnej priamky a v konečnom dôsledku vplyv na mernú spotrebu paliva a tepelných spotrieb. Štúdia [136] ukazuje, že zvýšenie podielu vodíka má za následok zmenu polohy bodu W doprava v dôsledku redukcie wüstitu vodíkom a vyššej koncentrácie  $H_2O$  než  $CO_2$  pri nepriamej redukcii nad  $1000^\circ C$ .



Obr. 104 Vplyv prídavku  $H_2$  na geometriu Ristovho operačného diagramu [136]

### Optimalizácia reakčných podmienok.

Použitie vodíka vyžaduje špecifické podmienky na dosiahnutie efektívnej redukcie železnej rudy. Vodík je oveľa ľahší ako oxid uhoľnatý, čo ovplyvňuje jeho prúdenie v peci. Preto je nevyhnutné upraviť parametre, ako sú prívod plynov, teplota a rýchlosť prúdenia, aby sa zabezpečila optimálna difúzia vodíka a minimalizovali vedľajšie reakcie. Tieto úpravy zaisťujú, že redukčné reakcie prebiehajú efektívne a bez negatívnych vplyvov na kvalitu produkovaného železa.

### Prechod na plne vodíkový proces.

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

vodíkom môže znížiť emisie CO<sub>2</sub> o viac ako 95 %, pričom jediným vedľajším produktom je vodná para.

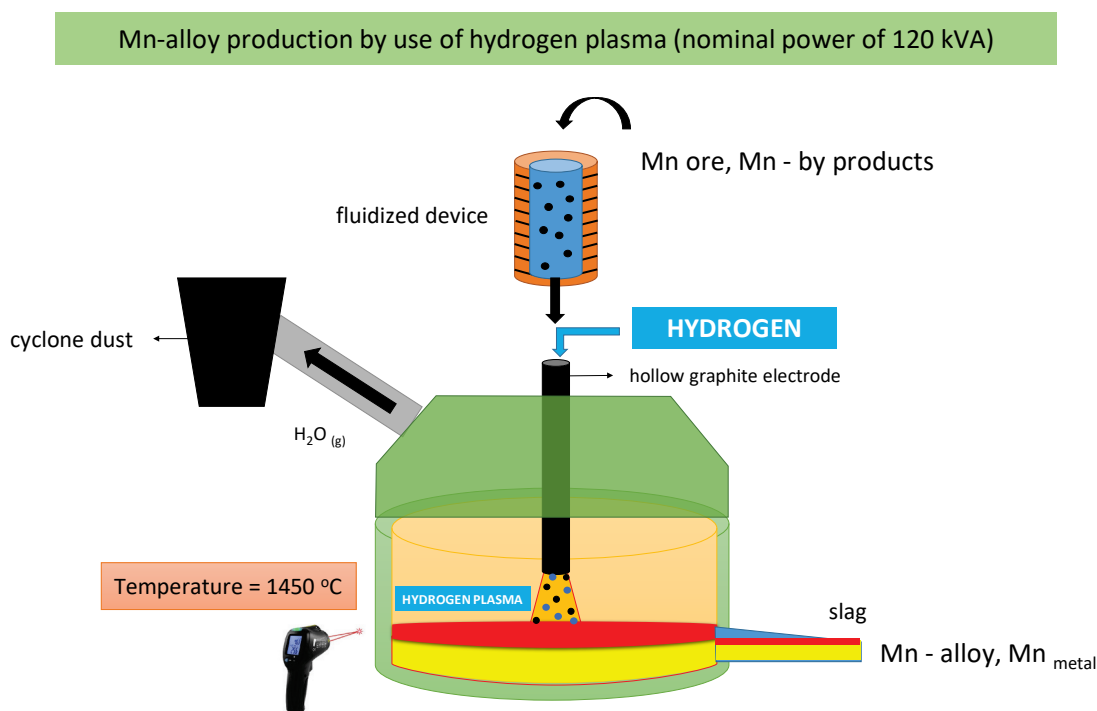
V konvenčnej šachtovej DRI peci je situácia iná ako pri vysokej peci. DRI šachtové procesy síce spracúvajú podobné typy peliet a kusovej rudy, avšak redukcia prebieha v tuhej fáze pomocou CO-H<sub>2</sub> v protiprúde. Snahou je zvyšovanie podielu vodíka v zmesnom redukčnom plyne resp. prechod na 100% H<sub>2</sub>, podľa možnosti vyrobeného z obnoviteľných zdrojov (zelený vodík). Taktiež je tu vzhľadom na charakter prúdenia, veľkosť agregátov DRI šachtových pecí potreba recyklácie off-gas plynu a využitie hlavne jeho redukčného resp. chemického potenciálu. V súčasnosti k najslubnejším DRI šachtovým procesom radíme MIDREX a HYL-ENERGIRON procesy. Prechod na 100%-ný vodík si vyžaduje pri týchto procesoch pred samotným reálnym overovaním nasimulovanie rôznych dielčích častí, prípadne celého procesu. Existuje viacero predikčných modelov pre simuláciu redukcie v šachtových peciach pomocou syngasu avšak pre redukciu čistým vodíkom bol publikovaný iba jeden pod názvom Reductor. Tento model rieši materiálovo-tepelnú bilanciáciu pre Midrex aj Energiron proces. Simulácia redukcie hematitových peliet čistým vodíkom v DRI peci ukazuje že prechod na magnetit aj wüstit je pomerne rýchly. Ďalšia redukcia na kovové Fe je výrazne pomalšia.

### **Aplikácia vodíka do priemyselných technológií výroby ferozliatin.**

Metalurgické technológie, ktoré využívajú plynné zložky (vrátane vodíka), je možné využiť pri výrobe ferozliatin mnohými spôsobmi, ako je napr. tepelná predúprava alebo predredukcia materiálov. V určitých prípadoch môže plyn (aj na báze vodíka) nahradiť aj tuhé zdroje uhlíka ako redukčné činidlo a tak zohrávať úlohu pri redukcii rudy na kov. Ruda môže byť spracovaná horúcim plynom v samostatnom procese pred samotným redukčným stupňom v EOP. Tým sa surovina ohrieva a suší, čím sa potenciálne znižuje spotreba energie pri následnom redukčnom procese. Taktiež pri tomto tepelnom procese prechádzajú vyššie oxidy na nižšie (odstraňuje sa kyslík). Pri predredukcii sa na odstránenie časti kyslíka z rudy používa redukčný plyn, takže množstvo uhlíka potrebné v nasledujúcom redukčnom stupni sa zníži. Pri predúprave a predredukcii sa najčastejšie používajú plyny H<sub>2</sub> a CO, ktoré možno získať napríklad zo spalín pri výrobe ferozliatin. Technológie, ktoré budú využívať plynné zložky, budú zohrávať zásadnú úlohu pri znižovaní emisií CO<sub>2</sub> nahradením fosílného uhlíka vodíkom, využívaním uhlíka extrahovaného zo zemného plynu na elimináciu emisií CO<sub>2</sub> a zavádzaním využívania bioplynu a vývojom nových procesov, ktoré sú vhodnejšie na zachytávanie a využitie uhlíka. Predhrievanie, predkalcinácia alebo predredukcia mangánových rúd majú potenciál znížiť spotrebu elektrickej energie o 30 až 35 %. Ohrev a sušenie vyžadujú veľké množstvo energie a vykonávaním týchto procesov v samostatnej jednotke predúpravy sa znižujú nároky na elektrickú energiu samotnej taviacej pece. Ďalší stupeň procesu často vedie k nižšej účinnosti, čo má za následok, že celková spotreba energie sa zvyšuje, ale samostatná jednotka predúpravy umožňuje použitie iných zdrojov energie, ako sú rôzne druhy plynu. To je užitočné najmä vtedy, keď elektrická energia nie je ľahko dostupná alebo je veľmi drahá, alebo keď sa získava z neobnoviteľných



zdrojov. Zlepšená kontrola surovín, ktorá je výsledkom zdieľania procesu medzi samostatnými jednotkami, môže znížiť energetické požiadavky pece a celkovú spotrebu energie. V priemyselnom meradle je v niektorých ferozliatinárskych závodoch vo svete inštalovaná rotačná pec pred EOP na predredukcii rudy. Mnoho EOP prevádzkovaných vo svete je otvoreného typu, kde procesný plyn, troska a zliatina obsahujú latentné teplo, ktoré by sa dalo rekuperovať a použiť inde. Okrem toho by bolo možné rekonštrukciou EOP previesť na uzavreté konštrukcie, ktoré môžu potenciálne znížiť straty energie a umožniť využitie redukčných zložiek (najmä CO a  $H_2$ ) v odpadovom plyne na predhrievanie alebo predredukcii alebo výrobu elektriny. V predchádzajúcich kapitolách bolo uvedené, že vodík je možné v rámci výroby mangánových ferozliatin (resp. kovového mangánu) využiť len na predredukcii Mn surovín a získanie predredukovaného produktu s vysokým obsahom MnO. Samotná redukcia MnO na Mn je pri využití molekulárneho vodíka z hľadiska termodynamických podmienok nemožná. Vo svete sa vyvíjajú technológie na redukciu Mn oxidov až po kovový mangán atomárnym vodíkom, ktorý sa dá získať a využiť v rámci redukcie v plazmových peciach, **Obr. 105** [140].



