



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

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

(Prezentácia všetkých výsledkov za celé obdobie riešenia projektu)



Číslo projektu : APVV-21-0142

Trvanie projektu: 1.7. 2022 – 30.6. 2025

Zámer projektu APVV



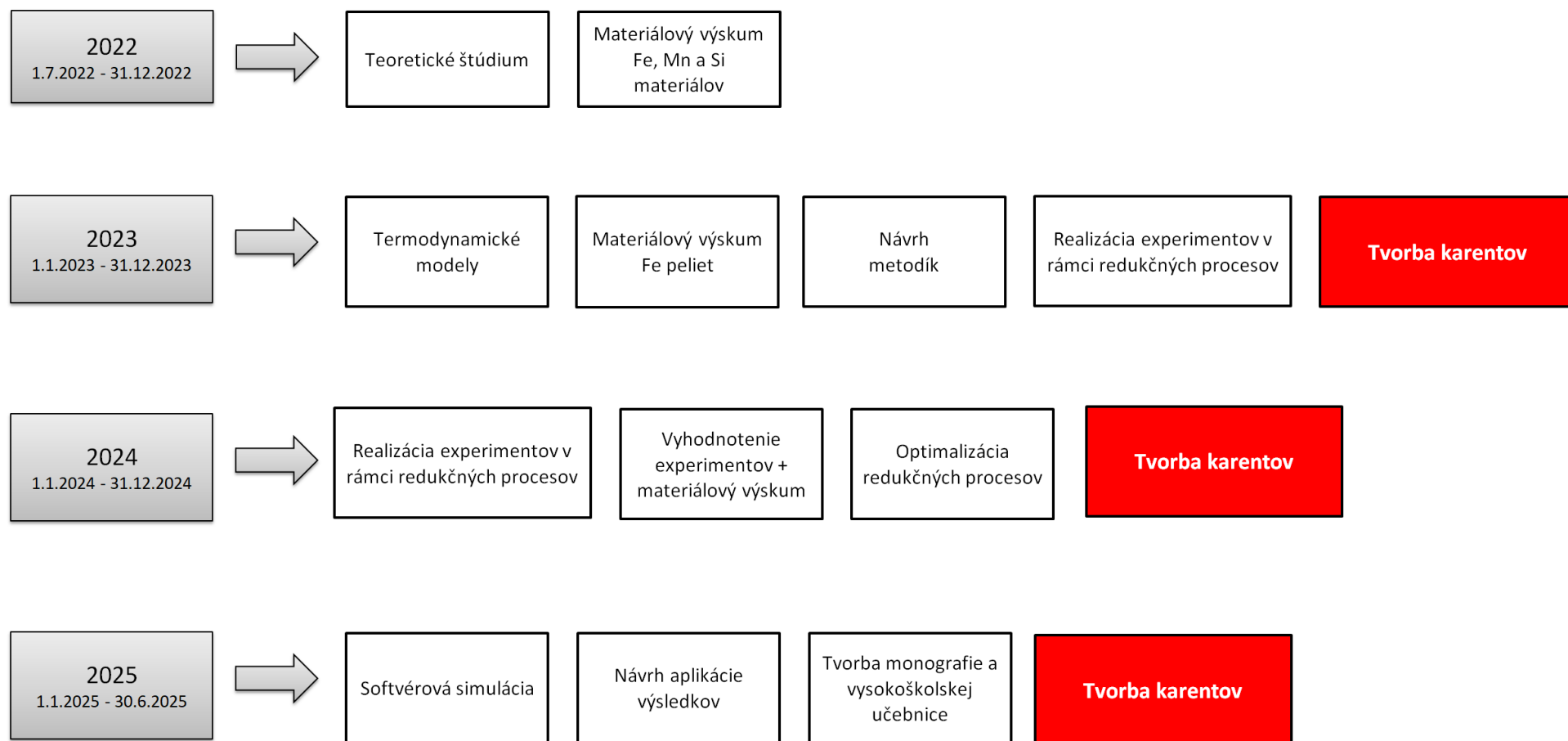
AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

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

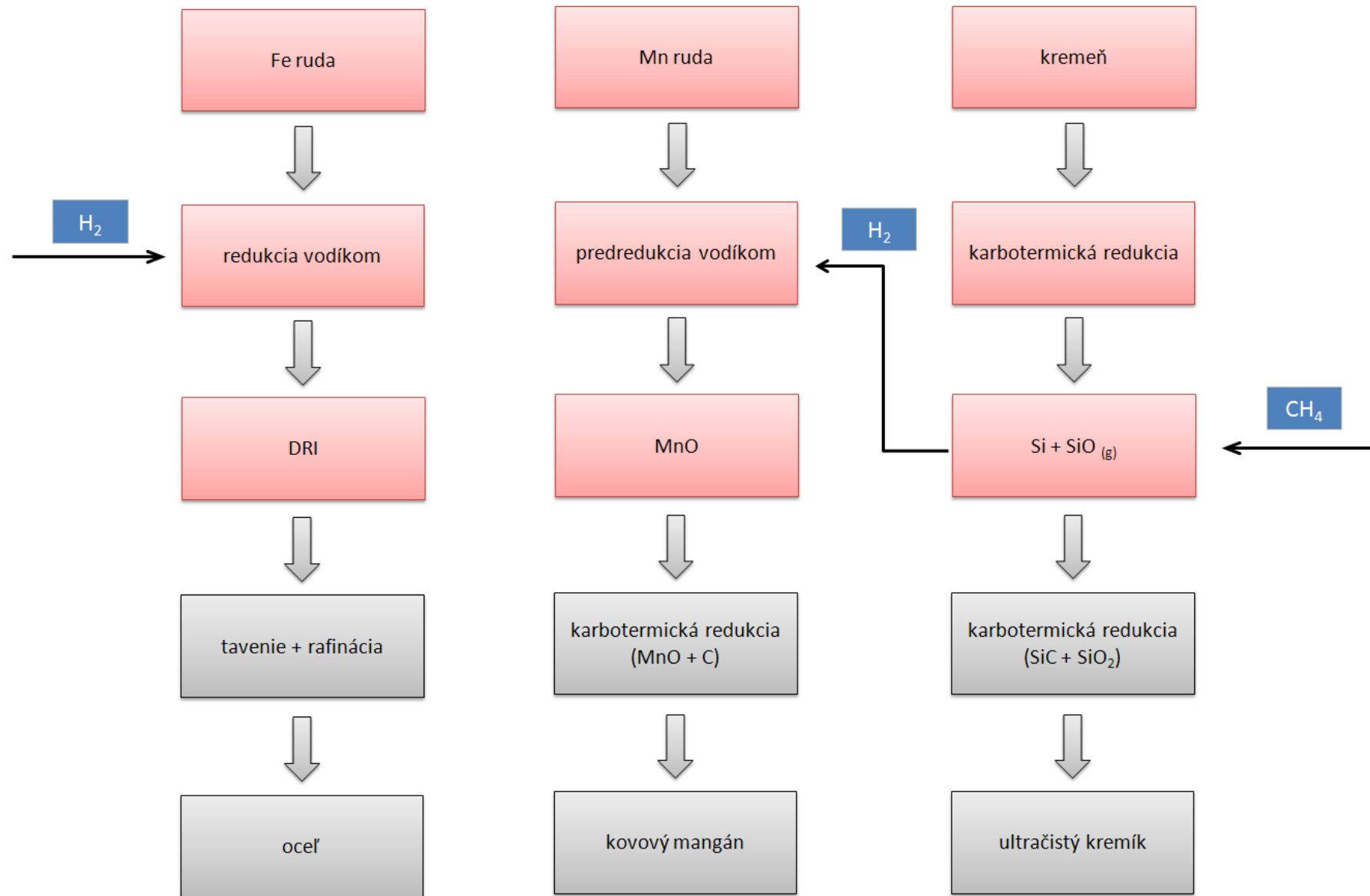
Harmonogram projektu APVV

APVV-21-0142 Potenciál využitia vodíka v metalurgickom priemysle SR s cieľom zníženia produkcie CO₂

Harmonogram projektu (najdôležitejšie aktivity):



Zameranie projektu APVV



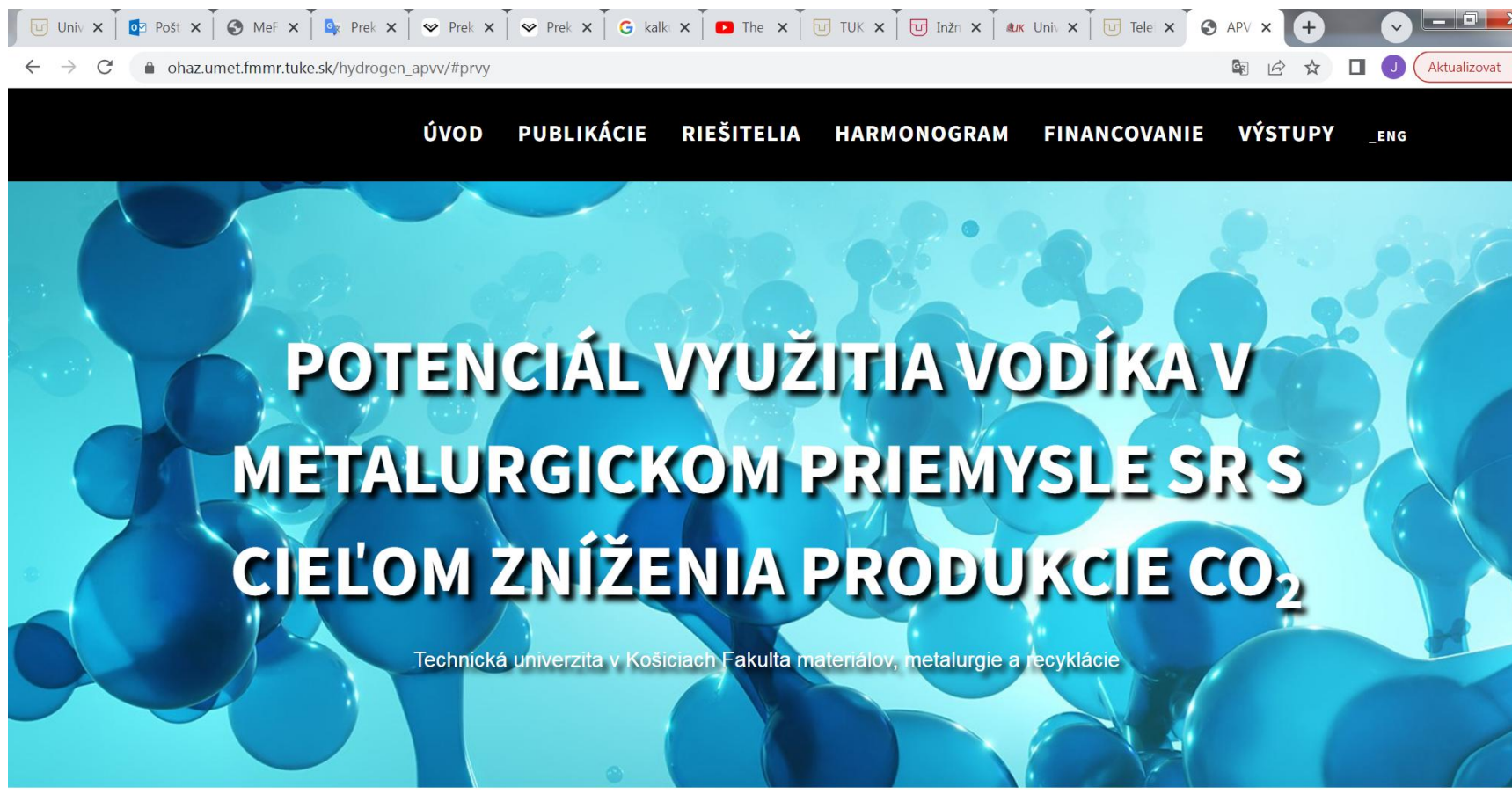
 nosné úlohy v rámci laboratórnych experimentov



Web stránka projektu APVV



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



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

Štúdium súčasných poznatkov z oblasti využitia vodíka
v metalurgických technológiách.

Porovnanie tradičnej a zelenej metalurgie



Tradičná metalurgia

Znečistenie:

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

Ničenie biotopov:

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

Vyčerpávanie zdrojov:

Tradičná metalurgia využíva neobnoviteľné zdroje a prispieva k ich vyčerpaniu.

Spotreba energie a emisie skleníkových plynov:

Výroba kovov spotrebúva veľa energie z fosílnych palív, čo zvyšuje emisie CO₂ 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.

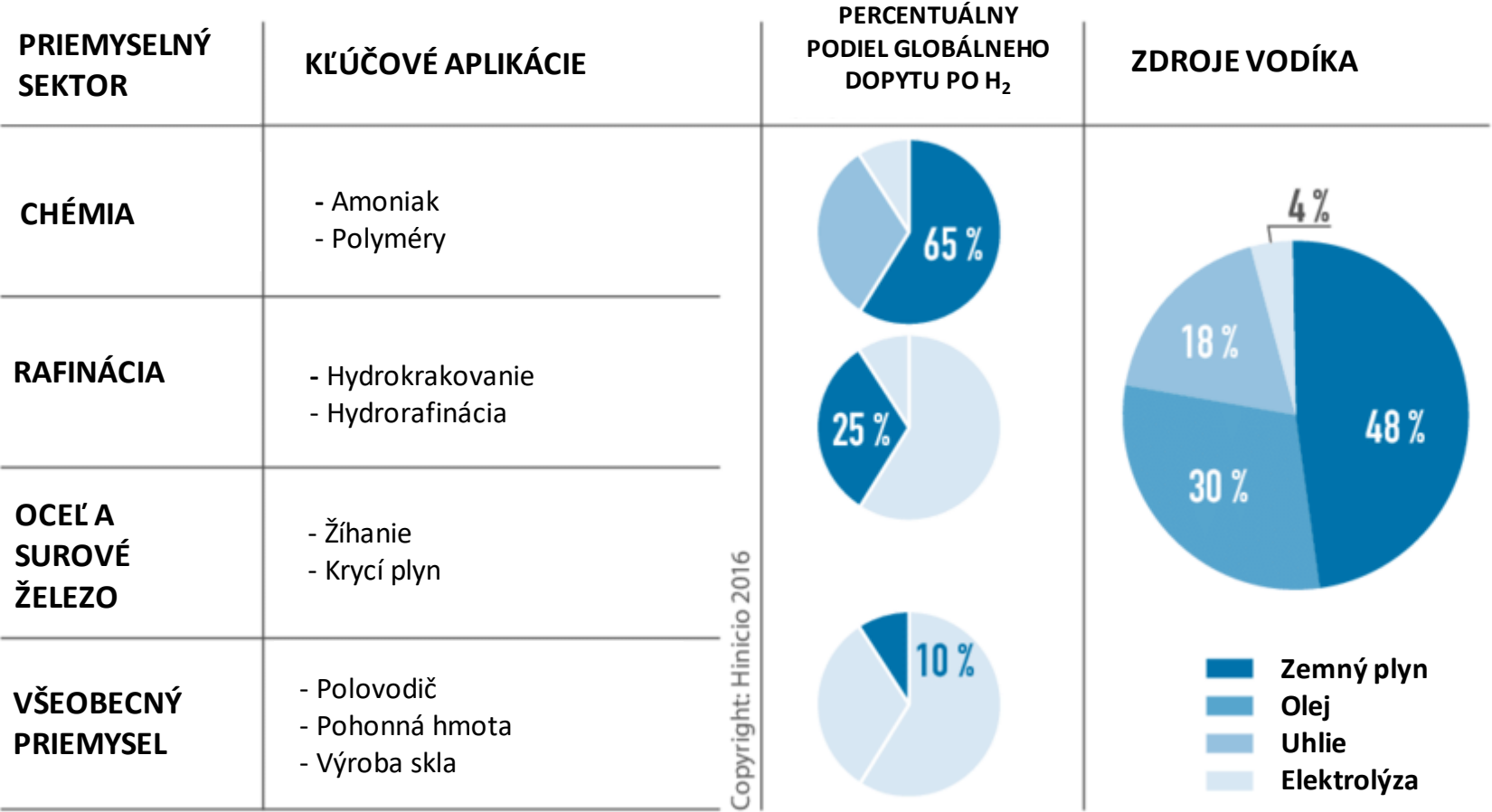
Sanácia životného prostredia:

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

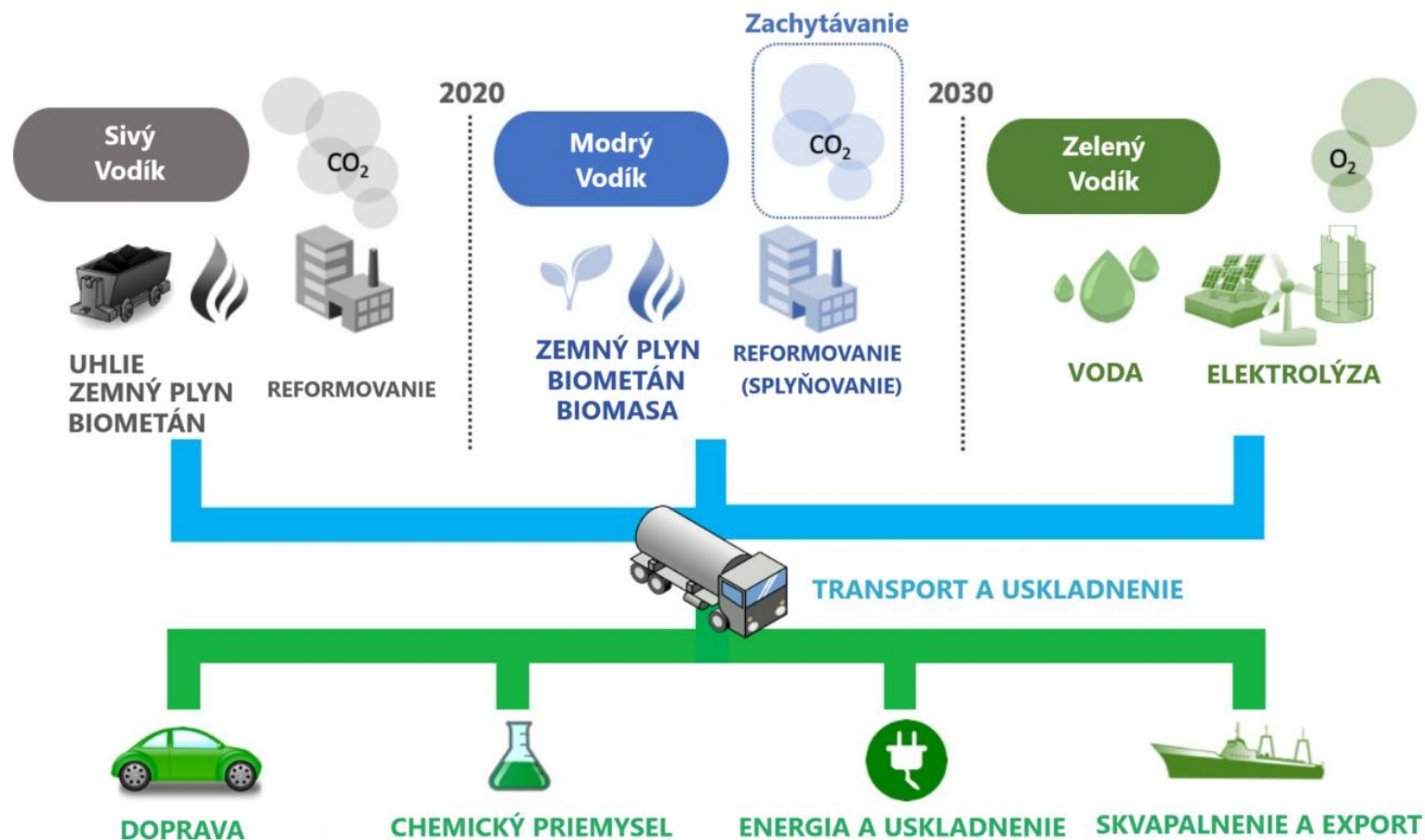
Nové materiály:

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

Výroba a využitie vodíka



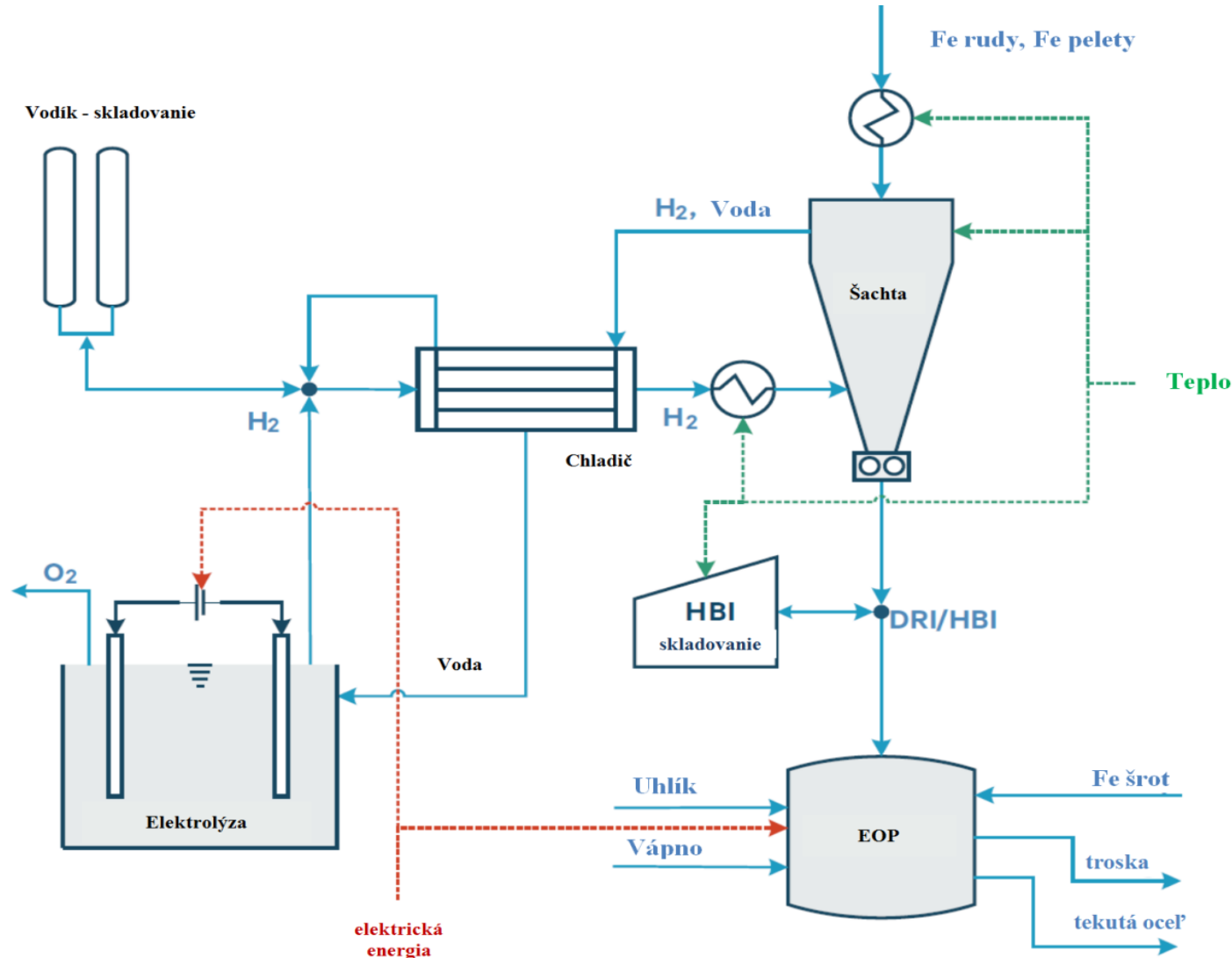
Výroba a využitie vodíka



Metalurgické využitie vodíka – proces HYBRIT

Ďalšie projekty

- H₂ FUTURE
- H₂ Green Steel
- Carbon2Chem
- SALCOS
- ULCOWIN, ULCOLYSIS
- HELIOS
- H₂STEEL
- HARARE



Teoretické štúdium – interaktívny dokument vedeckých publikácií

- Z dôvodu prehľadnosti a zjednodušenia hľadania potrebných informácií bola riešiteľmi projektu vytvorená interaktívna databáza odborných publikácií v programe Excel.
- V databáze sa nachádza všeobecný prehľad vedeckých publikácií (vyše 80 z 250 analyzovaných), kde nájdeme zoznam publikácií spolu s hlavnými poznatkami z oblasti skúmaných materiálov, laboratórnych zariadení, podmienok redukcie a výsledkov.
- Databáza predstavuje otvorený dokument, ktorý sa v priebehu riešenia projektu stále aktualizoval a dopĺňal. Interaktívna databáza sa využíva nielen v rámci výskumnej činnosti, ale aj v rámci výučby.

Teoretické štúdium zamerané na analýzu vedeckých publikácií

tvorba databázy odborných publikácií



tvorba a spracovanie rešerší,
štruktúrovaný preklad



výstup APVV projektu

teoretická časť nových publikácií

výučbový materiál

interaktívny dokument (excel)

Por. č.	Článok	Použitý materiál	Laboratórne zariadenie	Podmienky	Výsledky
1	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]
2	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]
3	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]	... [link]

Teoretické štúdium – ukážka vytvoreného interaktívneho dokumentu

Automatické ukladanie

vodík_2025_8 • Uložené v: tento počítač

Hľadať

SúborDomovVložiťKresliťRozloženie stranyVzorceÚdajeRevíziaZobraziťAutomatizovaťDoplnkyPomocníkAcrobat

Prilepiť

Calibri11A^A

B I U

Písmo

Zalomiť text

Zlúčiť a centrovat

Zarovnanie

Všeobecné

Číslo

Štýly

Podmienene formátovanie ako tabuľkuŠtýly buniek

VložiťOdstrániťFormátovať

Bunky

Úpravy

Zoradiť a filtrovaťNájsť a vybrať

Citlivosť

Doplnky

Vytvorenie dokumentu PDF

Adobe Acrobat

A3fx

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

< >

úvodHárok1MateriályRudyPeletySyntetické práškyExperimentálne zariadeniaTGA zariadenieReaktor s FL LZExperimentálne podmienkyVysokoteplotné

...

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

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
Zrnitosť	10 - 500 μm	44 μm - 33 mm	8 -15 mm	8 -16 mm	1 - 5 μm	5 μm -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 $^{\circ}\text{C}$	400 - 900 $^{\circ}\text{C}$	800 - 1100 $^{\circ}\text{C}$	700 - 1000 $^{\circ}\text{C}$	550 - 1580 $^{\circ}\text{C}$	25 -900 $^{\circ}\text{C}$
Redukčný plyn	rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$, čisté plyny H_2 , CO	čistý H_2 , $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$ rôzne pomery	rôzne pomery $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO}$, čisté plyny H_2 , CO	$\text{H}_2:\text{CO}:\text{CO}_2:\text{N}_2$ v rôznych pomeroch, čistý H_2	rôzne pomery $\text{H}_2:\text{Ar}:\text{CO}:\text{H}_2$, O , čistý plyn H_2	H_2/N_2 , CO/N_2 v rôznych pomeroch, čistý H_2

zovšeobecnené charakteristiky spolu s podmienkami redukcie vodíkom
a použitými zariadeniami pre skúmané materiály

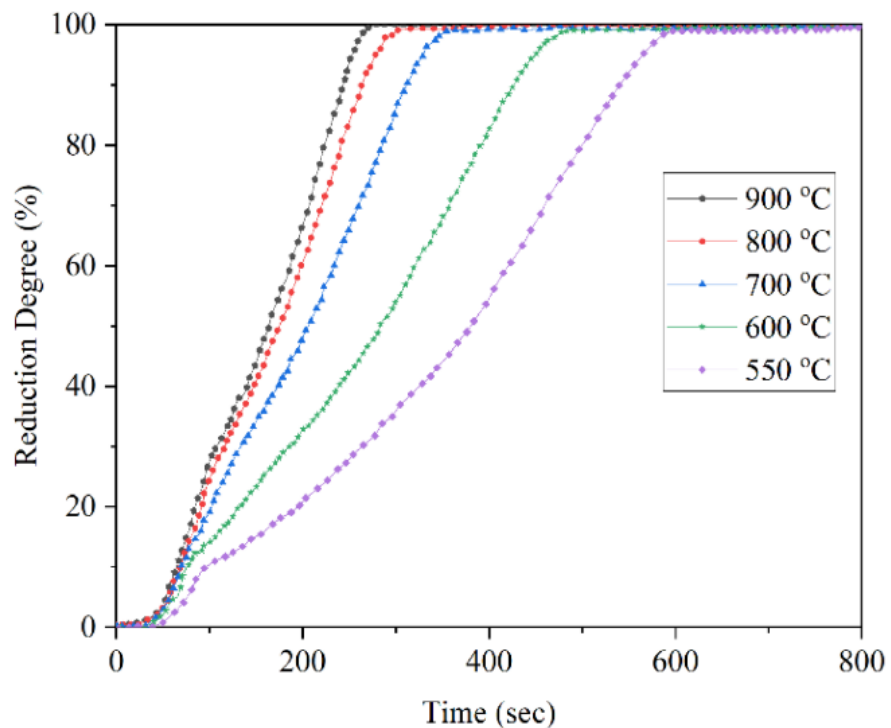
Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