Obr. 105 Plazmová pec na výrobu kovového mangánu za pomoci vodíka [140]

## **Riziká, hrozby a negatíva využitia vodíka v metalurgii**

Hoci využitie vodíka v metalurgii predstavuje významný krok k udržateľnosti, tento prístup čelí viacerým rizikám a výzvam. Tieto faktory ovplyvňujú rýchlosť a efektivitu implementácie vodíkových technológií v priemysle.

### **Vysoké náklady na výrobu a infraštruktúru**

Jedným z najväčších problémov je vysoká cena výroby zeleného vodíka. Výroba prostredníctvom elektrolýzy vody za použitia obnoviteľných zdrojov energie je finančne náročná a vyžaduje masívne investície do obnoviteľnej energie a infraštruktúry. Okrem toho je potrebné vybudovať nové zariadenia na skladovanie a distribúciu vodíka, čo predstavuje ďalšie náklady.

V ekonomickej rovine je nevyhnutné si uvedomiť, že náklady na implementáciu vodíka sú vysoké. Ale ak sa pozrieme na dlhodobé prínosy, ako sú nižšie emisie a potenciálne daňové úľavy, je možné predikovať, že tieto investície budú oprávnené. Vodík môže vytvoriť nový ekosystém, kde sa technológia a príroda nevyklučujú, ale vzájomne dopĺňajú.

### **Technické výzvy pri adaptácii technológií**

Prechod na využitie vodíka vo vysokých peciach si vyžaduje úpravu existujúcich zariadení. Vodík má odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti ako koks či zemný plyn, čo znamená, že procesy musia byť optimalizované na nové podmienky. Napríklad, vysoké reaktívne vlastnosti vodíka môžu viesť k riziku vedľajších reakcií a degradácie zariadení.

### **Bezpečnostné riziká**

Vodík je vysoko výbušný plyn, čo si vyžaduje prísne bezpečnostné opatrenia pri jeho skladovaní, transporte a manipulácii. Malé netesnosti v zariadeniach môžu viesť k vážnym bezpečnostným incidentom, a preto je potrebné zabezpečiť špičkovú úroveň technologickej kontroly.

### **Environmentálne kompromisy**

Aj keď vodík samotný neprodukuje emisie CO<sub>2</sub> pri použití, jeho výroba závisí od zdrojov energie. Ak sa na výrobu využíva energia z fosílnych palív, ekologické prínosy sa výrazne znižujú. Preto je dôležité zabezpečiť, aby bol zelený vodík vyrábaný výhradne za pomoci obnoviteľných zdrojov.

### **Obmedzená dostupnosť zdrojov**

Výroba zeleného vodíka vo veľkom meradle si vyžaduje značné množstvo elektrickej energie a vody, čo môže byť problém v regiónoch s obmedzenými zdrojmi. Tieto faktory môžu obmedziť rozsah implementácie vodíkových technológií a zvýšiť regionálne rozdiely.

## 16. Ekológia a bezpečnosť vodíkových technológií

Vodík ako alternatívny zdroj energie v metalurgii prináša významné ekonomické, ekologické a technologické výzvy a prínosy. Z ekonomického hľadiska predstavuje výroba vodíka finančne náročný proces, najmä ak sa vyrába ekologickými metódami, ako je elektrolyza vody pomocou obnoviteľných zdrojov energie. Počiatočné investície do technológií a infraštruktúry, ako sú vysokotlakové nádrže a systémy na skladovanie a prepravu vodíka, zvyšujú celkové náklady. Na druhej strane však rastúce ceny uhlíkových kreditov a podpora udržateľných technológií zvyšujú ekonomickú atraktivitu jeho využitia.

Z ekologického hľadiska má vodík výrazné výhody. Spaľovanie vodíka nevytvára emisie CO<sub>2</sub> ani iné škodlivé látky, čím prispieva k dekarbonizácii priemyslu. Použitie tzv. zeleného vodíka, ktorý je vyrábaný z obnoviteľných zdrojov energie, navyše podporuje prechod na uhlíkovo neutrálnu ekonomiku. Ekologické prínosy však závisia od dostupnosti obnoviteľných zdrojov a efektívnosti výrobných procesov.

Z technologického hľadiska si implementácia vodíka vyžaduje rozsiahle modernizácie existujúcich metalurgických zariadení. Skladovanie a transport vodíka predstavujú výzvu kvôli jeho nízkej hustote a vysokým nárokom na bezpečnosť. Tieto faktory zdôrazňujú potrebu ďalšieho výskumu a technologických inovácií.

Vodík ako alternatívny zdroj energie v metalurgii prináša významné výhody, no jeho využitie je spojené s viacerými rizikami a výzvami, najmä pri jeho implementácii v metalurgických zariadeniach. Vodík je vysoko horľavý plyn, ktorý horí už pri nízkej koncentrácii v ovzduší a zapaľuje sa pri nízkej energii iskry. Táto vlastnosť zvyšuje riziko požiarov a explózií v prostredí pecí, kde sú prítomné vysoké teploty a elektrické zariadenia. Okrem toho je vodík vysoko difúzny, čo znamená, že môže prenikať cez materiály a spôsobiť úniky, ktoré je ťažké detekovať, najmä v priemyselných podmienkach. Tieto riziká vyžadujú zavedenie prísnych bezpečnostných opatrení a špecializovaných technológií. Vodík je netoxický ale má tendenciu vytesňovať kyslík zo vzduchu a preto môže pôsobiť ako dusivo. Pri obsahu kyslíka pod 19.5% dochádza k zníženej bdelosti, svalovej koordinácii, únave, strate vedomia až do stavu kómy a smrti. Pri poklese kyslíka pod 12% môže dôjsť k okamžitej strate vedomia bez varovných signálov. Pri zvýšených únikoch H<sub>2</sub> v malých priestoroch je pomerne vysoké riziko udusenía, zatiaľčo v neuzavretých priestoroch je to zanedbateľné. Pri vdychnutí vodíka sa môže v tele vytvoriť horľavá zmes.

Ekonomické a technologické výzvy sú ďalšie kľúčové faktory, ktoré obmedzujú zavedenie vodíka v metalurgických technológiach. Prechod z koksu na vodík si vyžaduje rozsiahle úpravy infraštruktúry vrátane skladovania vodíka pod vysokým tlakom a úprav samotnej vysokej pece, keďže vodík má nižšiu energetickú hustotu ako koks. Tento rozdiel spôsobuje, že je potrebné upraviť tepelný manažment pece, aby sa zachovala dostatočná teplota pre tavenie železa. Navyše, vysoké počiatočné náklady na infraštruktúru a zabezpečenie stabilných dodávok zeleného vodíka môžu byť pre

priemysel ekonomicky neúnosné, najmä v regiónoch s obmedzeným prístupom k obnoviteľným zdrojom energie.

Hoci vodík eliminuje emisie CO<sub>2</sub> spojené s použitím uhlíka, jeho využitie v metalurgických technológiach môže spôsobiť ďalšie environmentálne problémy. Elektrolýza vody, potrebná na výrobu zeleného vodíka, si vyžaduje veľké množstvo elektrickej energie a čistej vody, čo môže byť problematické v oblastiach s obmedzenými vodnými zdrojmi. Zároveň je potrebné prispôsobiť prevádzkové parametre zariadení, čo môže viesť k zníženiu efektívnosti a zvýšeniu prevádzkových nákladov. Spolu s nedostatkom štandardizovaných pravidiel pre implementáciu a bezpečné používanie vodíka to predstavuje výrazné prekážky, ktoré je potrebné prekonať na ceste k širšiemu využitiu vodíka v metalurgickom priemysle.

## 17. Perspektívy vo využití vodíka, budúcnosť vodíkovej ekonomiky a vodíkovej metalurgie

Budúcnosť vodíka v metalurgii závisí od pokračujúceho výskumu, technologických inovácií a politickej podpory. Hoci jeho implementácia nie je jednoduchá, jej prínosy ďaleko presahujú počiatočné výzvy. Vodík by mohol otvoriť cestu k novej ére priemyslu, ktorý je nielen udržateľnejší, ale aj ekonomicky konkurencieschopnejší a technologicky pokročilejší.