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

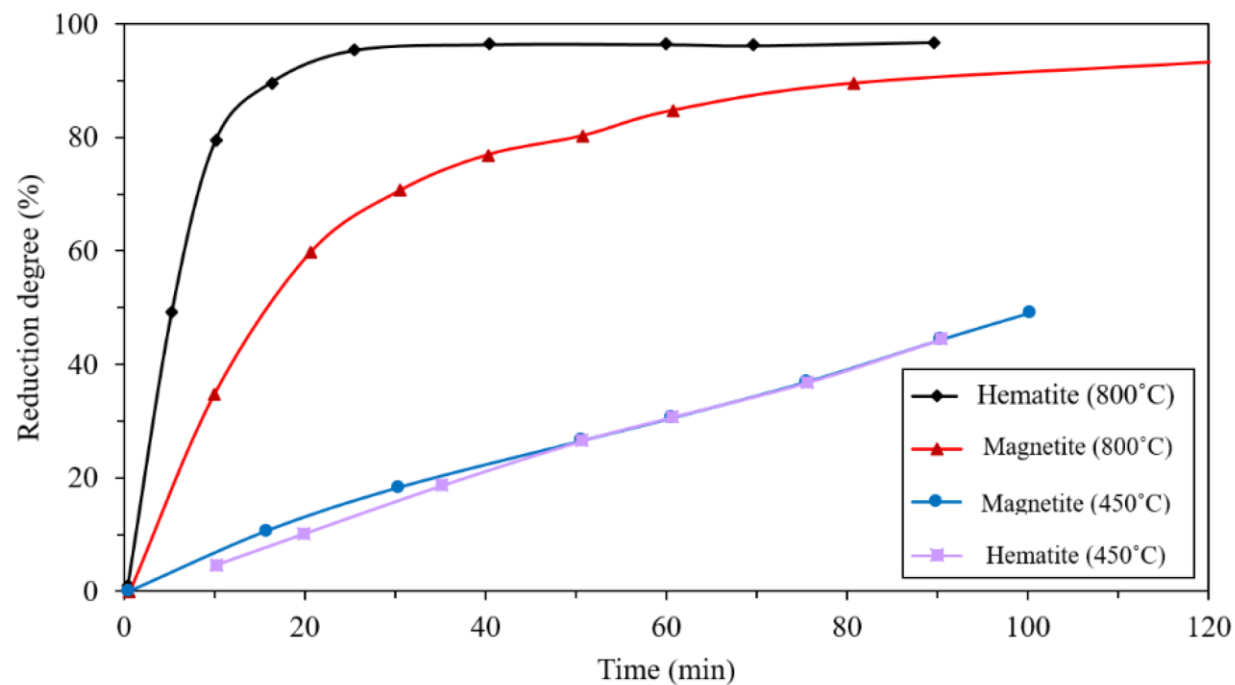
Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

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

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov



vplyv teploty na rýchlosť redukcie
práškového hematitu vodíkom



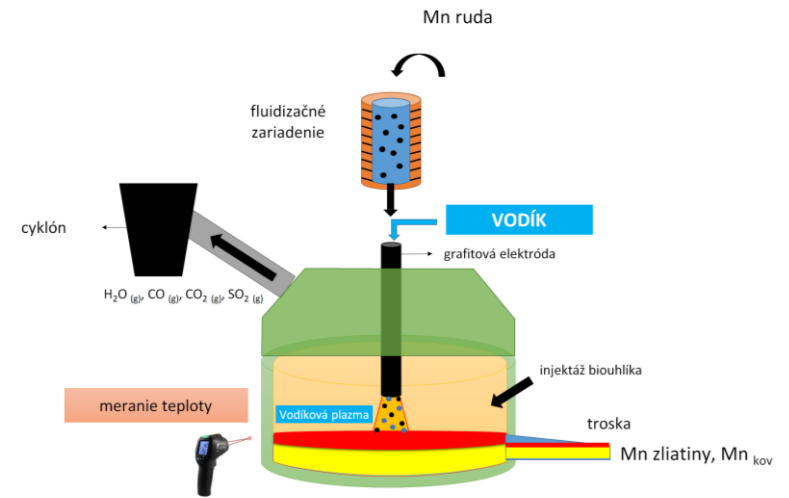
porovnanie redukcie hematitu a magnetitu
v atmosfére vodíka

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

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

Teoretické štúdium – zovšeobecnenie experimentov

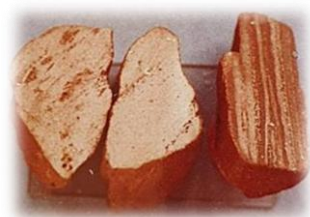
Zatiaľ čo problematika redukcie železonosných materiálov vodíkom bola predmetom rozsiahleho vedeckého skúmania a je dobre zdokumentovaná v odbornej literatúre, redukcii mangánových materiálov sa v porovnaní s ňou venuje výrazne menej pozornosti. Výsledky výskumov ukázali, že vodík zabezpečuje rýchlejšiu redukciu v počiatočných štádiách, a to najmä v prípade vyšších oxidačných stavov mangánu (napr. pyroluzitu - MnO_2). 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.



inovatívna technológia výroby Mn zliatin
v plazmovej peci

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

Potenciálne zdroje surovín na redukciu vodíkom



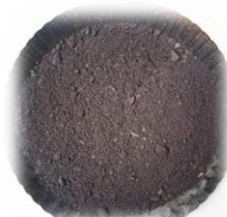
železné rudy



mangánové rudy



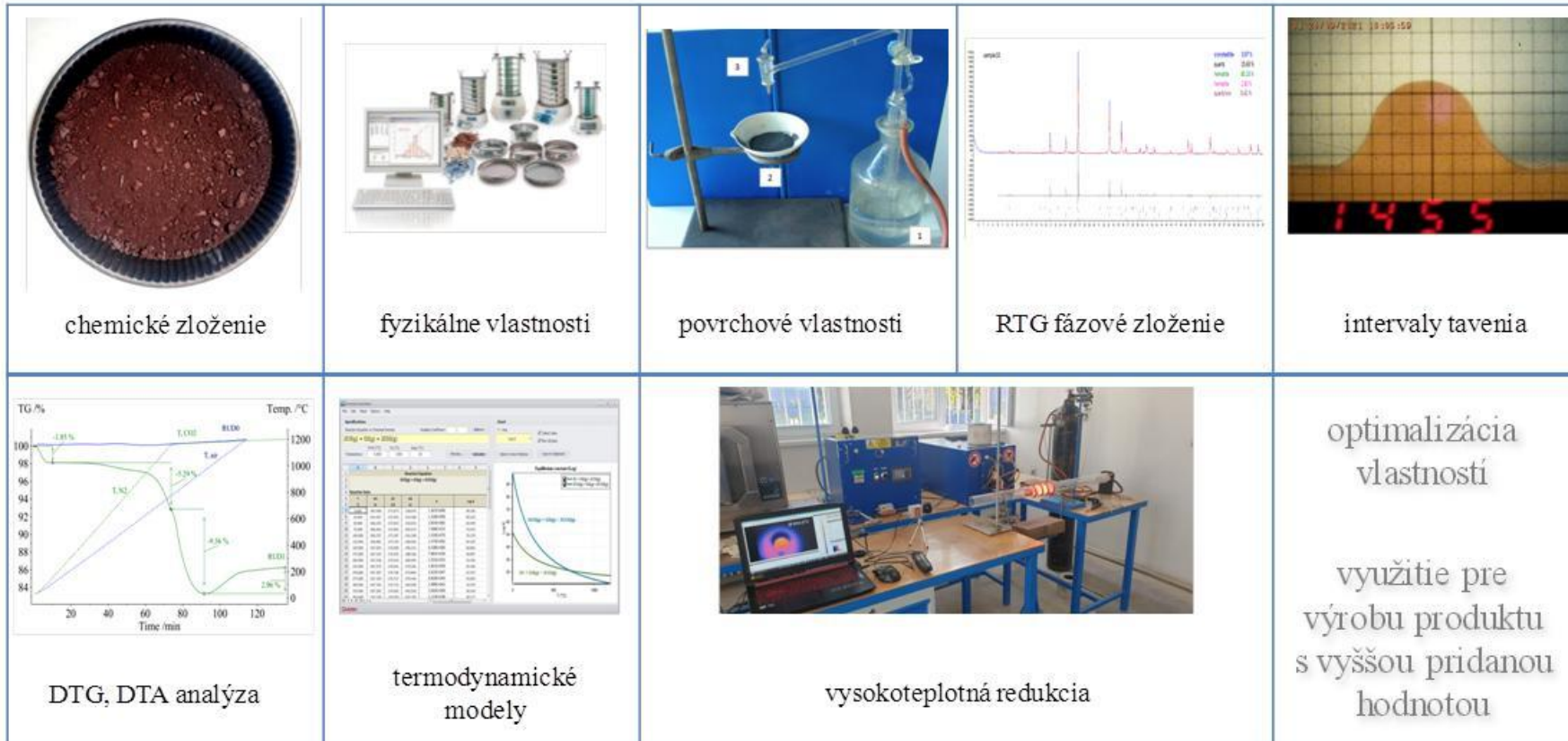
pelety a aglomeráty



jemnozrnné materiály
a úlety

Projekt APVV sa prioritne 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.),

Materiálový výskum Fe rúd



predikcie a modely



DRI

CIEL



potenciál využitia H_2 na redukciu Fe rúd

Materiálový výskum Fe rúd

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

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

Materiálový výskum Mn rúd

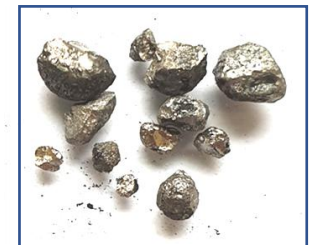


CIEL

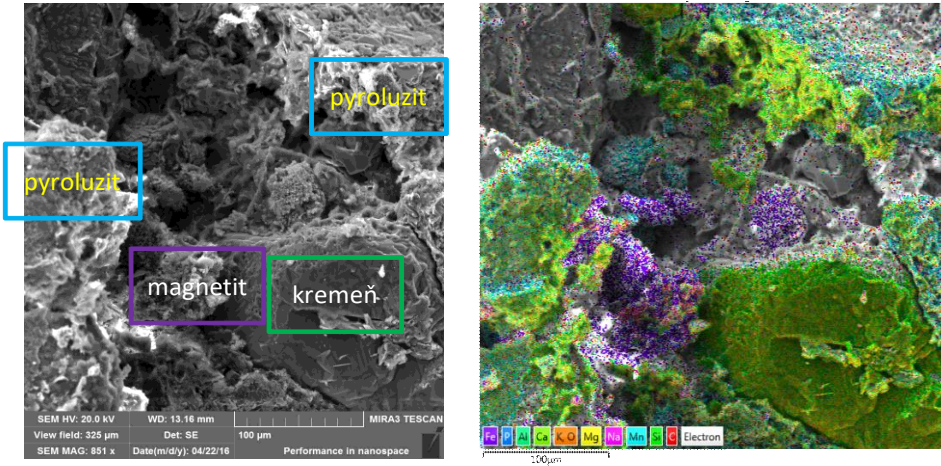


potenciál využitia H_2 v predredukcii Mn rúd

predikcie a modely



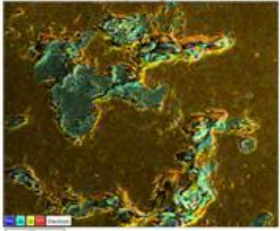
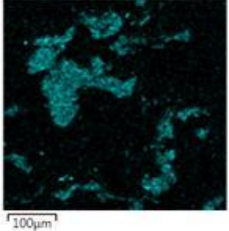
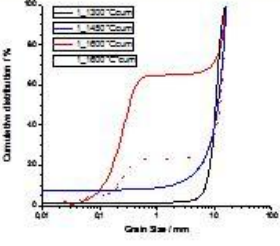
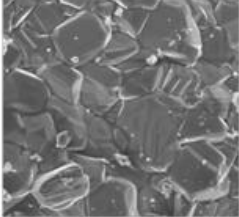
Materiálový výskum Mn rúd



Mn ruda Gabun

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

Materiálový výskum Si surovín

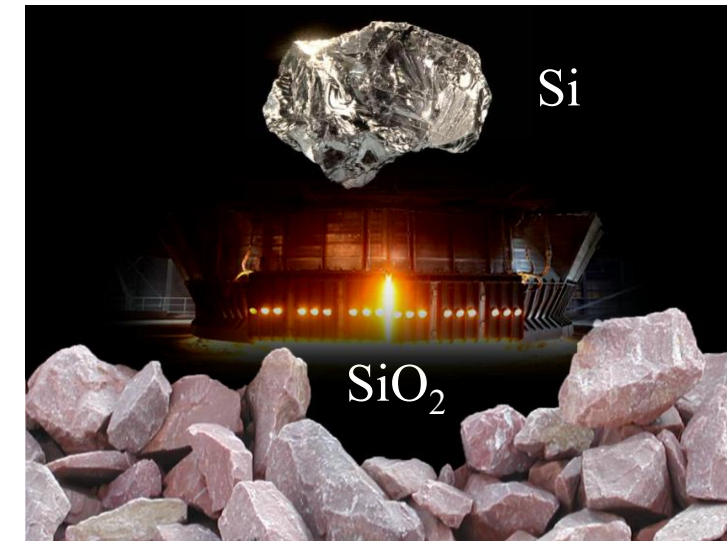
				
chemické zloženie	homogenita	mikroštruktúra Zr	charakter prímiesi	vysokoteplotná stabilita
				váha kritéria (%) poradie skupiny
HI a TSI index	redukovateľnosť – mletý stav	redukovateľnosť – zrnitý stav	mikroštruktúra SiC	

CIEL



potenciál využitia H₂ pre výrobu ultračistého Si

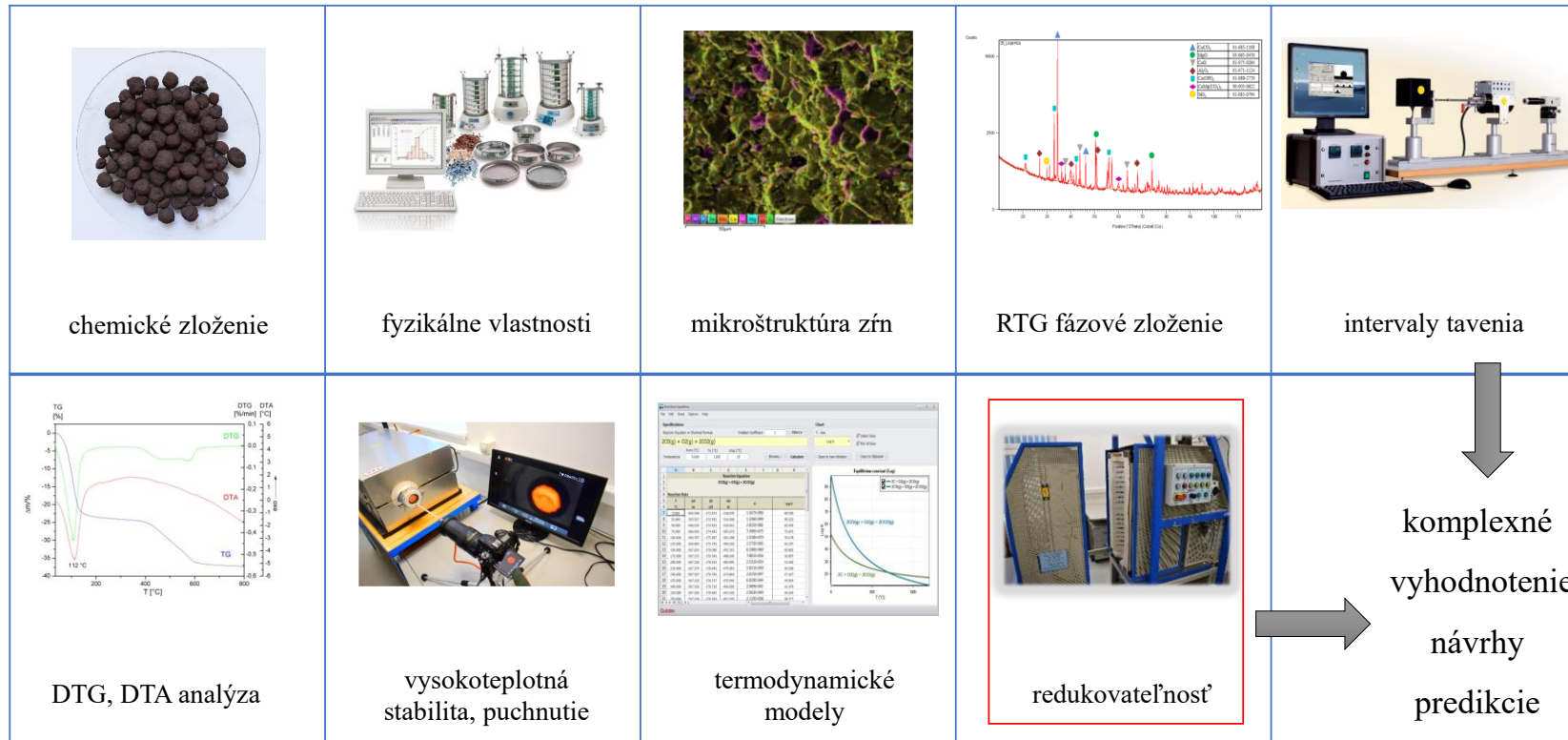
predikcie a modely



Materiálový výskum Si surovín

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

Materiálový výskum Fe peliet



predikcie a modely



DRI

CIEL



potenciál využitia H_2 na redukciu Fe peliet

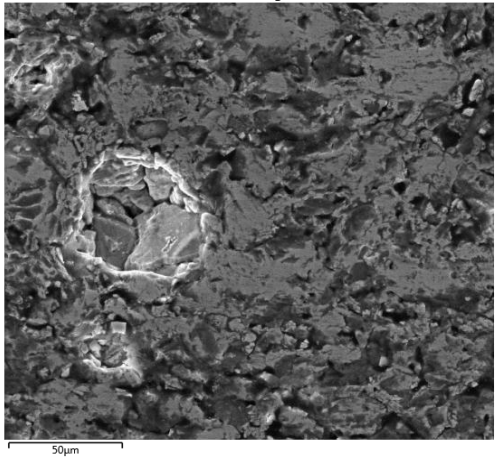
Vlastnosti Fe peliet

Skúmané boli 4 druhy priemyselne využívaných vysokopecných peliet. Jednalo sa o dva druhy vysokokvalitných peliet s nízkym obsahom SiO₂ (pelety A a B), pričom pelety B boli fluxované. Pelety C a D predstavovali štandardnú kvalitu a mali vyšší obsah SiO₂ ako pelety A a B.

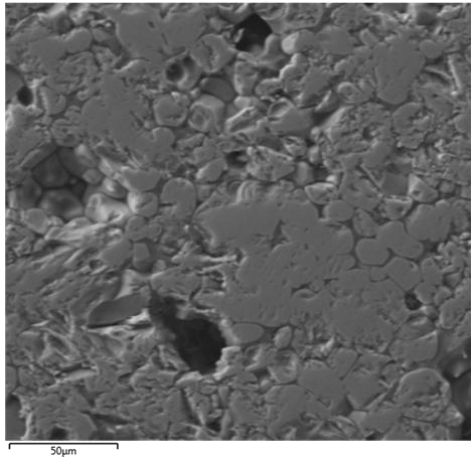
Železoxidné pelety		A	B	C	D
					
Chemické zloženie (hm %)	Fe _{TOT}	67.34	65.32	65.04	65.42
	FeO	0.43	2.16	0.43	0.86
	SiO ₂	2.6	2.673	5.18	5.04
	Al ₂ O ₃	0.21	0.446	0.279	0.158
	CaO	0.30	1.43	0.191	0.313
	MgO	-	1.213	0.786	-
	P	0.041	0.039	0.042	0.04
	S	0.014	0.019	0.016	0.02
	K ₂ O	0.133	0.155	0.16	0.25
	Others *	29.37	30.40	30.97	30.53
Granulometrické zloženie (%)	<10 mm	8.72	0	33.91	6.73
	>10 mm	91.28	100	66.09	93.27
	>16 mm	2.06	5.13	2.01	2.00
D _{str} (mm)		12.04	13.49	10.56	12.24
Sypná merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _A	2253	2158	2150	2080
Skutočná merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _t	4788	4750	4606	4624
Objemová merná hmotnosť (kg.m ⁻³)	Q _t	4067	3510	3639	3762
Pórovitosť – Pyknometrická analýza (%)	P _{PA}	15.06	26.09	20.99	18.83
Pórovitosť – Mikroskopická analýza (%)	P _{MAO}	2.53	9.19	6.86	5.13
Pevnosť v tlaku (N/pellet)	Mean value	2255	2308	1898	2033
Melting point Teplota tavenia (°C)		-	-	1505	1499
Mineralogické zloženie	XRD	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite	Hematit Magnetit Kremeň	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite	Hematit Magnetit Kremeň Cristobalite

SEM EDX mikroštruktúrna analýza peliet

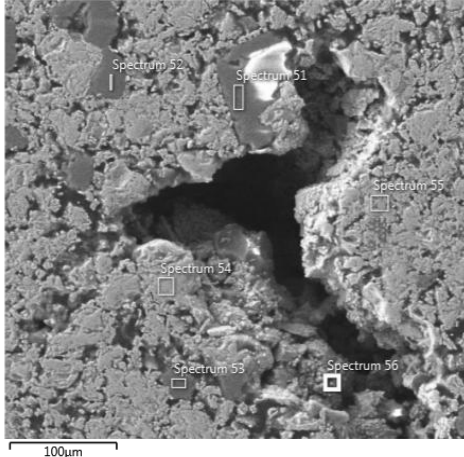
Pelety A



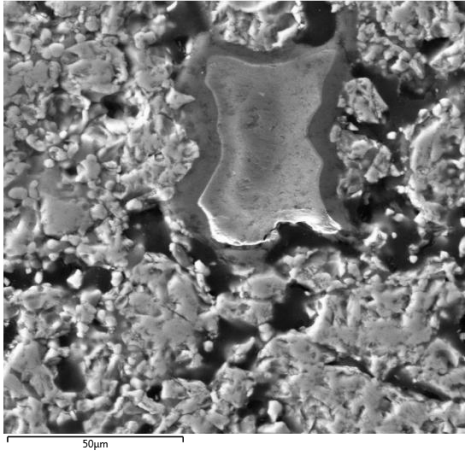
Pelety B



Pelety C



Pelety D

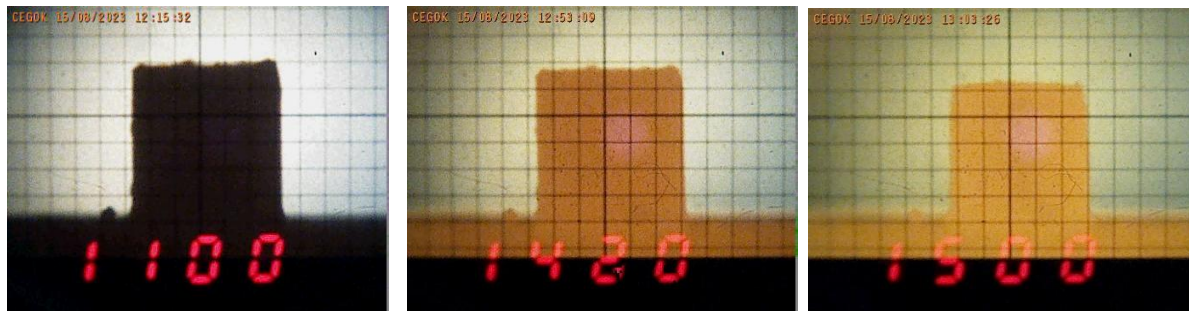


Prevládajúce mineralogické fázy na základe EDX analýzy

Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Hematit	Hematit	Hematit	Hematit
Magnetit	Silikovápenaté ferity	Silikáty železa	Silikáty železa + komplexy
Kremeň	Kremeň	Kremeň	Kremeň

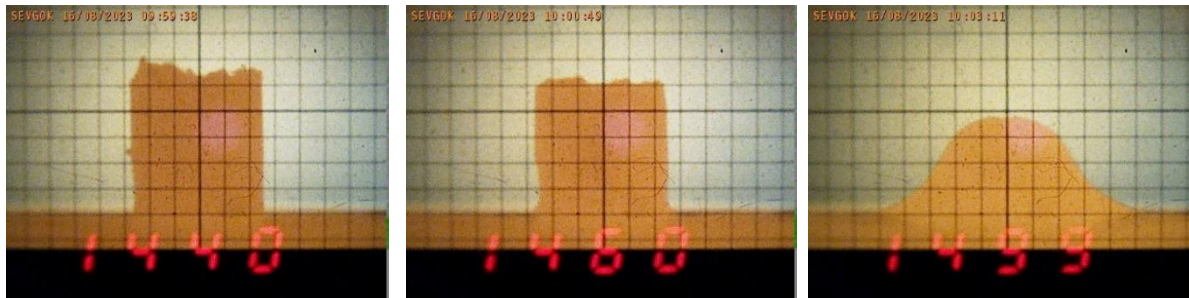
Pozorovanie na vysokoteplotnom mikroskope

Pelety A



➔ Sledovanie natavovania vzoriek peliet

Pelety C



➔ Sledovanie objemových zmien pri zahrievaní a natavovaní vzoriek peliet

Označenie vzorky/teploty	Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Teplota deformácie DT (°C)	1500	1480	1440	1450
Teplota mäknutia ST (°C)	-	1495	1460	1470
Teplota tavenia HT (°C)	-	-	1499	1505
Interval tavenia (°C)	-	-	1460-1499	1470-1505

Podmienky pri meraní:

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

Nová metodika na stanovenie pórovitosti Fe peliet

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

V rámci hodnotenia pórovitosti Fe peliet boli použité 2 metodiky:

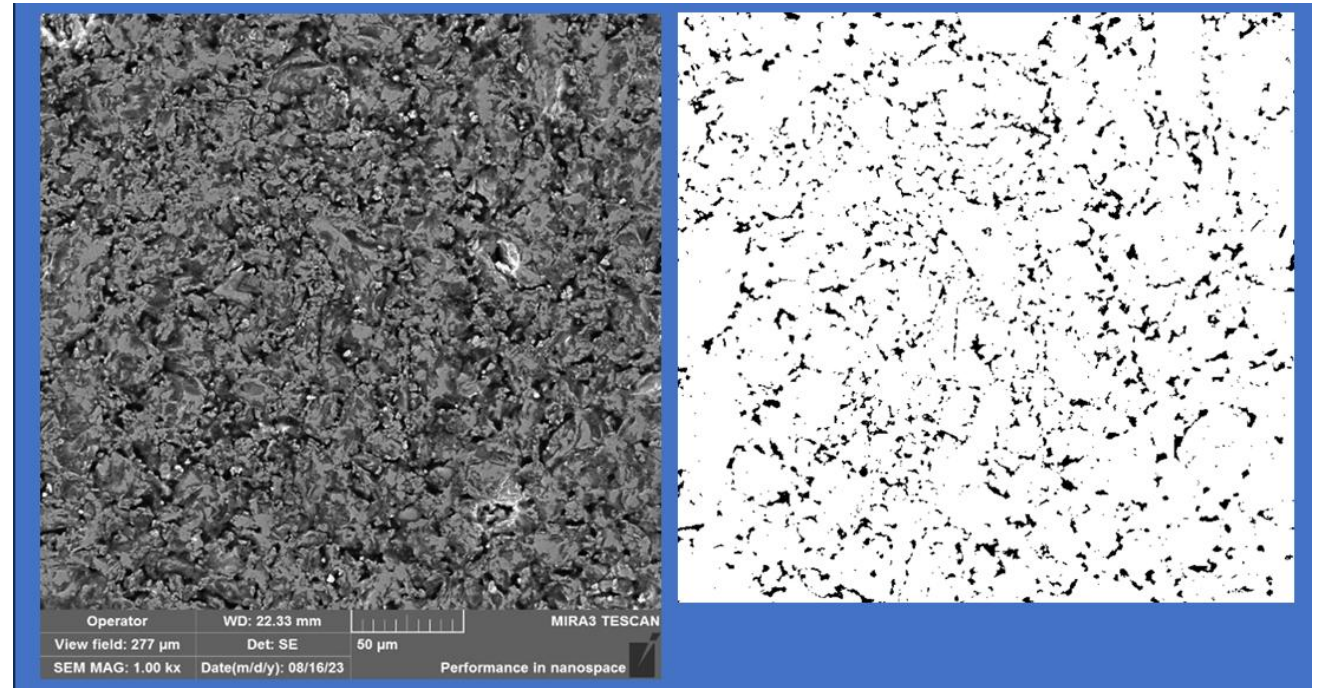
- Analýza obrazu mikroštruktúry na stanovenie pórovitosti
- Stanovenie pórovitosti peliet na základe merných hmotností