Aké budú palivá budúcnosti? A ktoré z nich sa budú môcť využívať v metalurgii? Budú na báze uhlíka alebo vodíka? Budú ekologickejšie ako dnes? Budú bezpečné? To sú otázky, ktoré si kladú aj autori tejto publikácie a skúsenosti, ktoré získali pri riešení projektu s využitím vodíka pri redukcii Fe a Mn rúd vedú k presvedčeniu, že minimálne blízka budúcnosť bude v znamení využívania vyššieho podielu obnoviteľných zdrojov. Experti dávajú najčastejšie šancu vodíku. Vodík ako palivo budúcnosti má šancu zvýšiť konkurenciu medzi dodávateľmi palív a znížiť energetickú závislosť vyspelých krajín od dovozu ropy. Dá sa vyrobiť z obnoviteľných zdrojov – z biomasy, vodnej, veternej a slnečnej energie – a aj z jadra.

V budúcnosti dôjde k veľkým zmenám v spôsobe nášho života, práce a cestovania. Vďaka údajom, automatizácii a softvéru však bude spôsob našej interakcie s planétou rozumnejší a efektívnejší. Ukazuje sa, že súčasná kapacita fosílnych palív nebude perspektívne stačiť. Odhadovanú spotrebu v budúcnosti pravdepodobne ani nebude možné pokryť obnoviteľnými zdrojmi energie. Z požiadaviek na množstvo, vlastnosti, cenu a nároky na jednotlivé zdroje energie vyplýva, že obnoviteľné zdroje nedokážu poskytnúť potrebné množstvo energie. Potrebujeme robustný zdroj, dostupný nepretržite s plným výkonom. Podľa autorov túto požiadavku spĺňa jadrová energia, ktorá bude nevyhnutnou súčasťou riešenia bezuhlíkovej budúcnosti. K tomu je potrebné úspešne zavrieť vývoj moderných a bezpečných jadrových technológií a venovať pozornosť spoločenským otázkam využitia jadrovej energie. Jadrová fúzia je proces, pri ktorom sa spravidla dve ľahké atómové jadrá spájajú do jedného ťažšieho, pričom sa uvoľňuje obrovské množstvo energie. Túto energiu tvorí horúci plyn pozostávajúci z kladných iónov a voľne sa pohybujúcich elektrónov s jedinečnými vlastnosťami, ktoré sa odlišujú od vlastností pevných látok, kvapalín alebo plynov. Na zemi v priemyselnom meradle, by mohla poskytnúť prakticky neobmedzenú čistú, bezpečnú a cenovo dostupnú energiu na uspokojenie svetového dopytu. Fúzia by mohla generovať štyrikrát viac energie na kilogram paliva ako štiepenie (používané v jadrových elektrárnach) a takmer štyri milióny krát viac energie ako spaľovanie ropy alebo uhlia. Výroba energie prostredníctvom jadrovej fúzie sa zatiaľ javí ako jedno z najperspektívnejších riešení pri znižovaní našej závislosti od fosílnych palív, keďže fúzne reaktory nevytvárajú žiadne emisie oxidu uhličitého. Väčšina konceptov fúzných reaktorov (dnes vo vývoji) bude využívať zmes deutéria a trícia – atómov vodíka, ktoré obsahujú ďalšie neutróny. Teoreticky len s niekoľkými gramami týchto reaktantov je možné vyrobiť terajoule (TJ) energie, čo je približne energia, ktorú človek vo vyspelej krajine potrebuje na šesťdesiat

rokov. Podmienky, ktoré sú veľmi blízke tým, ktoré sa vyžadujú vo fúznom reaktore, sa teraz bežne dosahujú v experimentoch, avšak stále je potrebné zlepšovať vlastnosti zadržiavania a stability plazmy na udržanie reakcie a produkciu energie trvalým spôsobom.

Budúcnosť vodíkovej metalurgie vyzerá sľubne, pokiaľ ide o znižovanie emisií uhlíka v oceliarskom priemysle, s potenciálom výraznejšie nahradiť tradičnú výrobu železa vo vysokých peciach do roku 2050. Vodík môže slúžiť ako čistý zdroj energie a redukčné činidlo, čo pomáha pri dekarbonizácii v rôznych sektoroch vrátane diaľkovej dopravy, chemikálií a železa a ocele.

Pre masové využitie vodíka v metalurgii je kľúčové nájsť rovnováhu medzi nákladmi, dostupnosťou a ekologickými prínosmi. Dlhodobým riešením by mohlo byť prepojenie výroby vodíka s rozvojom obnoviteľných zdrojov energie, čím by sa znížila jeho cena a zvýšila udržateľnosť.

Z pohľadu moderného priemyslu je jasné, že vodík prináša niečo viac ako len technickú alternatívu. Predstavuje zmenu v myslení a prístupe k výrobe. Jeho zavedenie však nie je jednoduché – vyžaduje infraštruktúru, investície a politickú podporu. Napriek tomu je zrejmé, že tento krok je nevyhnutný a môže otvoriť dvere k ekologickejším a efektívnejším technológiám.

Využívanie vodíka je jednou z možností, ako prispieť zásadným spôsobom k zmene energetického hospodárstva SR z dôvodov, že vodík:

- je možné vyrábať elektrolýzou vody a následne ho dlhodobo uskladniť,
- je univerzálny nosič energie,
- poskytuje možnosti pre dekarbonizáciu v rôznych oblastiach a obzvlášť v tých, v ktorých je použitie iných uhlíkovo neutrálnych technológií nerealizovateľné alebo ekonomicky neefektívne,
- je možné efektívne využiť ako základnú surovinu v chemickom a petrochemickom priemysle, pri výrobe ocele ako čiastočnú, alebo úplnú náhradu za tuhé fosílné palivá a koks vyrábaný z čierneho uhlia, ako aj pri výrobe cementu,
- môže byť použitý ako palivo pre pohon dopravných prostriedkov prostredníctvom palivových článkov, alebo po ďalšom spracovaní s CO<sub>2</sub> z neho vyrobiť syntetické palivo,
- využíva sa ako nosič energie vo výrobe tepla.

Aby využívanie vodíka reálne prispelo k dekarbonizácii priemyselných procesov a nahradilo fosílné palivá v doprave a energetike, musia byť všetky oblasti jeho efektívneho využívania riešené s minimálnymi alebo nulovými emisiami CO<sub>2</sub>. Ide o procesy výroby vodíka, jeho prepravu, skladovanie a využívanie v koncových technológiách a výrobkoch. Pre dosiahnutie konečného cieľa dekarbonizácie predpokladá SR vo svojich priemyselných odvetviach a vo verejnom živote využívať vodík ako nosič energie všade tam, kde priame využitie elektriny nie je možné alebo je



nákladovo neefektívne. Technológia výroby vodíka preto musí vychádzať prevažne z využitia obnoviteľných a v prechodnom období aj nízkouhlíkových zdrojov energie.

V Európe existuje mnoho projektov zameraných na to, aby demonštrovaly, aké existujú možnosti výroby a aplikácie vodíka. Zaujímavé na týchto projektoch je to, že dokazujú, že hospodárstvo založené na vodíku vyrobenom pomocou obnoviteľných zdrojov energie je uskutočniteľné a preto budúcnosť hospodárstva vodíka sa stáva hlavne otázkou ekonomie. Mnohé aplikácie už fungujú a postupne sa vyvíjajú. Očakáva sa, že voda a biomasa budú v budúcnosti hlavnými zdrojmi vodíka, pričom potrebné zdroje tepla na extrakciu vodíka sa budú získavať zo zdrojov energie bez emisií CO<sub>2</sub>. Pokiaľ ide o výrobu vodíka v akomkoľvek objeme a množstve, jadrová energia tu môže hrať zásadnú úlohu. Na základe predikcií (svetové odborné vodíkové aliancie a platformy) vyplýva, že pri použití jadrovej energie bude výroba vodíka v budúcnosti lacnejšia a dostupnejšia. Aj keď nukleárna energia sa využíva už desaťročia, neustále sa vyvíjajú novšie a bezpečnejšie jadrové reaktory. Aktuálne sa vo svete vyvíjajú reaktory Generácie IV, kam spadá aj tóriový reaktor. V tomto prípade by kvapalné tórium nahradilo stuhnutý urán, ktorý sa používa v súčasných elektrárnach. Takáto revolučná zmena by znamenala, že roztavenie reaktorov by bolo prakticky nemožné. Tieto druhy reaktorov majú dve hlavné bezpečnostné výhody. Ich skvapalnené palivo je pod oveľa menším tlakom ako palivo tuhé. To obrovským spôsobom znižuje pravdepodobnosť nehody, ako napríklad vodíkovej explózie. V prípade výpadku energie sa zamrznutá soľ v reaktore roztopí a skvapalnené palivo sa odvedie do nádrží, kde stuhne a reakcia štiepenia sa zastaví. Tórium poskytuje, okrem bezpečnosti, aj ďalšie strategické výhody. Potreba obrovských chladiarenských veží sa razantne zníži – tóriové elektrárne by teda boli oveľa menšie čo do veľkosti, ale aj výrobné kapacity. Na základe tejto predikcie je možné uvažovať do budúcnosti aj s výstavbou menších lokálnych nukleárnych jednotiek. Výroba vodíka pomocou nukleárnej energie je vo svete najviac rozšírená v štátoch, ktoré majú silný nukleárny program – Japonsko, Francúzsko, Nemecko, Čína, USA, Južná Kórea a India. Tieto štáty využívajú uránové reaktory Generácie III nielen na výrobu tepla a elektrickej energie, ale aj na výrobu vodíka [18].