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

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

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

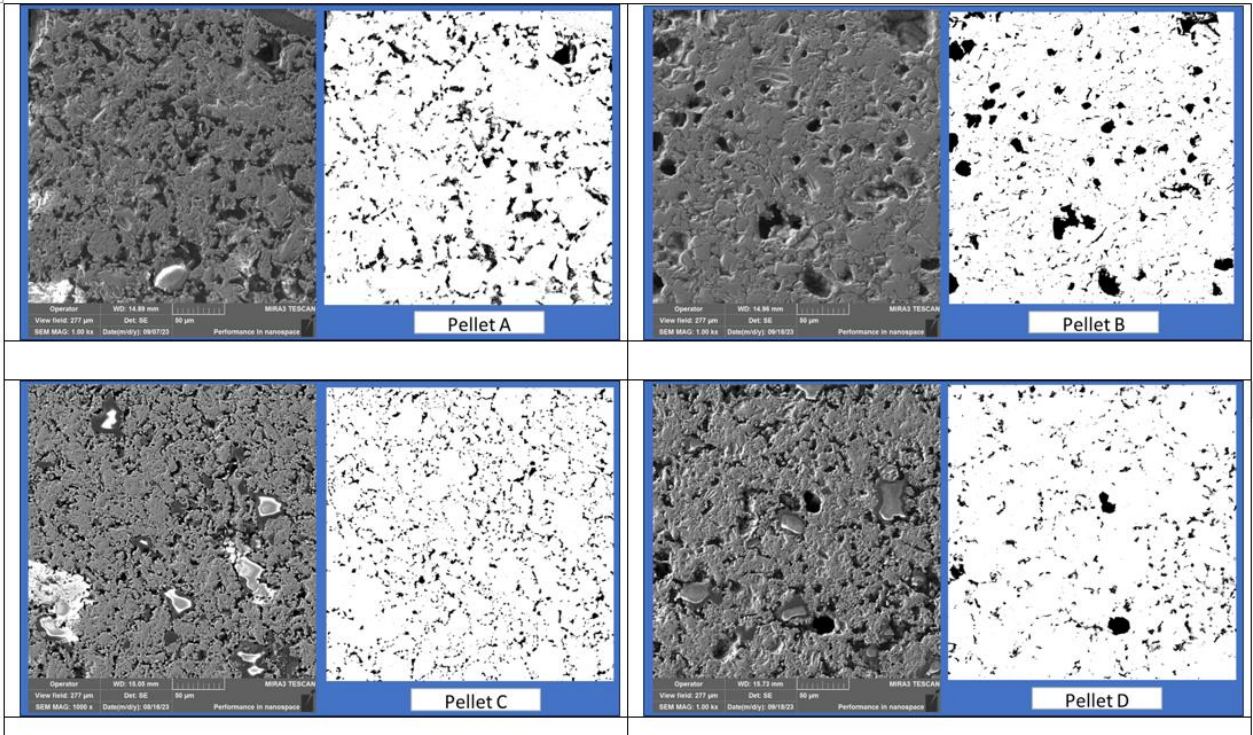
Metóda stanovenia pórovitosti na základe analýzy obrazu mikroštruktúry využitím programu ImageJ 1.54f



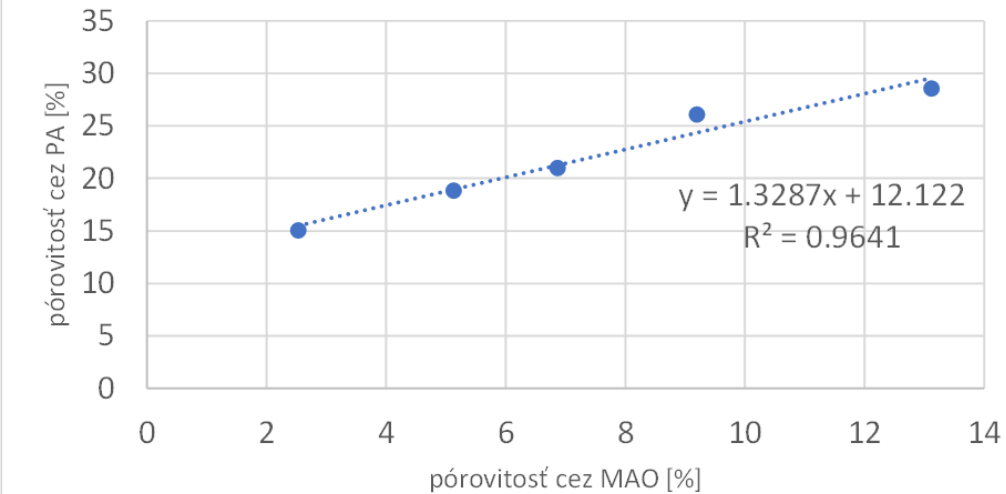
Konverzia obrazu snímok pre hodnotenie pórovitosti
(čierne oblasti na snímke vpravo)

Pórovitosť Fe peliet

Pórovitosť analyzovaná pomocou metódy konverziu obrazu z mikroštruktúrnych snímok



Korelácia stanovených pórovitosti peliet



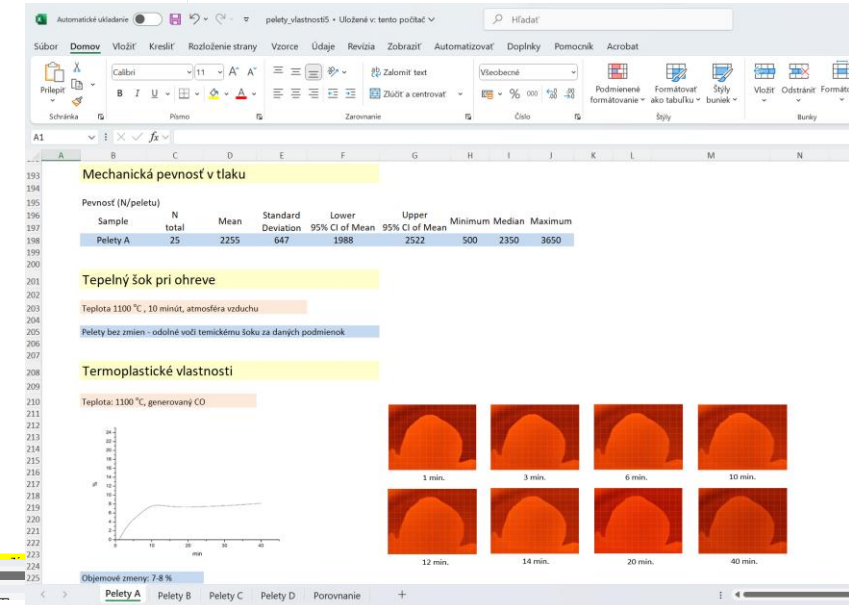
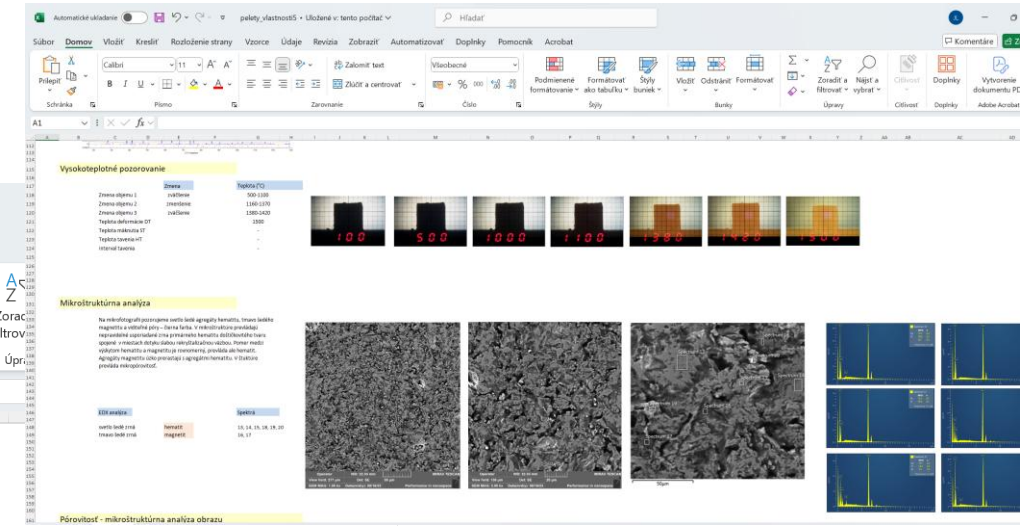
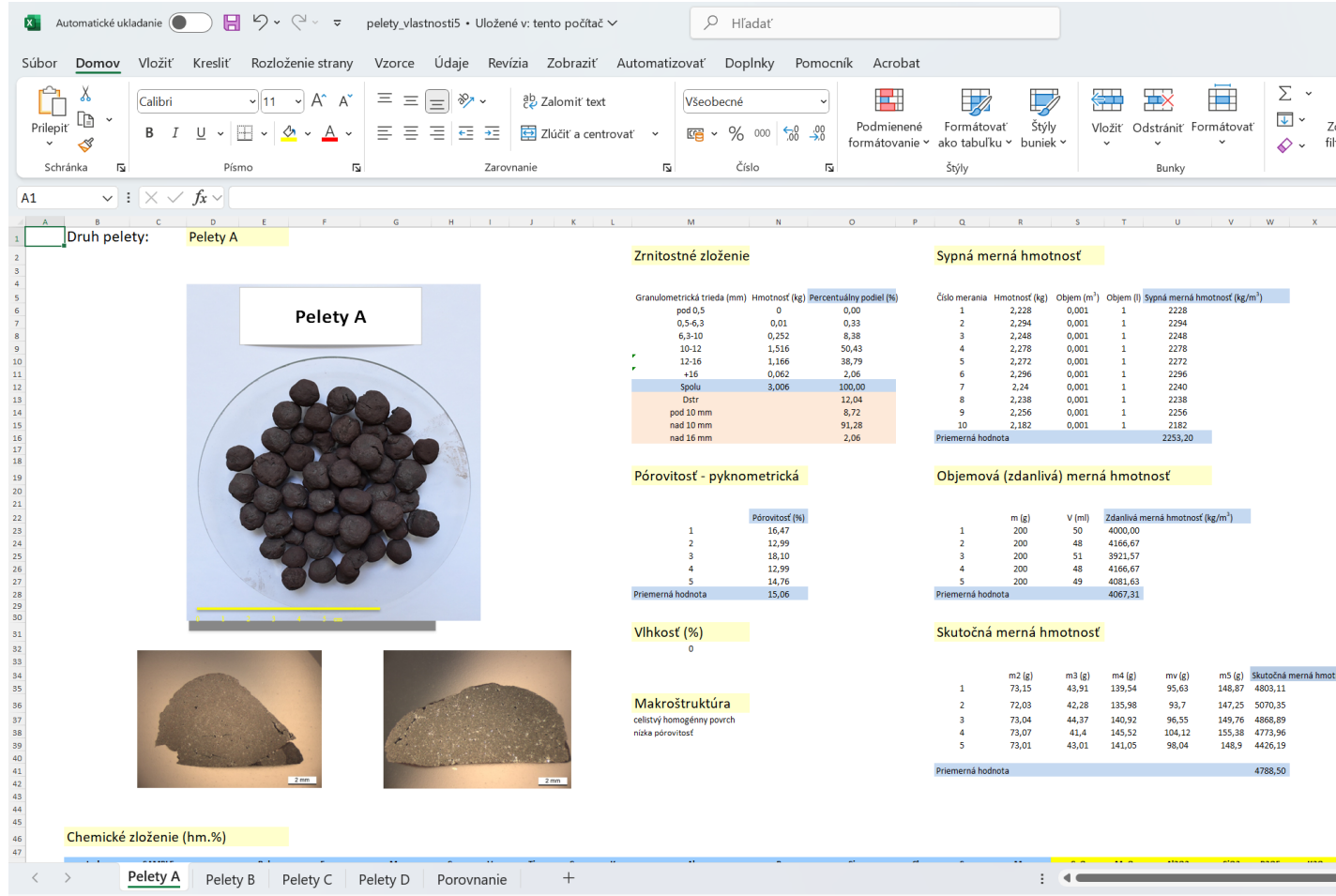
Najväčšie póry boli pozorované vo vzorke B. Najvyššia homogenita rozloženia pórov bola zistená vo vzorke C.

Najvyššiu pórovitosť majú na základe oboch metodík pelety B.

Najnižšiu pórovitosť majú na základe oboch metodík pelety A.

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

Databáza vlastností VP peliet



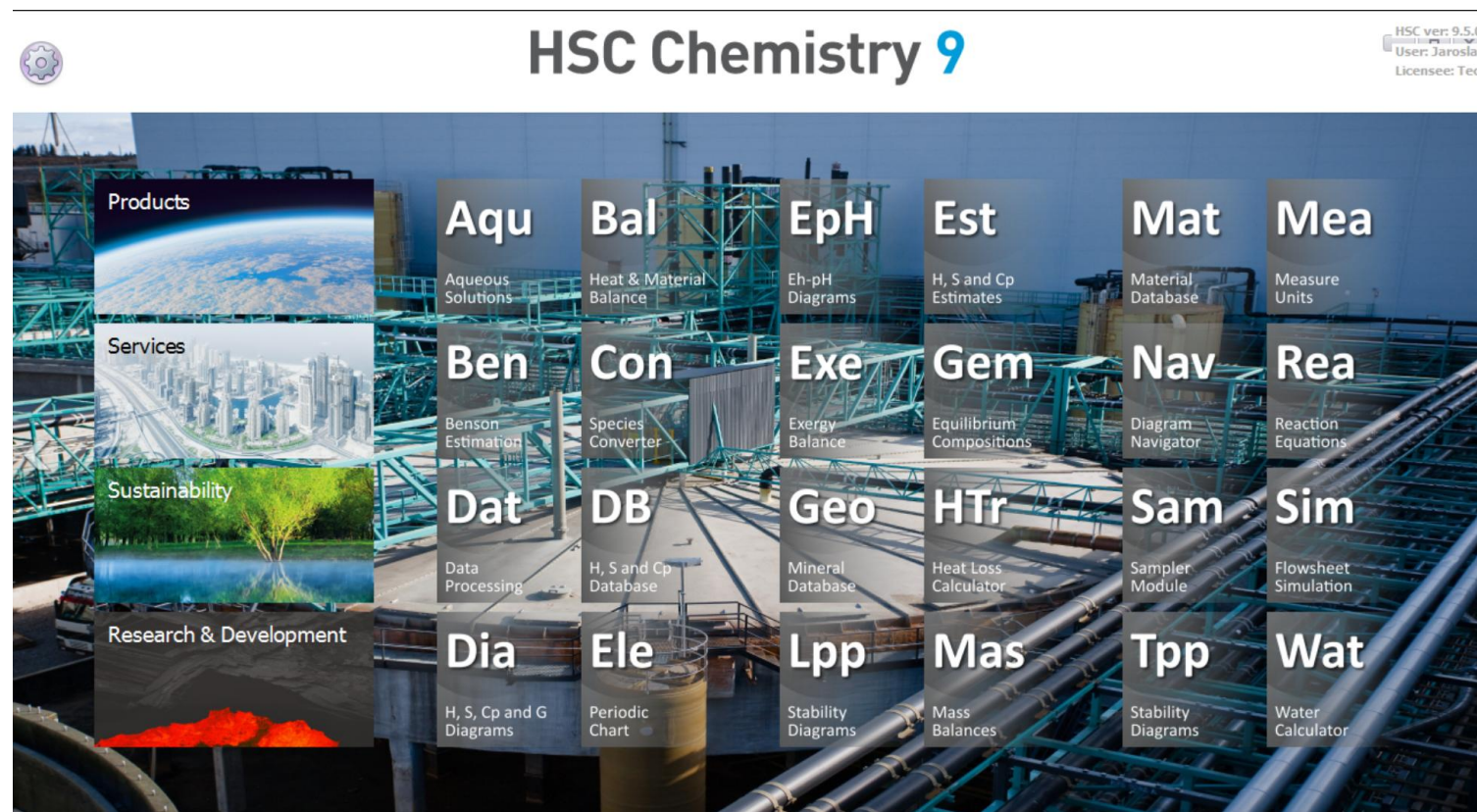
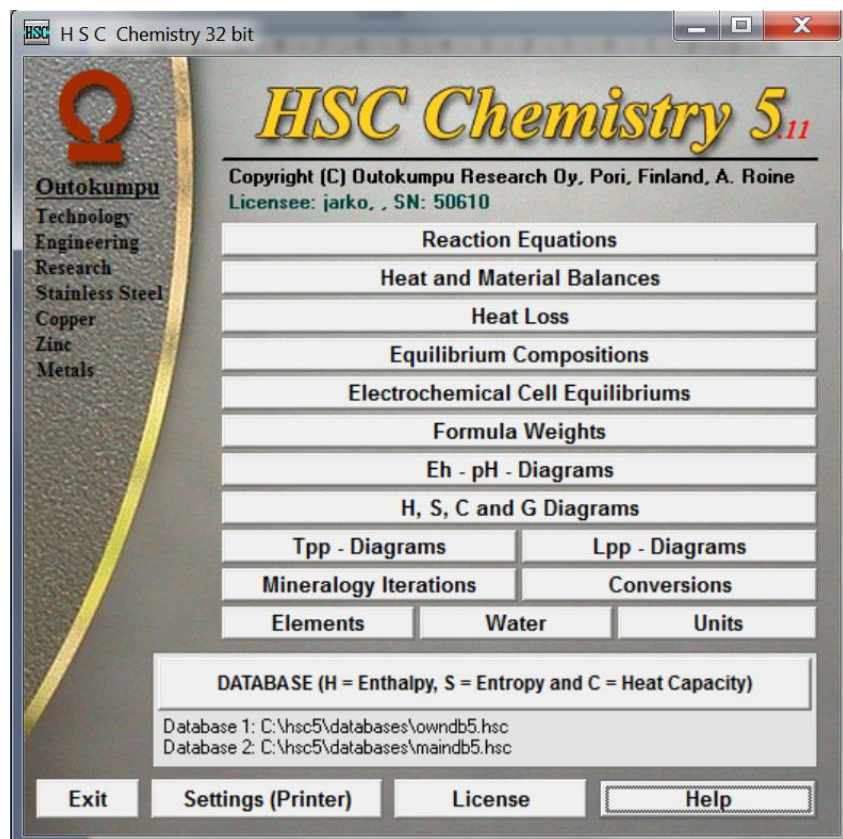
Databáza fyzikálno-chemických a metalurgických vlastností vysokopecných peliet – je vytvorená v programe Microsoft Excel a je priebežne doplňovaná pre účely laboratórnych experimentov redukcie vodíkom.

Materiálový výskum – vhodnosť surovín pre redukciu vodíkom

- 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 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.
- V rámci Mn rúd sa ruda Gabon vyznačovala vysokým obsahom pyroluzitu (MnO_2), priaznivou pórovitou mikroštruktúrou a nízkym obsahom kremičitanových zložiek, čo sú parametre podporujúce efektívnu viackrokovú redukciu vodíkom.
- Na ďalšie redukčné experimenty v atmosfére vodíka neboli použité vzorky Fe aglorúd, pretože ich zrnitosť bola nevhodná a vyžadovala by dodatočné technologické kroky skusovania na praktickú realizáciu testov.

Vytvorenie termodynamických modelov
pre redukciu oxidov železa a mangánu vodíkom.

Počítačové simulácie – termodynamické modelovanie

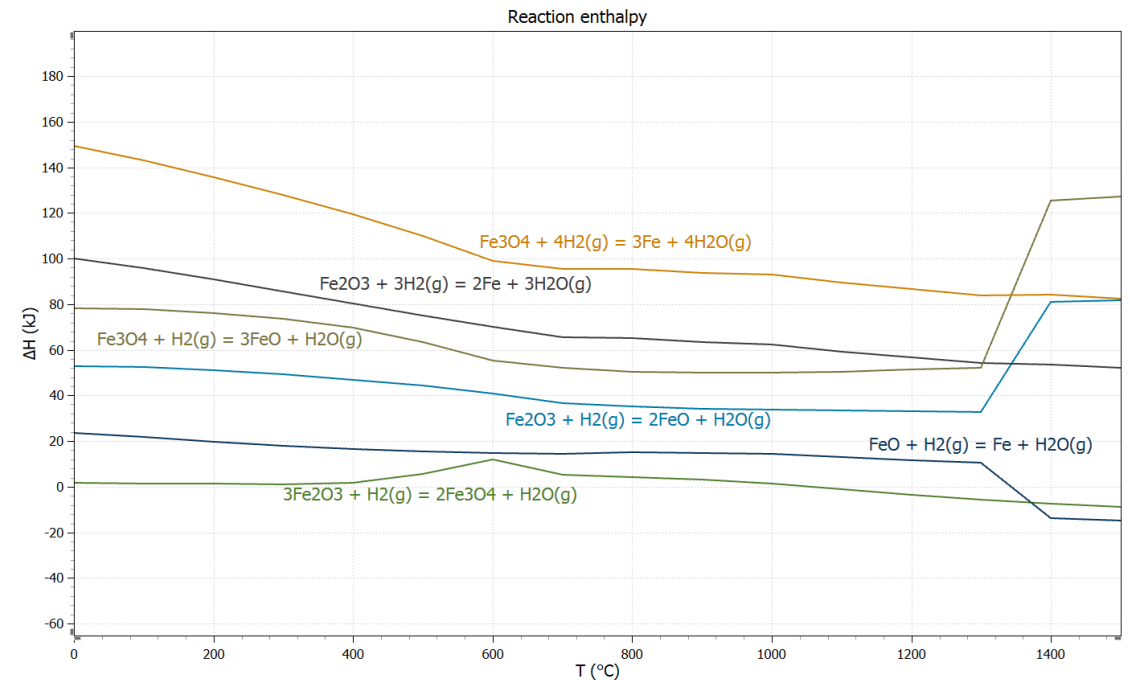
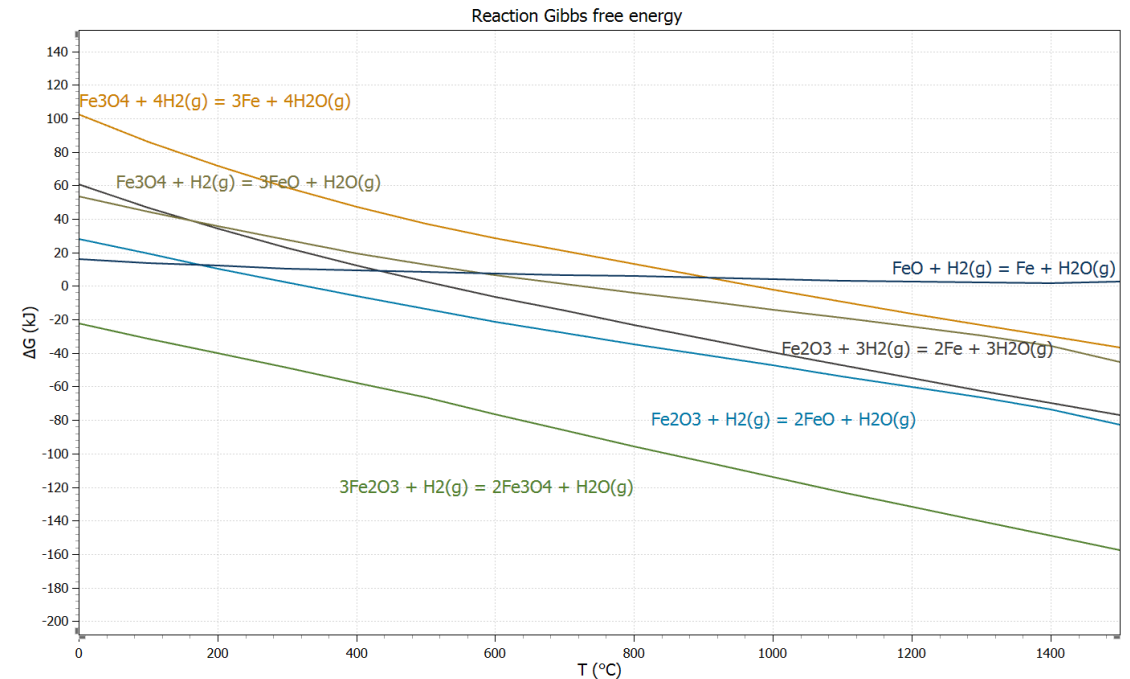


Predikcia podmienok redukcie, simulácia rovnováhy sústavy za definovaných podmienok, predikcia vplyvu teploty, koncentrácie a prietoku H_2 na výsledné zloženie redukovaných produktov.

Redukcia oxidov železa vodíkom

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

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



Redukcia oxidov železa vodíkom

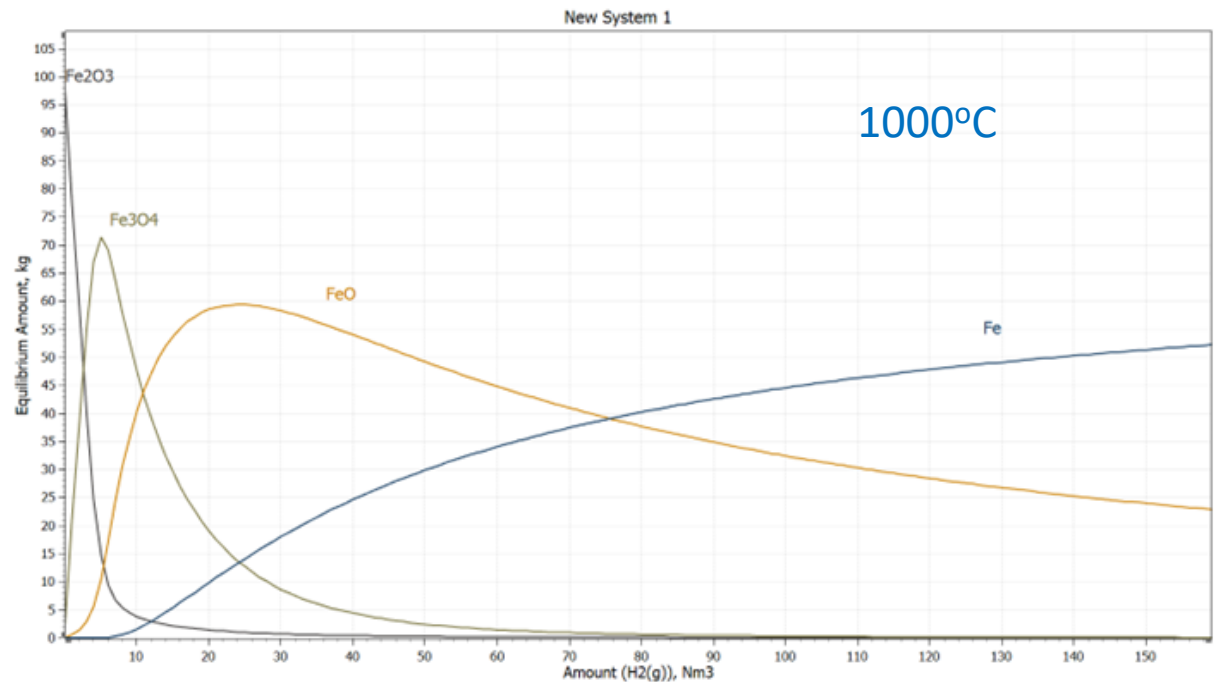
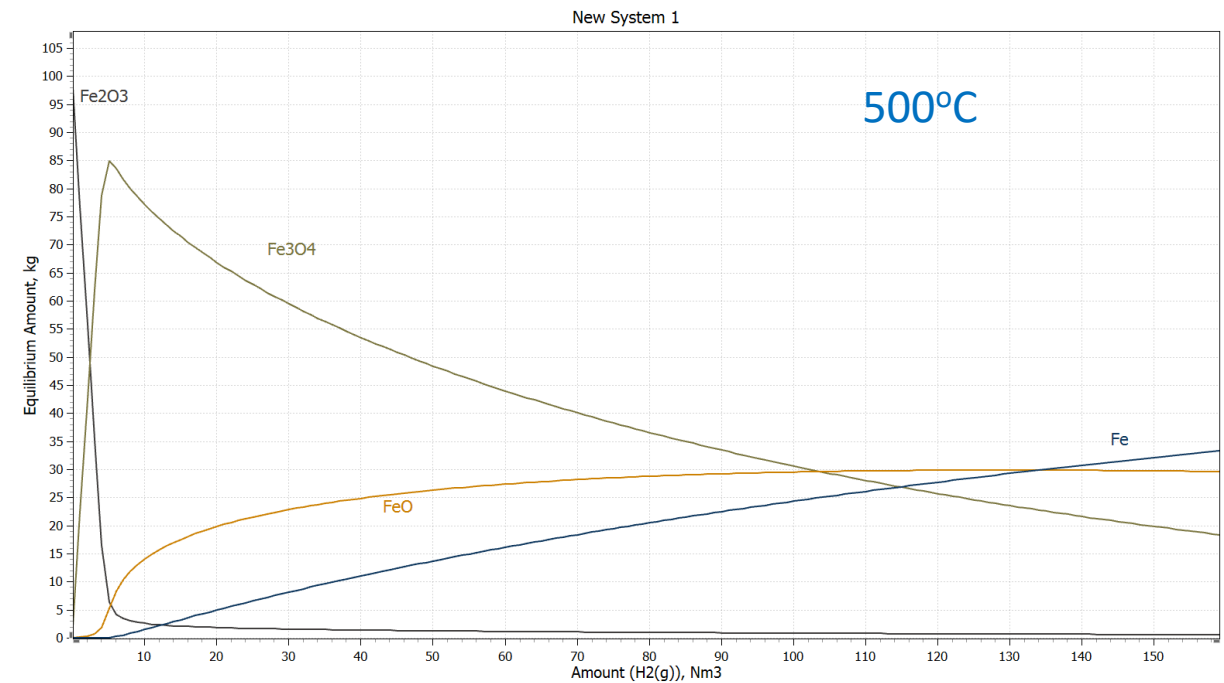
(prepočet na 100 kg Fe_2O_3)

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

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

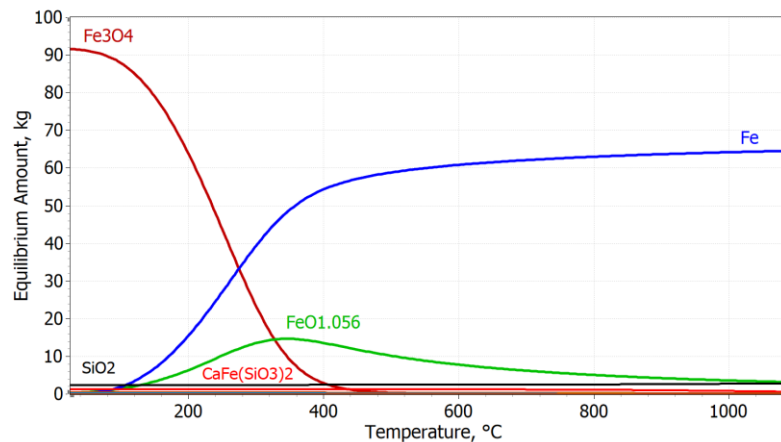
Pri teplote $1\,000^\circ\text{C}$ a množstve vodíka 160 m^3 dochádza k úplnej redukcii Fe_3O_4 na FeO a kovové Fe .