Perspektívne technológie na výrobu vodíka sú pomocou procesu S-I „Sulphur-iodine“ (Japonsko, Francúzsko, Južná Kórea), cyklu HyS „Hybrid sulphur“ (USA, Čína) alebo elektrolýzy pary pri vysokej teplote MHR-HTSE (Japonsko, Južná Kórea). Aktuálne sa vyvíjajú aj termochemické cykly na báze Cu-Cl „Copper-chlorine hybrid“ (Nemecko, USA), Fe-Cl „Iron-chlorine“ (India, Čína) a reformácia metánu pomocou vodnej pary HTGR (Francúzsko, Nemecko). Na všetky tieto procesy sa môže použiť nukleárny reaktor a sú efektívne aj pre menšie výrobné kapacity. Väčšina týchto procesov využíva na výrobu vodíka horúce plynné hélium z jadrového reaktora. V Japonsku (proces HTTR) bola vyvinutá nová koncepcia reformátora pary vyhrievanej plynným héliom z jadrového reaktora tak, aby sa dosiahla vysoká výkonnosť výroby vodíka a konkurencieschopnosť s výrobou vodíka pomocou fosilných palív. Systém HTTR bol navrhnutý tak, aby poskytoval cca 4 200 Nm<sup>3</sup>/h výroby vodíka použitím katalyzátora na báze Ni, pri použití tepelnej energie 10 MW. Okrem HTGR ako zdroja tepla v jadrovom procese sa môže použiť aj splyňovač na drevo (SGW) vyhrievaný primárnym chladiacim héliom a tiež prijímajúci paru z predhrievača pary (STS). Jadrová

energia vo forme elektriny vyrobenej zo súčasných a evolučných vodou chladených reaktorov sa môže priamo použiť na elektrolýzu vody. Výskum sa sústreďuje na vývoj a optimalizáciu planárnych a tubulárnych elektrolytických článkov, návrh zásobníkov, výber vhodných materiálov a efektívne spojenie zdroja tepla a elektriny. V Japonsku, Číne a Francúzsku sa vyvíjajú najnovšie tóriové nukleárne reaktory [18]:

- Gas cooled fast reactor (GFR) system;
- Lead cooled fast reactor (LFR) system;
- Molten salt cooled reactor (MSR) system;
- Sodium cooled fast reactor (SFR);
- Supercritical water cooled reactor (SCWR) system;
- Very high temperature reactor (VHTR).

Na základe existujúcich konkrétnych technológií výroby vodíka pomocou nukleárnej energie je možné konštatovať, že táto oblasť bude perspektívna aj nasledujúce desaťročia a mohla by priniesť aj na Slovensku impulz v podobe výskumu a vývoja nukleárnych reaktorov pre výrobu vodíka, pomocou ktorých by bolo možné aj na lokálnej úrovni nielen vyrobiť elektrickú a tepelnú energiu pomocou vodíka, ale ju aj uskladniť v batériových článkoch.

Na Slovensku nie je do budúca vylúčená technológia výroby vodíka pomocou nových typov nukleárnych reaktorov, ktoré budú pracovať v menších výrobných jednotkách na báze novej technológie použitia jadrového paliva. Perspektívnym sa v tomto ukazuje technológia pomocou procesu HTTR (Japonsko), ktorá je aj priemyselne vyskúšaná a aplikovaná na menšie výrobné kapacity (cca 3 - 4 000 Nm<sup>3</sup>/h). Navyše výroba vodíka by bola kombinovaná aj s výrobou tepla a mohla by byť vhodným riešením pre menšie obytné jednotky v rámci mestských aglomerácií (kogeneračné jednotky). Je možné do budúca predikovať lacnejšiu formu vyrobenej elektrickej energie pomocou týchto tóriových reaktorov. Ďalšie výhody možno očakávať, ak sa integruje elektrolýza a termochemická výroba vodíka, pretože majú jedinečné výhody výroby mimo energetickej špičky pomocou tradičných spôsobov výroby elektrickej energie. Termochemická výroba (napr. pomocou procesu HyS „Hybrid sulphur“) by bola konkurencieschopná v blízkosti väčších miest, kde by bola konkurencieschopnejšou s rastúcimi kapacitami. Decentralizovaná elektrolýza (napr. pomocou procesu MHR-HTSE) by mala nižšie náklady ďaleko od veľkých miest a mohla by využívať výhody v oblastiach nižších cien elektrickej energie, ako aj dodávok elektriny z obnoviteľných zdrojov.

## 18. Záver

Vodík má potenciál stať sa kľúčovým prvkom pri transformácii metalurgického priemyslu na ekologickjší model. Jeho perspektívy zahŕňajú nielen náhradu fosílnych palív, ale aj možnosť integrácie s inými inovatívnymi technológiami, ako sú syntetické palivá alebo pokročilé systémy na zachyt a využitie CO<sub>2</sub>. Výskum by sa mal zamerať na zníženie nákladov výroby vodíka, zvýšenie efektivity jeho skladovania a vývoj nových technológií na jeho prepravu. Dôležitou súčasťou je aj spolupráca medzi výskumnými inštitúciami, priemyslom a vládnyimi organizáciami na vytvorení legislatívneho rámca podporujúceho implementáciu vodíkových technológií.

Využitie vodíka ako alternatívneho paliva v metalurgii predstavuje zásadný krok smerom k dekarbonizácii priemyslu. Vodík, vyrobený prostredníctvom elektrolýzy s využitím obnoviteľnej energie, ponúka ekologické riešenie na nahradenie tradičných fosílnych palív, ako sú koks a zemný plyn, čím výrazne znižuje emisie CO<sub>2</sub> v metalurgických procesoch. Tento prístup, ktorý je najmä relevantný v procese priamej redukcie železnej rudy, nielenže eliminuje škodlivé emisie, ale zároveň podporuje udržateľnosť a znižuje závislosť na fosílnych palivách.

Avšak implementácia vodíka v metalurgii čelí niekoľkým výzvam, ako sú vysoké náklady na jeho výrobu, potreba prispôsobenia existujúcich technológií a logistické problémy s jeho skladovaním a distribúciou. Pre úspešné zavedenie tejto technológie bude potrebné investovať do infraštruktúry a výskumu, ktorý umožní zlepšiť efektívnosť výroby vodíka a jeho využitie v metalurgii.

Napriek týmto prekážkam predstavuje vodík veľký potenciál pre modernizáciu metalurgických procesov, pričom jeho využitie v kombinácii s obnoviteľnými zdrojmi energie môže pomôcť splniť klimatické ciele a dosiahnuť udržateľnosť v priemysle. Pilotné projekty a príklady implementácie, ako je napríklad využitie vodíka v pilotných závodoch (napr. Hybrid vo Švédsku), ukazujú, že tento trend je už v praxi realizovateľný a môže mať zásadný význam pre ekologickú transformáciu hutníckeho sektora.

Aj táto publikácia má ambíciu prispieť k rozšíreniu poznatkov o využití vodíka v metalurgii. I keď je možné aj pre metalurgický priemysel produkovať časť energie a chemického (redukčného) činidla na báze vodíka, je veľmi dôležité zodpovedné a komplexné posúdenie hlavných výhod a nevýhod tohto alternatívneho zdroja energie.

## Použitá literatúra

1. <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures/>
2. LEGEMZA, Jaroslav; FRÖHLICHOVÁ, Mária a FINDORÁK, Róbert. *Tradičné a alternatívne palivá v metalurgii*. Vydanie prvé. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2015. ISBN 978-80-553-2154-7
3. Pustějovská, P.; Bilík, J.; Jursová, S.; Kardas, E.; Konstanciak, A. Prediction of the Consumption of Raw Materials and Fuels for the Blast Furnace. *Processes* 2023, 11, 79. <https://doi.org/10.3390/pr11010079>
4. Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC): Referenční dokument k aplikování nejlepších dostupných technik (BAT). Dostupné z internetu <http://www.ippc.cz>
5. Pustějovská, P.; Sikora, M.; Jursová, S.; Pustějovská, K.; Kardas, E. Coke Substitution with Anthracite in Sintering Production. *Processes* 2024, 12, 440. <https://doi.org/10.3390/pr12030440>
6. New blast furnace process, [rtd-steel-coal@ec.europa.eu](mailto:rtd-steel-coal@ec.europa.eu)
7. <https://www.primetals.com/>
8. <https://euratex.eu/statistics/>
9. MARTINA DŽUPKOVÁ, MÁRIA FROHLICHOVÁ, JAROSLAV LEGEMZA, RÓBERT FINDORÁK, Uhlie, koks a biomasa: Tradične a ekologicky. Košice 2020: Technická univerzita v Košiciach
10. H. Ritchie and M. Roser, "Greenhouse Gas Emissions by Sector," Our World in Data, 2020. [Online]. Dostupné na: <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>
11. I. R. Souza Filho et al., "Green steel at its crossroads: hybrid hydrogen-based reduction of iron ores," arXiv preprint, 2022. [Online]
12. S. J. Davis, K. Caldeira, and H. D. Matthews, "Future CO<sub>2</sub> emissions and climate change from existing energy infrastructure," *Science*, vol. 329, no. 5997, pp. 1330–1333, 2010
13. Hydrogen Deuterium Tritium Nuclei Schmatic-de.svg. (2024, September 21). Wikimedia Commons. Retrieved June 11, 2025, [https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Hydrogen\\_Deuterium\\_Tritium\\_Nuclei\\_Schmatic-de.svg&oldid=927243403](https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Hydrogen_Deuterium_Tritium_Nuclei_Schmatic-de.svg&oldid=927243403)
14. LINSTROM, P. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69. NIST Office of Data and Informatics, 2021 [online]
15. <https://nvas.sk/hello-world-2/>
16. ORLÍKOVÁ, K., ŠTROCH, P. 1999. *Chémia procesů hoření*. Ostrava: SPBI Spektrum, 1999. 85 s. ISBN: 80-86111-39-3
17. <https://hinicio.com/category/2016/>
18. HALAMA, Maroš - ZELENÁK, Vladimír - BRESTOVIČ, Tomáš - HEGEDUŠ, Peter - LEGEMZA, Jaroslav - ORIŇAK, Andrej - SAKSL, Karel - ORSÁGOVÁ KRÁLOVÁ, Zuzana - BARANOVÁ, Gabriela - KOPERDÁK, Sergej: *Hydrogen+ Strategy for Košice Region* / - 1. vyd. - Košice : Technická univerzita v Košiciach - 2020. - 72 s.. - ISBN 978-80-553-3520-9

19. Valentína Kafková, Denis Karas, Veronika Cyprichová: VODÍK, ENVIRAL, a. s., 202, ISBN 978-80-973973-0-2
20. Legemza, Jaroslav - Fröhlichová, Mária - Findorák, Róbert: Biomass and Carbon Fuels in Metallurgy / - 1. vyd. - London : Taylor & Francis Group - 2020. - 292 s. [print, online]. - ISBN 978-0-367-22242-0
21. ENERGIRON Technology General Overview, The New Generation Of Direct Reduction Technology And Steelmaking Integration, August, 2012
22. Wang, R.R.; Zhao, Y.Q.; Babich, A.; Senk, D.; Fan, X.Y. Hydrogen Direct Reduction (H-DR) in Steel Industry—An Overview of Challenges and Opportunities. *J Clean Prod* 2021, 329, doi:10.1016/j.jclepro.2021.129797
23. Zhang, X.; Jiao, K.; Zhang, J.; Guo, Z. A Review on Low Carbon Emissions Projects of Steel Industry in the World. *J Clean Prod* 2021, 306, 127259, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2021.127259
24. Pei, M.; Petäjäniemi, M.; Regnell, A.; Wijk, O. Toward a Fossil Free Future with HYBRIT: Development of Iron and Steelmaking Technology in Sweden and Finland. *Metals* 2020, Vol. 10, Page 972 2020, 10, 972, doi:10.3390/MET10070972
25. The Adoption of Hydrogen Metallurgy in the Climate-Neutral Production of Steel | HELIOS | Project | Fact Sheet | HORIZON | CORDIS | European Commission Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/101120068> (accessed on 25 November 2023)
26. Green H2 and Circular Bio-Coal from Biowaste for Cost-Competitive Sustainable Steel | H2STEEL | Project | Fact Sheet | HORIZON | CORDIS | European Commission Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/101070741> (accessed on 25 November 2023)
27. Hydrogen Technologies for Decarbonization of Industrial Heating Processes | HyInHeat | Project | Fact Sheet | HORIZON | CORDIS | European Commission Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/101091456> (accessed on 25 November 2023)
28. Hybrid Hydrogen-Based Reduction of Iron Ores | Max-Planck-Institut Für Eisenforschung GmbH Available online: [https://www.mpie.de/4728546/hybrid\\_hydrogen-based\\_reduction](https://www.mpie.de/4728546/hybrid_hydrogen-based_reduction) (accessed on 25 November 2023)
29. Hydrogen Plasma-Based Reduction of Iron Ores | Max-Planck-Institut Für Eisenforschung GmbH Available online: [https://www.mpie.de/4727993/hydrogen\\_plasma-based\\_reduction](https://www.mpie.de/4727993/hydrogen_plasma-based_reduction) (accessed on 25 November 2023)
30. Hydrogen As the Reducing Agent in the REcovery of Metals and Minerals from Metallurgical Waste | HARARE | Project | Fact Sheet | H2020 | CORDIS | European Commission Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/958307> (accessed on 28 January 2024)
31. DECARBONISING STEEL PRODUCTION IN CHINA: H2-DRI-EAF TECHNOLOGY. 2024. Available online: [https://transitionasia.org/wp-content/uploads/2024/02/TA\\_DecarbonisingSteelProductionInChina\\_Feb2024N.pdf](https://transitionasia.org/wp-content/uploads/2024/02/TA_DecarbonisingSteelProductionInChina_Feb2024N.pdf)
32. Vogl, V., Åhman M. and Nilsson, L.J. (2018). Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking. *Journal of Cleaner Production*
33. Brozova, S., Jursova, S., Pustejovska, P., Bilik, J. (2017). 'Kinetics of reduction and oxidation reactions during pyrometallurgical metal extraction', *Scientia Iranica*, 24(4), pp. 2009-2018. doi: 10.24200/sci.2017.4290
34. <https://factsage.com/>

35. HSC Chemistry 9, Version 9; Thermodynamic Software for Process Simulation; Outokumpu Research Oy: Pori, Finland, 2018.
36. Rosner, F.; Papadias, D.; Brooks, K.; Yoro, K.; Ahluwalia, R.; Autrey, T.; Breunig, H. Green Steel: Design and Cost Analysis of Hydrogen-Based Direct Iron Reduction. *Energy Environ Sci* 2023, 16, 4121–4134, doi:10.1039/D3EE01077E
37. Wesseling, J.H.; Lechtenböhmer, S.; Åhman, M.; Nilsson, L.J.; Worrell, E.; Coenen, L. The Transition of Energy Intensive Processing Industries towards Deep Decarbonization: Characteristics and Implications for Future Research. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2017, 79, 1303–1313, doi:10.1016/J.RSER.2017.05.156
38. Bararzadeh Ledari, M.; Khajepour, H.; Akbarnavasi, H.; Edalati, S. Greening Steel Industry by Hydrogen: Lessons Learned for the Developing World. *Int J Hydrogen Energy* 2023, 48, 36623–36649, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.06.058
39. Shahabuddin, M.; Brooks, G.; Rhamdhani, M.A. Decarbonisation and Hydrogen Integration of Steel Industries: Recent Development, Challenges and Technoeconomic Analysis. *J Clean Prod* 2023, 395, 136391, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2023.136391
40. MOUSA, El-Sayed A., et al. Volume changes of iron oxide compacts under isothermal reduction conditions. *steel research international*, 2007, 78.8: 579-587
41. OH, Jeongseog; NOH, Dongsoon. The reduction kinetics of hematite particles in H<sub>2</sub> and CO atmospheres. *Fuel*, 2017, 196: 144-153
42. QU, Yingxia, et al. Microstructural characterization and gas-solid reduction kinetics of iron ore fines at high temperature. *Powder Technology*, 2019, 355: 26-36
43. DE VILLIERS, P. R.; HERBSTEIN, F. H. Distinction between two members of the braunite group. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 1967, 52.1-2: 20-30
44. BARNER, Herbert E.; MANTELL, C. L. Kinetics of hydrogen reduction of manganese dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1968, 7.2: 285-294
45. DE BRUIJN, T. J. W., et al. Modelling of the reduction of manganese oxides with hydrogen. *Chemical Engineering Science*, 1980, 35.7: 1591-1599
46. AKDOGAN, G.; ERIC, R. H. Solid state carbothermic reduction of manganese ores. *International Journal of Materials and Product Technology*, 1993, 8.1: 29-42
47. OLSEN, Sverre E., et al. Production of manganese ferroalloys. Tapir academic press, 2007
48. VISSER, M., et al. PROPERTIES OF NCHWANINGAND GLORIA ORE IN THE PRODUCTION OF Mn FERRO-ALLOYS. In: *Proceedings of the 13th International Ferro-Alloys Congress*, Almaty, Kazakhstan. 2013. p. 9-13
49. Wang, R.R.; Zhao, Y.Q.; Babich, A.; Senk, D.; Fan, X.Y. Hydrogen Direct Reduction (H-DR) in Steel Industry—An Overview of Challenges and Opportunities. *J Clean Prod* 2021, 329, doi:10.1016/j.jclepro.2021.129797
50. Okolie, J.A.; Patra, B.R.; Mukherjee, A.; Nanda, S.; Dalai, A.K.; Kozinski, J.A. Futuristic Applications of Hydrogen in Energy, Biorefining, Aerospace, Pharmaceuticals and Metallurgy. *Int J Hydrogen Energy* 2021, 46, 8885–8905, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.014