Teplota má zásadný vplyv na redukcii oxidov železa vodíkom.

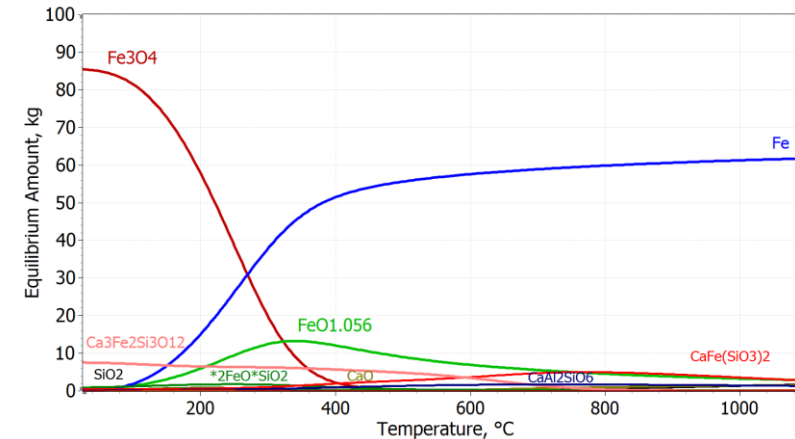


Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka

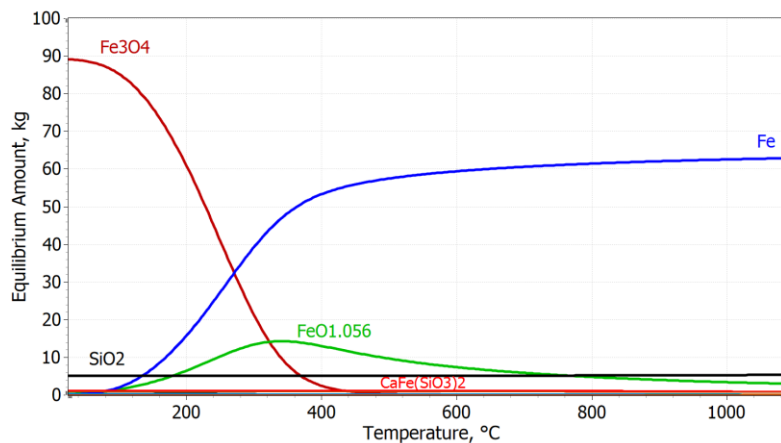
Hematit sa prakticky veľmi rýchlo a ľahko redukuje na magnetit a ten prechádza na Fe prednostne pri nižších teplotách, kde je FeO nestabilné a rozpadá sa na Fe_3O_4 a Fe. S nárastom teploty rastie okrem podielu vyredukovaného Fe aj podiel wústitu ktorý sa od 400°C pomaly redukuje na úkor nárastu Fe.



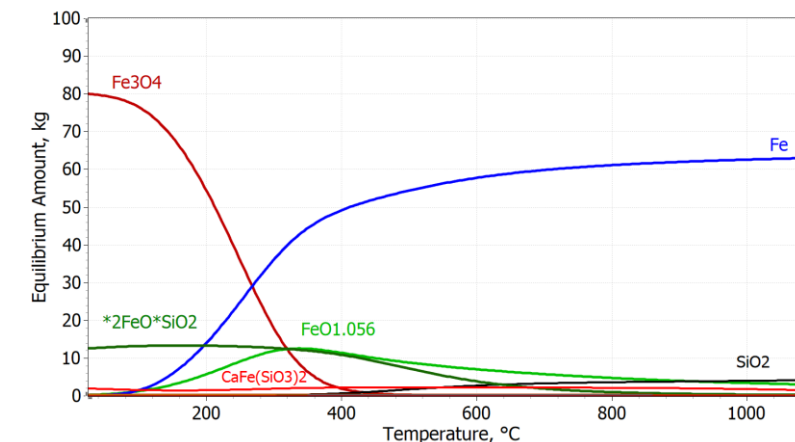
Pelety A



Pelety B

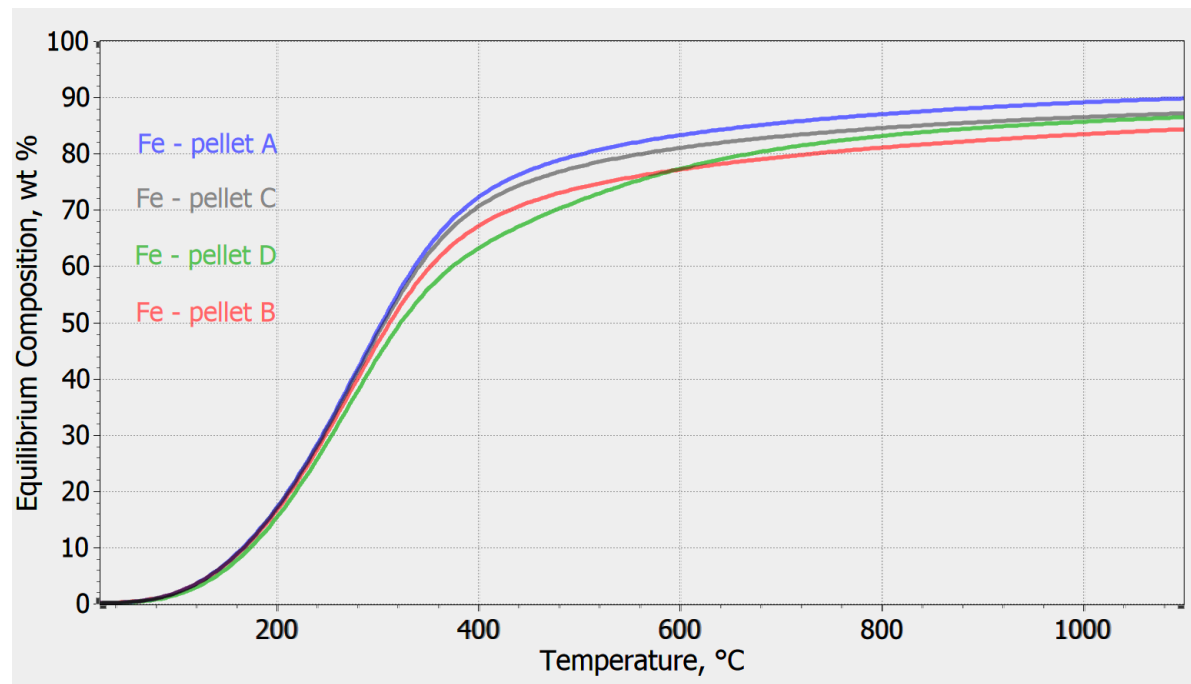


Pelety C



Pelety D

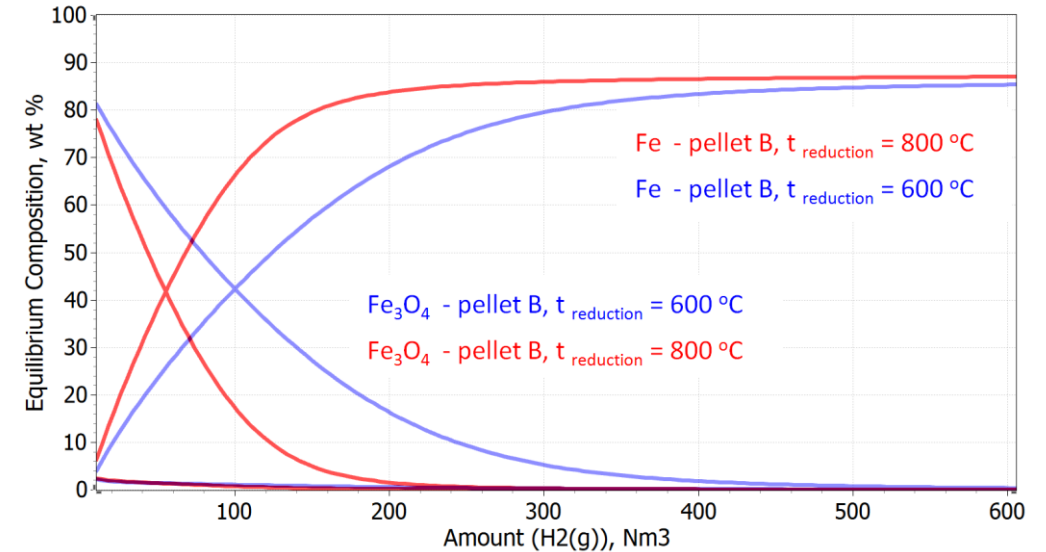
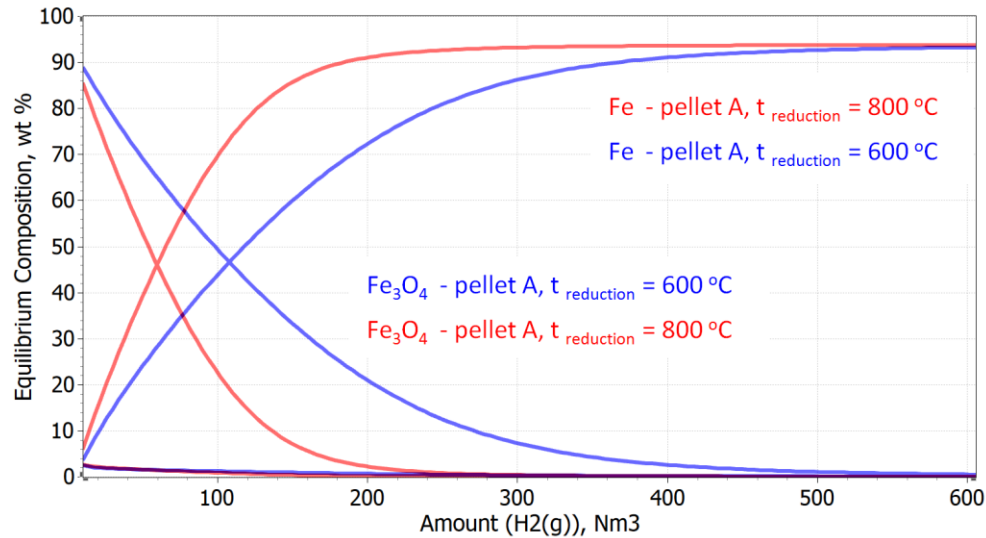
Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka



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

Redukcia Fe peliet v atmosfére vodíka

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



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

Redukcia oxidov mangánu vodíkom

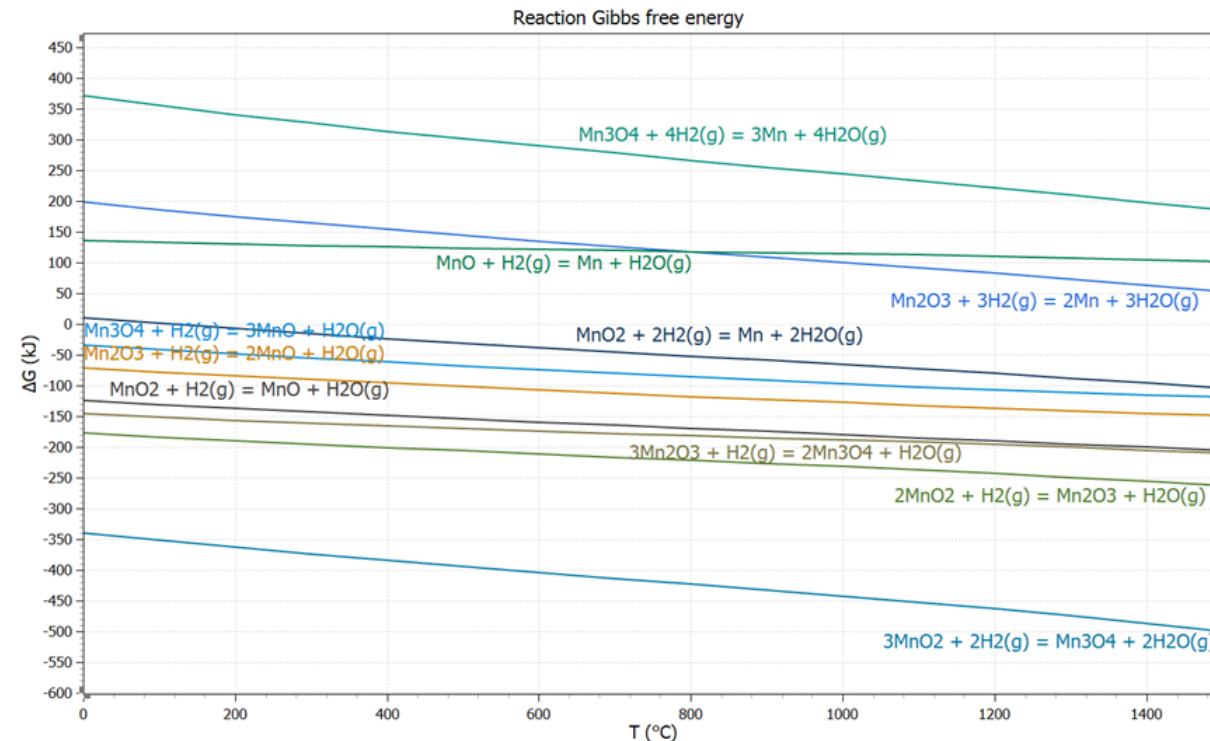
V danom teplotnom intervale 0 - 1500°C sú schodné reakcie redukcie vyšších oxidov Mn na nižšie oxidy. Najschodnejšou je reakcia MnO_2 na Mn_3O_4 .