51. Hasanbeigi, A.; Arens, M.; Cardenas, J.C.R.; Price, L.; Triolo, R. Comparison of Carbon Dioxide Emissions Intensity of Steel Production in China, Germany, Mexico, and the United States. *Resour Conserv Recycl* **2016**, *113*, 127–139, doi:10.1016/J.RESCONREC.2016.06.008
52. Miškovičová, Z.; Legemza, J.; Demeter, P.; Buľko, B.; Hubatka, S.; Hrubovčáková, M.; Futáš, P.; Findorák, R. An Overview Analysis of Current Research Status in Iron Oxides Reduction by Hydrogen. *Metals* **2024**, *Vol. 14*, Page 589 **2024**, *14*, 589, doi:10.3390/MET14050589
53. Oh, J.; Noh, D. The Reduction Kinetics of Hematite Particles in H<sub>2</sub> and CO Atmospheres. *Fuel* **2017**, *196*, 144–153, doi:10.1016/J.FUEL.2016.10.125
54. Hessling, O.; Tottie, M.; Sichen, D. Experimental Study on Hydrogen Reduction of Industrial Fines in Fluidized Bed. *Ironmaking and Steelmaking* **2021**, *48*, 936–943, doi:10.1080/03019233.2020.1848232
55. Bai, M.; Long, H.; Li, L.; Liu, D.; Ren, S.B.; Zhao, C.F.; Cheng, J. Kinetics of Iron Ore Pellets Reduced by H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> under Non-Isothermal Condition. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 15586–15592, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2018.06.116
56. Emmanuel Nyankson; Leiv Kolbeinsen Kinetics of Direct Iron Ore Reduction with CO-H<sub>2</sub> Gas Mixtures. *International Journal of Engineering Research and* **2015**, *V4*, doi:10.17577/IJERTV4IS040955
57. Chen, Z.; Dang, J.; Hu, X.; Yan, H. Reduction Kinetics of Hematite Powder in Hydrogen Atmosphere at Moderate Temperatures. *Metals* **2018**, *Vol. 8*, Page 751 **2018**, *8*, 751, doi:10.3390/MET8100751
58. Bai, M.H.; Long, H.; Ren, S.B.; Liu, D.; Zhao, C.F. Reduction Behavior and Kinetics of Iron Ore Pellets under H<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> Atmosphere. *ISIJ International* **2018**, *58*, 1034–1041, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2017-739
59. Spreitzer, D.; Schenk, J. Iron Ore Reduction by Hydrogen Using a Laboratory Scale Fluidized Bed Reactor: Kinetic Investigation-Experimental Setup and Method for Determination. *Metallurgical and Materials Transactions B* **50**, doi:10.1007/s11663-019-01650-9
60. Wang, D.; Sichen, D. Effect of Density on the Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets by H<sub>2</sub>-CO Mixtures
61. Zhang, J.; Li, Y.; Liu, Z.; Wang, T.; Wang, Y.; Li, K.; Wang, G.; Xu, T.; Zhang, Y. Isothermal Kinetic Analysis on Reduction of Solid/Liquid Wustite by Hydrogen. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 1830–1838, doi:10.1007/S12613-022-2518-0/METRICS
62. Du, W.; Yang, S.; Pan, F.; Shanguan, J.; Lu, J.; Liu, S.; Fan, H. Hydrogen Reduction of Hematite Ore Fines to Magnetite Ore Fines at Low Temperatures. *J Chem* **2017**, *2017*, doi:10.1155/2017/1919720
63. Wagner, D.; Devisme, O.; Patisson, F.; Ablitzer, D. A LABORATORY STUDY OF THE REDUCTION OF IRON OXIDES BY HYDROGEN. **6AD**, *2*, 111–120
64. Kuila, S.K.; Chatterjee, R.; Ghosh, D. Kinetics of Hydrogen Reduction of Magnetite Ore Fines. *Int J Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 9256–9266, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2016.04.075
65. Spreitzer, D.; Schenk, J. Fluidization Behavior and Reducibility of Iron Ore Fines during Hydrogen-Induced Fluidized Bed Reduction. *Particuology* **2020**, *52*, 36–46, doi:10.1016/J.PARTIC.2019.11.006

66. Qu, Y.; Xing, L.; Shao, L.; Luo, Y.; Zou, Z. Microstructural Characterization and Gas-Solid Reduction Kinetics of Iron Ore Fines at High Temperature. *Powder Technol* **2019**, *355*, 26–36, doi:10.1016/J.POWTEC.2019.06.048
67. Zhang, T.; Lei, C.; Zhu, Q. Reduction of Fine Iron Ore via a Two-Step Fluidized Bed Direct Reduction Process. *Powder Technol* **2014**, *254*, 1–11, doi:10.1016/J.POWTEC.2014.01.004
68. Ngoy, D.; Sukhomlinov, D.; Tangstad, M. Pre-Reduction Behaviour of Manganese Ores in H<sub>2</sub> and CO Containing Gases. *2325-2331* **2020**, *60*, 2325–2331, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2020-120
69. Perrone, A.; Cavaliere, P.; Sadeghi, B.; Dijon, L.; Laska, A. Optimization of Hydrogen Utilization and Process Efficiency in the Direct Reduction of Iron Oxide Pellets: A Comprehensive Analysis of Processing Parameters and Pellet Composition. *Steel Res Int* **2024**, 1–17, doi:10.1002/SRIN.202400565
70. Zhang, X.; Fan, Z.; Mi, A.; Cong, J.; Hu, Z.; Yang, J.; Wen, B. Characteristics of NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> Reducing Pellets. *Metals* **2024**, *Vol. 14*, Page 1314 **2024**, *14*, 1314, doi:10.3390/MET14121314
71. Mao, X.; Garg, P.; Hu, X.; Li, Y.; Nag, S.; Kundu, S.; Zhang, J. Kinetic Analysis of Iron Ore Powder Reaction with Hydrogen—Carbon Monoxide. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 1882–1890, doi:10.1007/S12613-022-2512-6/METRICS
72. Guo, D.; Hu, M.; Pu, C.; Xiao, B.; Hu, Z.; Liu, S.; Wang, X.; Zhu, X. Kinetics and Mechanisms of Direct Reduction of Iron Ore-Biomass Composite Pellets with Hydrogen Gas. *Int J Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4733–4740, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2015.02.065
73. Zuo, H. bin; Wang, C.; Dong, J. ji; Jiao, K. xin; Xu, R. sheng Reduction Kinetics of Iron Oxide Pellets with H<sub>2</sub> and CO Mixtures. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2015**, *22*, 688–696, doi:10.1007/S12613-015-1123-X/METRICS
74. Kim, W.H.; Lee, S.; Kim, S.M.; Min, D.J. The Retardation Kinetics of Magnetite Reduction Using H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Mixtures. *Int J Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4194–4200, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2013.01.147
75. Abu Tahari, M.N.; Salleh, F.; Tengku Saharuddin, T.S.; Samsuri, A.; Samidin, S.; Yarmo, M.A. Influence of Hydrogen and Carbon Monoxide on Reduction Behavior of Iron Oxide at High Temperature: Effect on Reduction Gas Concentrations. *Int J Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 24791–24805, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2020.06.250
76. Fogelström, J.B.; Martinsson, J.; Kojola, N. The Influence of Nitrogen on Hydrogen Reduction of Iron Ore Pellets. *Steel Res Int* **2024**, doi:10.1002/SRIN.202300655
77. Heidari, A.; Niknahad, N.; Iljana, M.; Fabritius, T. A Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen. *Materials* **2021**, *Vol. 14*, Page 7540 **2021**, *14*, 7540, doi:10.3390/MA14247540
78. Li, P.; Li, Y.; Yu, J.; Gao, P.; Han, Y. Kinetics and Microstructural Changes during Fluidized Reduction of Magnetite with Hydrogen at Low Temperatures. *Int J Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 31140–31151, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2022.07.032
79. Abdelrahim, A.; Iljana, M.; Omran, M.; Vuolio, T.; Bartusch, H.; Fabritius, T. Influence of H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Content on the Reduction of Acid Iron Ore Pellets in a CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> Reducing Atmosphere. *ISIJ International* **2020**, *60*, 2206–2217, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2019-734

80. Jozwiak, W.K.; Kaczmarek, E.; Maniecki, T.P.; Ignaczak, W.; Maniukiewicz, W. Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres. *Appl Catal A Gen* **2007**, *326*, 17–27, doi:10.1016/J.APCATA.2007.03.021
81. He, K.; Zheng, Z.; Chen, H.; Hao, W. Reduction Behaviors of Hematite to Metallic Iron by Hydrogen at Low Temperatures. *Minerals, Metals and Materials Series* **2021**, 111–122, doi:10.1007/978-3-030-65257-9\_11
82. Lyu, Q.; Qie, Y.; Liu, X.; Lan, C.; Li, J.; Liu, S. Effect of Hydrogen Addition on Reduction Behavior of Iron Oxides in Gas-Injection Blast Furnace. *Thermochim Acta* **2017**, *648*, 79–90, doi:10.1016/J.TCA.2016.12.009
83. He, J.; Li, K.; Zhang, J.; Conejo, A.N. Reduction Kinetics of Compact Hematite with Hydrogen from 600 to 1050 °C. *Metals* **2023**, *Vol. 13*, Page 464 **2023**, *13*, 464, doi:10.3390/MET13030464
84. Yi, L.; Huang, Z.; Peng, H.; Jiang, T. Action Rules of H<sub>2</sub> and CO in Gas-Based Direct Reduction of Iron Ore Pellets. *Journal of Central South University* **2012**, *19*, 2291–2296, doi:10.1007/S11771-012-1274-0
85. Kang, H.; Xu, Q.; Cao, Z.; Lu, X.; Shi, J.; Chen, B.; Guo, L. Influence of Hydrogen Flow Rate on Multistep Kinetics of Hematite Reduction. *Int J Hydrogen Energy* **2024**, *49*, 1255–1268, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.08.295
86. Heikkilä, A.; Iljana, M.; Bartusch, H.; Fabritius, T. Reduction of Iron Ore Pellets, Sinter, and Lump Ore under Simulated Blast Furnace Conditions. *Steel Res Int* **2020**, *91*, 2000047, doi:10.1002/SRIN.202000047
87. Sundberg, R. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen., doi:10.06.2021
88. Souza Filho, I.R.; Ma, Y.; Raabe, D.; Springer, H. Fundamentals of Green Steel Production: On the Role of Gas Pressure During Hydrogen Reduction of Iron Ores. *JOM* **2023**, *75*, 2274–2286, doi:10.1007/S11837-023-05829-Z/FIGURES/11
89. Kawasaki, E.; Sanscrainte, J.; Walsh, T.J. Kinetics of Reduction of Iron Oxide with Carbon Monoxide and Hydrogen. *AIChE Journal* **1962**, *8*, 48–52, doi:10.1002/AIC.690080114
90. Sato, K.; Ueda, Y.; Nishikawa, Y.; Goto, T. Effect of Pressure on Reduction Rate of Iron Ore with High Pressure Fluidized Bed. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* **1986**, *26*, 697–703, doi:10.2355/ISIINTERNATIONAL1966.26.697
91. Habermann, A.; Winter, F.; Hofbauer, H.; Zirngast, J.; Schenk, J.L. An Experimental Study on the Kinetics of Fluidized Bed Iron Ore Reduction. *ISIJ International* **2000**, *40*, 935–942, doi:10.2355/ISIINTERNATIONAL.40.935
92. Sato, K.; Nishikawa, Y.; Tamura, I. Pressure Increase and Temperature Fall within a Hematite Sphere during Reduction by Hydrogen. *Tetsu-to-Hagane* **1983**, *69*, 1137–1144, doi:10.2355/TETSUTOHAGANE1955.69.9\_1137
93. Spreitzer, D.; Schenk, J. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review. *Steel Res Int* **2019**, *90*, 1900108, doi:10.1002/SRIN.201900108
94. Zare Ghadi, A.; Valipour, M.S.; Vahedi, S.M.; Sohn, H.Y. A Review on the Modeling of Gaseous Reduction of Iron Oxide Pellets. *Steel Res Int* **2020**, *91*, 1900270, doi:10.1002/SRIN.201900270
95. Biswas, Anil.K. Principles of Blast Furnace Ironmaking: Theory and Prattice. **1981**, 528

96. Cavaliere, P.; Dijon, L.; Laska, A.; Koszelow, D. Hydrogen Direct Reduction and Reoxidation Behaviour of High-Grade Pellets. *Int J Hydrogen Energy* **2024**, *49*, 1235–1254, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.08.254
97. Cavaliere, P. Direct Reduced Iron: Most Efficient Technologies for Greenhouse Emissions Abatement. *Clean Ironmaking and Steelmaking Processes* **2019**, 419–484, doi:10.1007/978-3-030-21209-4\_8
98. Scharm, C.; Küster, F.; Laabs, M.; Huang, Q.; Volkova, O.; Reinmöller, M.; Guhl, S.; Meyer, B. Direct Reduction of Iron Ore Pellets by H<sub>2</sub> and CO: In-Situ Investigation of the Structural Transformation and Reduction Progression Caused by Atmosphere and Temperature. *Miner Eng* **2022**, *180*, 107459, doi:10.1016/J.MINENG.2022.107459
99. Korobeinikov, Y.; Meshram, A.; Harris, C.; Kovtun, O.; Govro, J.; O'Malley, R.J.; Volkova, O.; Sridhar, S. Reduction of Iron-Ore Pellets Using Different Gas Mixtures and Temperatures. *Steel Res Int* **2023**, *94*, doi:10.1002/SRIN.202300066
100. Cavaliere, P.; Perrone, A.; Dijon, L.; Laska, A.; Koszelow, D. Direct Reduction of Pellets through Hydrogen: Experimental and Model Behaviour. *Int J Hydrogen Energy* **2024**, *49*, 1444–1460, doi:10.1016/J.IJHYDENE.2023.11.040
101. Zhang, A.; Monaghan, B.J.; Longbottom, R.J.; Nusheh, M.; Bumby, C.W. Reduction Kinetics of Oxidized New Zealand Ironsand Pellets in H<sub>2</sub> at Temperatures up to 1443 K. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* **2020**, *51*, 492–504, doi:10.1007/S11663-020-01790-3
102. Metolina, P.; Ribeiro, T.R.; Guardani, R. Hydrogen-Based Direct Reduction of Industrial Iron Ore Pellets: Statistically Designed Experiments and Computational Simulation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 1908–1921, doi:10.1007/S12613-022-2487-3
103. Ma, Y.; Souza Filho, I.R.; Zhang, X.; Nandy, S.; Barriobero-Vila, P.; Requena, G.; Vogel, D.; Rohwerder, M.; Ponge, D.; Springer, H.; et al. Hydrogen-Based Direct Reduction of Iron Oxide at 700°C: Heterogeneity at Pellet and Microstructure Scales. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 1901–1907, doi:10.1007/S12613-022-2440-5
104. Kovtun, O.; Levchenko, M.; Ilatovskaia, M.O.; Aneziris, C.G.; Volkova, O. Results of Hydrogen Reduction of Iron Ore Pellets at Different Temperatures. *Steel Res Int* **2024**, 2300707, doi:10.1002/SRIN.202300707
105. Patisson, F.; Mirgaux, O. Hydrogen Ironmaking: How It Works. *Metals* **2020**, *Vol. 10*, Page 922 **2020**, *10*, 922, doi:10.3390/MET10070922
106. Zhao, Z.; Tang, J.; Chu, M.; Wang, X.; Zheng, A.; Wang, X.; Li, Y. Direct Reduction Swelling Behavior of Pellets in Hydrogen-Based Shaft Furnaces under Typical Atmospheres. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* **2022**, *29*, 1891–1900, doi:10.1007/S12613-022-2494-4
107. Kovtun, O.; Levchenko, M.; Oldinski, E.; Gräbner, M.; Volkova, O. Swelling Behavior of Iron Ore Pellets during Reduction in H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Atmospheres at Different Temperatures. *Steel Res Int* **2023**, *94*, 2300140, doi:10.1002/SRIN.202300140
108. Yi, L.; Huang, Z.; Jiang, T.; Wang, L.; Qi, T. Swelling Behavior of Iron Ore Pellet Reduced by H<sub>2</sub>–CO Mixtures. *Powder Technol* **2015**, *269*, 290–295, doi:10.1016/J.POWTEC.2014.09.018
109. Sharma, T.; Gupta, R.C.; Prakash, B. Effect of Gangue Content on the Swelling Behaviour of Iron Ore Pellets. *Miner Eng* **1990**, *3*, 509–516, doi:10.1016/0892-6875(90)90043-B

110. PATISSON, Fabrice; MIRGAUX, Olivier; BIRAT, Jean-Pierre. Hydrogen steelmaking. Part 1: Physical chemistry and process metallurgy. *Matériaux & Techniques*, 2021, 109.3-4: 303
111. A. Ranzani da Costa, D. Wagner, F. Patisson, Modelling a new, low CO<sub>2</sub> emissions, hydrogen steelmaking process, *J. Clean. Prod.* 46, 27–35 (2013)
112. N. Towhidi, J. Szekely, Reduction kinetics of commercial low-silica hematite pellets with CO-H<sub>2</sub> mixtures over temperatures range 600-1234 °C, *Ironmak Steelmak.* 6, 237–249 (1981)
113. A. Bonalde, A. Henriquez, M. Manrique, Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent, *ISIJ Int.* 45(9), 155–1260 (2005)
114. KIM, Se-Ho, et al. Influence of microstructure and atomic-scale chemistry on the direct reduction of iron ore with hydrogen at 700 C. *Acta Materialia*, 2021, 212: 116933
115. BONALDE, A.; HENRIQUEZ, A.; MANRIQUE, M. Kinetic analysis of the iron oxide reduction using hydrogen-carbon monoxide mixtures as reducing agent. *ISIJ international*, 2005, 45.9: 1255-1260
116. Behera, P.R.; Bhoi, B.; Paramguru, R.K.; Mukherjee, P.S.; Mishra, B.K. Hydrogen Plasma Smelting Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* **2019**, 50, 262–270, doi:10.1007/S11663-018-1464-8/FIGURES/6
117. Sabat, K.C.; Murphy, A.B. Hydrogen Plasma Processing of Iron Ore. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* **2017**, 48, 1561–1594, doi:10.1007/S11663-017-0957-1/FIGURES/16
118. Souza Filho, I.R.; Springer, H.; Ma, Y.; Mahajan, A.; da Silva, C.C.; Kulse, M.; Raabe, D. Green Steel at Its Crossroads: Hybrid Hydrogen-Based Reduction of Iron Ores. *J Clean Prod* **2022**, 340, 130805, doi:10.1016/J.JCLEPRO.2022.130805
119. Clarke, C.; Upson, S. A Global Portrait of the Manganese Industry—A Socioeconomic Perspective. *Neurotoxicology* **2017**, 58, 173–179, doi:10.1016/J.NEURO.2016.03.013
120. Kononov, R.; Ostrovski, O.; Ganguly, S. Carbothermal Solid State Reduction of Manganese Ores: 1. Manganese Ore Characterisation. *ISIJ International* **2009**, 49, 1099–1106, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.49.1099
121. Cheraghi, A.; Yoozbashizadeh, H.; Safarian, J. Gaseous Reduction of Manganese Ores: A Review and Theoretical Insight. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2020**, 41, 198–215, doi:10.1080/08827508.2019.1604523
122. Schanche, T.L.; Tangstad, M. Isothermal Reduction of Nchwaning Manganese Ore in CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Atmospheres. *SSRN Electronic Journal* **2021**, doi:10.2139/SSRN.3926158
123. Ngoy, D.; Sukhomlinov, D.; Tangstad, M. Pre-Reduction Behaviour of Manganese Ores in H<sub>2</sub> and CO Containing Gases. *ISIJ International* **2020**, 60, 2325–2331, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.ISIJINT-2020-120
124. Davies, J.; Tangstad, M.; Schanche, T.L.; du Preez, S.P. Pre-Reduction of United Manganese of Kalahari Ore in CO/CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, and H<sub>2</sub> Atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* **2023**, 54, 515–535, doi:10.1007/S11663-022-02705-0/TABLES/4

125. El-Gawad, H.H.A.; Ahmed, M.M.; El-Hussiny, N.A.; Shalabi, M.E.H. Reduction of Low Grade Egyptian Manganese Ore via Hydrogen at 800°C - 950°C. *OALib* **2014**, *01*, 1–11, doi:10.4236/OALIB.1100427
126. Tangstad, M.; Schanche, T.; De Preez, F. Use of H<sub>2</sub> in Mn-Ferroalloy Production
127. Roumpos, C.; Vasilatos, C.; Xenidis, A.; Sarkar, A.; Schanche, T.L.; Safarian, J. Isothermal Pre-Reduction Behavior of Nchwaning Manganese Ore in H<sub>2</sub> Atmosphere. *Materials Proceedings 2023, Vol. 15, Page 58* **2023**, *15*, 58, doi:10.3390/MATERPROC2023015058
128. Kononov, R.; Ostrovski, O.; Ganguly, S. Carbothermal Solid State Reduction of Manganese Ores: 2. Non-Isothermal and Isothermal Reduction in Different Gas Atmospheres. *ISIJ International* **2009**, *49*, 1107–1114, doi:10.2355/ISIJINTERNATIONAL.49.1107
129. Brustad, O.K.; Låstad, J.; Hoseinpur, A.; Safarian, J. Characterization, Calcination and Pre-Reduction of Polymetallic Manganese Nodules by Hydrogen and Methane. *Metals* **2022**, *Vol. 12, Page 2013* **2022**, *12*, 2013, doi:10.3390/MET12122013
130. Kononov, R.; Ostrovski, O.; Ganguly, S. LOW TEMPERATURE CARBOTHERMAL REDUCTION OF SILICEOUS MANGANESE FINES
131. Drakshayani, D.N.; Sankar, C.; Mallya, R.M. The Reduction of Manganese Nodules by Hydrogen. *Thermochim Acta* **1989**, *144*, 313–328, doi:10.1016/0040-6031(89)85112-3
132. Safarian, J. A Sustainable Process to Produce Manganese and Its Alloys through Hydrogen and Aluminothermic Reduction. *Processes* **2022**, *Vol. 10, Page 27* **2021**, *10*, 27, doi:10.3390/PR10010027
133. Legemza, J.; Findorák, R.; Baricová, D.; Bul'ko, B.; Demeter, P.; Hubatka, S.; Karamanits, K. Rudomain Iron Ore Treatment by High-Temperature Reduction. *Applied Sciences* **2023**, *Vol. 13, Page 10698* **2023**, *13*, 10698, doi:10.3390/AP131910698.
134. Findorák, R.; Miškovičová, Z.; Legemza, J.; Dzurňák, R.; Bul'ko, B.; Demeter, P.; Egryová, A.; Maliňák, R. Experiments and Simulations on the Low-Temperature Reduction of Iron Ore Oxide Pellets with Hydrogen. *Metals* **2025**, *Vol. 15, Page 289* **2025**, *15*, 289, doi:10.3390/MET15030289
135. FARAJZADEH, Ehsan; ZHUO, Yuting; SHEN, Yansong. Numerical investigation of the impact of injecting coke oven gas on raceway evolution in an ironmaking blast furnace. *Fuel*, **2024**, *358*: 130345
136. ZHAN, Wen-long, et al. Estimation of energy consumption in COREX process using a modified rist operating diagram. *Journal of Iron and Steel Research International*, **2015**, *22.12*: 1078-1084
137. Legemza, J., Miškovičová, Z., Findorák, R., Demeter, P., Hubatka, S., Comprehensive material research of Fe and Mn ores and assessment of possibilities for their reduction with hydrogen, *MODERN METALLURGY IRON AND STEELMAKING* **2023**, *SEPTEMBER 2023*, Košice
138. Miškovičová, Z., Laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov, konferencia "Connectivity - Share Your Ideas", **2024**, Košice
139. Findorák, R., An alternative methodology for evaluating the reduction potential of BF pellets with hydrogen, konferencia "Connectivity - Share Your Ideas", **2024**, Košice
140. New Process Routes Enabling Manganese Alloy production with H<sub>2</sub>, podaný projekt HORIZON-CL4-2024-TWIN GREEN AND DIGITAL TRANSITION **2024**



## Vodík a metalurgické technológie

doc. Ing. Róbert FINDORÁK, PhD.,

Ing. Zuzana MIŠKOVIČOVÁ, PhD.,

prof. Ing. Jaroslav LEGEMZA, PhD.

NÁZOV: Vodík a metalurgické technológie

AUTORI: Findorák Róbert, Miškovičová Zuzana, Legemza Jaroslav

VYDAVATEĽ: Technická univerzita v Košiciach

ROK: 2025

VYDANIE: prvé

NÁKLAD: 75 ks

ROZSAH: 179 strán

**ISBN: 978-80-553-4844-5**