Reakčný mechanizmus pri redukcii oxidov mangánu vodíkom je nasledovný:



Tieto redukčné reakcie sú schodné v celom sledovanom teplotnom intervale.

Neprebiehajú reakcie redukcie oxidov Mn na kovový Mn.



Redukcia oxidov mangánu vodíkom

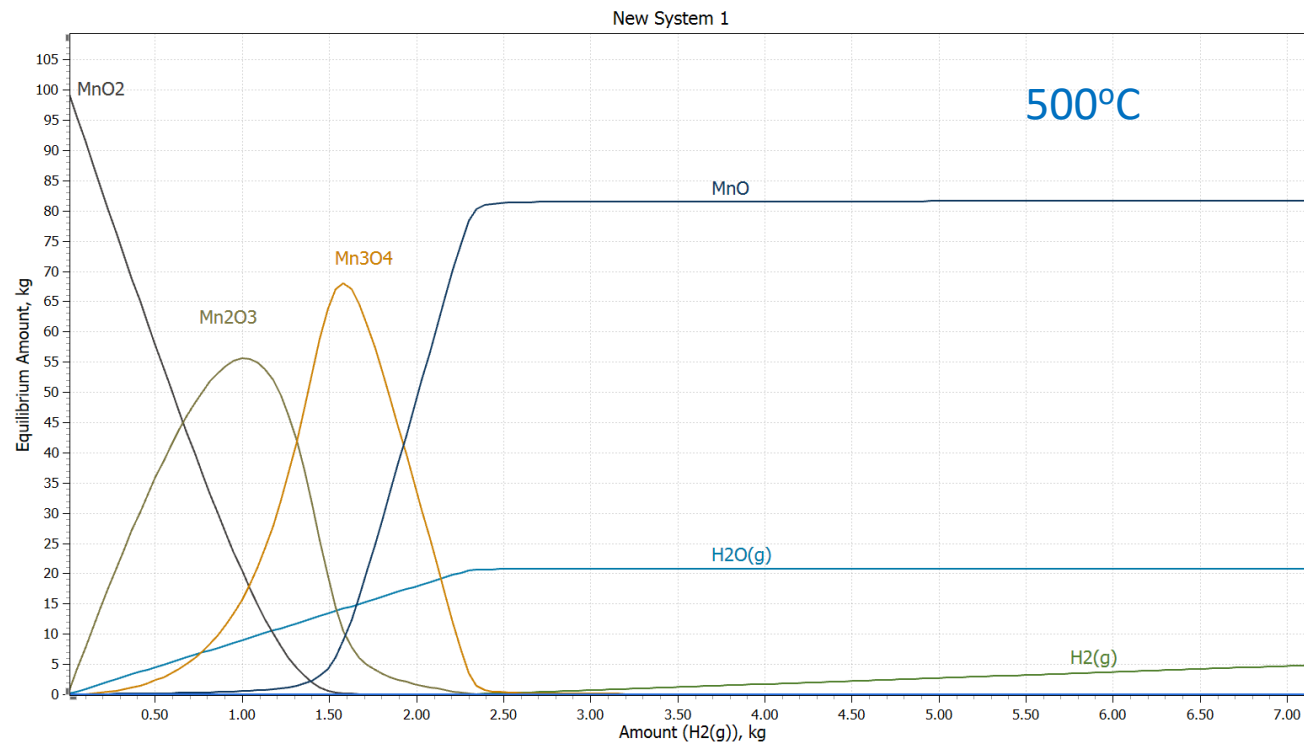
(prepočet na 100 kg MnO_2)

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

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

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

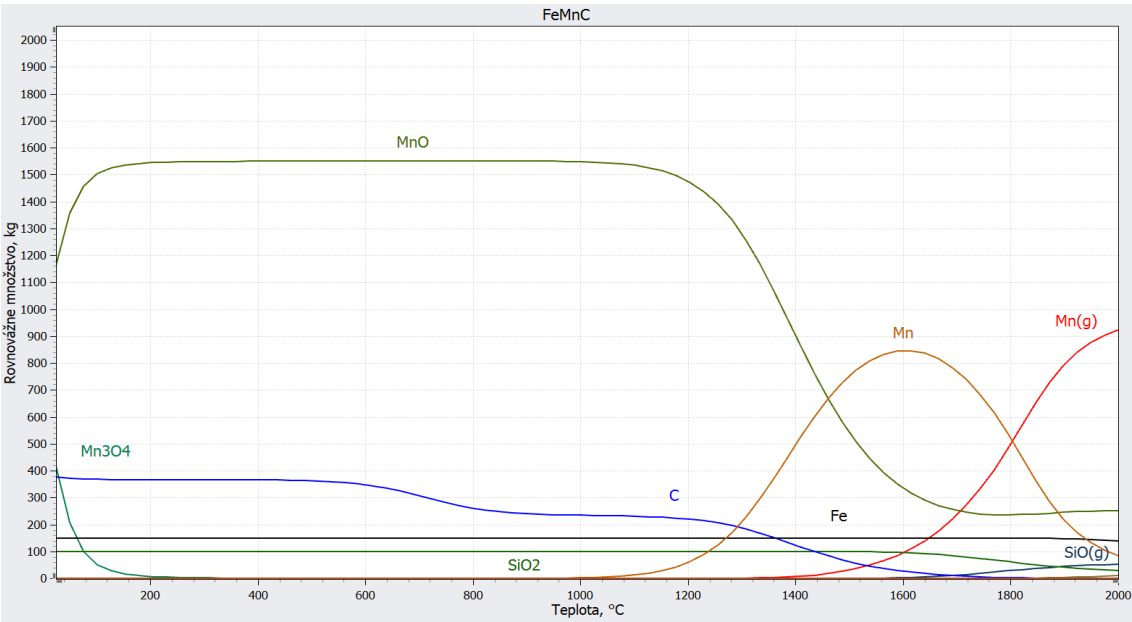
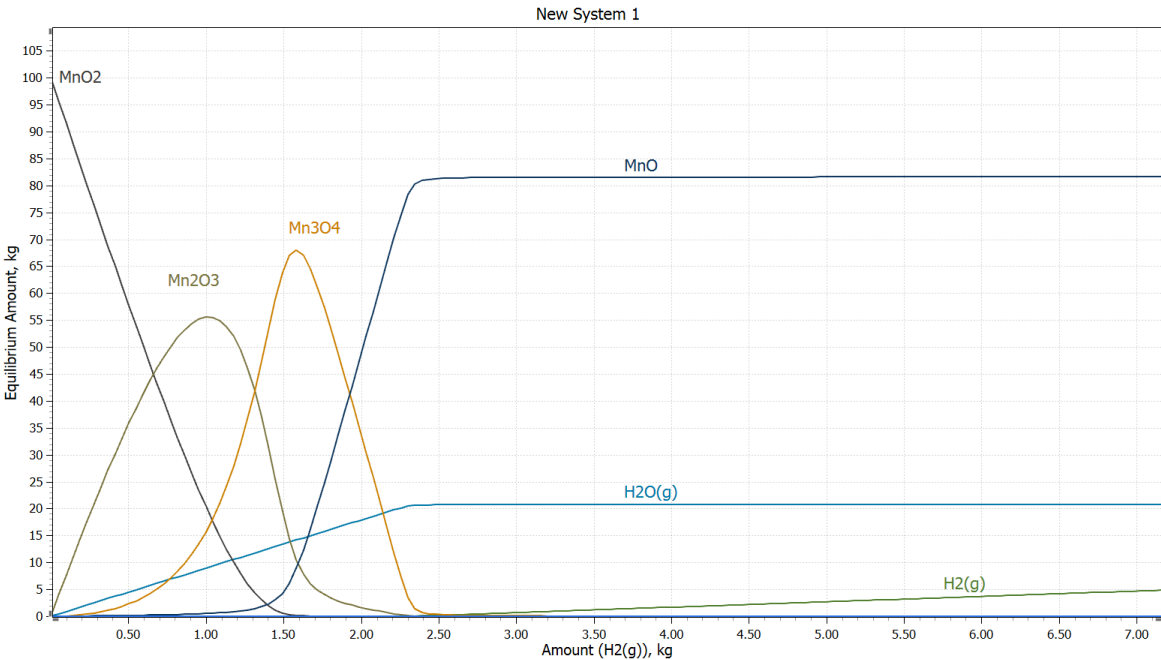
Na redukciu oxidov mangánu budú potrebné nižšie teploty ako v prípade redukcie oxidov železa.



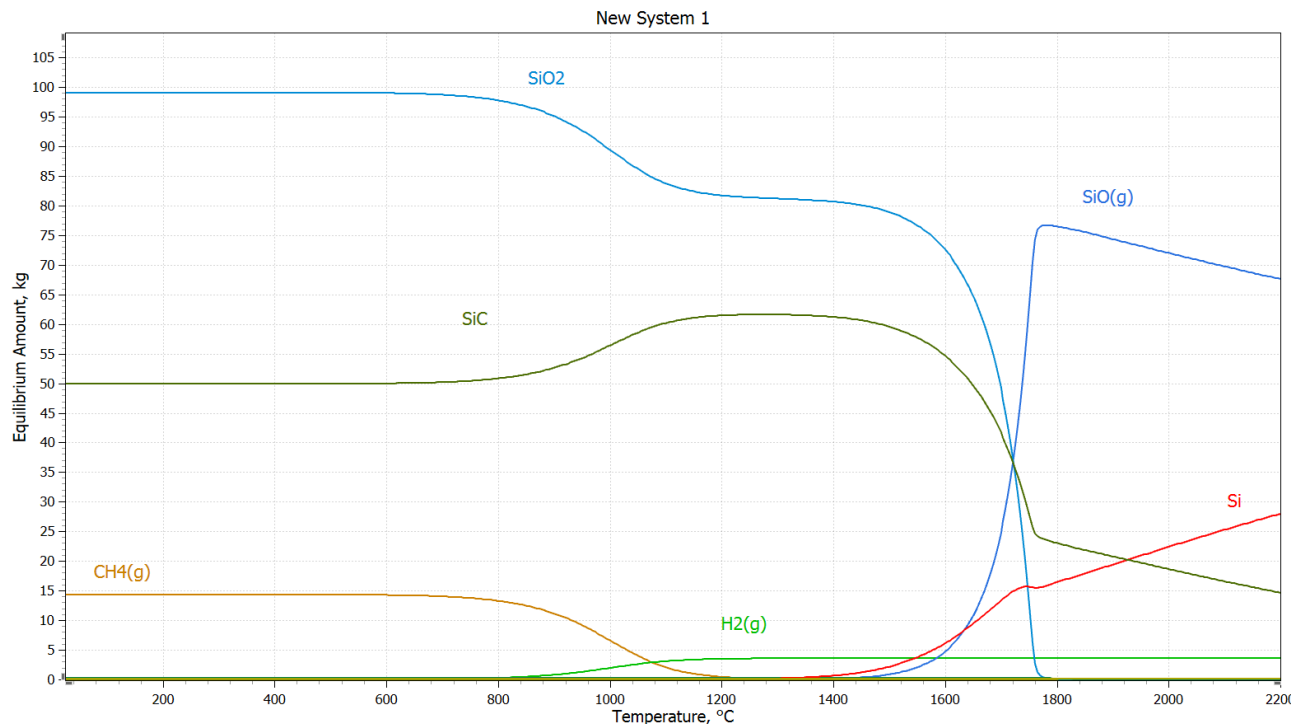
Matematicko–bilančný model Mn a FeMn

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

Heat and Material Balance - F:\Moje dokumenty\Vyskum\OFZ-vyrobnost\HSC vyrobnost\FeMn\CLBAL												
File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help												
P26												
	INPUT SPECIES (I)	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm3	Latent H kWh	Total H kWh	Lat H	Tot H	MW	Dens	DBNo
1	Mn ruda 1	25.000	31.378	2200.000	0.579	0.00	-4636.19					
2	MnO2	25.000	20.324	1766.871	0.348	0.00	-2935.80	0.000	-144.453	86.937	5.080	2
3	Fe2O3	25.000	0.329	52.515	0.010	0.00	-75.18	0.000	-228.611	159.692	5.240	2
4	SiO2	25.000	2.859	171.779	0.066	0.00	-723.36	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
5	Al2O3	25.000	0.517	52.761	0.013	0.00	-240.86	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
6	CaO	25.000	0.438	24.540	0.007	0.00	-77.18	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
7	MgO	25.000	0.219	8.834	0.002	0.00	-36.63	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
8	P2O5	25.000	0.017	2.454	0.001	0.00	-7.23	0.000	-418.069	141.945	2.300	2
9	H2O	25.000	6.675	120.245	0.131	0.00	-529.95	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
10	Mn ruda 2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00					
11	MnO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-144.453	86.937	5.080	2
12	Mn2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-265.800	157.874	4.500	2
13	Mn3O4	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-385.500	228.812	4.840	2
14	Fe2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-228.611	159.692	5.240	2
15	SiO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
16	Al2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
17	CaO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
18	MgO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
19	P2O5	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-418.069	141.945	2.300	2
20	H2O	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
21	Mn ruda 3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00					
22	MnCO3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-248.361	114.947	3.700	2
23	Mn(OH)2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-193.333	88.953	3.260	2
24	FeCO3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-205.713	115.856	3.900	2
25	SiO2	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-253.016	60.084	2.600	2
26	Al2O3	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-465.470	101.961	3.965	2
27	CaO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-176.367	56.079	3.340	2
28	MgO	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-167.111	40.304	3.580	2
29	P2O5	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-418.069	141.945	2.300	2
30	H2O	25.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00	0.000	-79.397	18.015	0.917	2
31	Fe triesky	25.000	2.142	130.000	0.030	0.00	-8.50					
32	Fe	25.000	1.979	110.500	0.014	0.00	0.00	0.000	0.000	55.847	7.860	2
33	Fe2O3*H2O	25.000	0.084	14.950	0.005	0.00	-2.76	0.000	-32.768	177.707	3.020	2



Termodynamická simulácia reakčného mechanizmu CH_4 s procesným plynom z výroby kremíka



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

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

Realizácia laboratórnych experimentov – referenčné vzorky.

Redukcia Fe rúd pomocou tuhých uhlíkatých redukovadiel

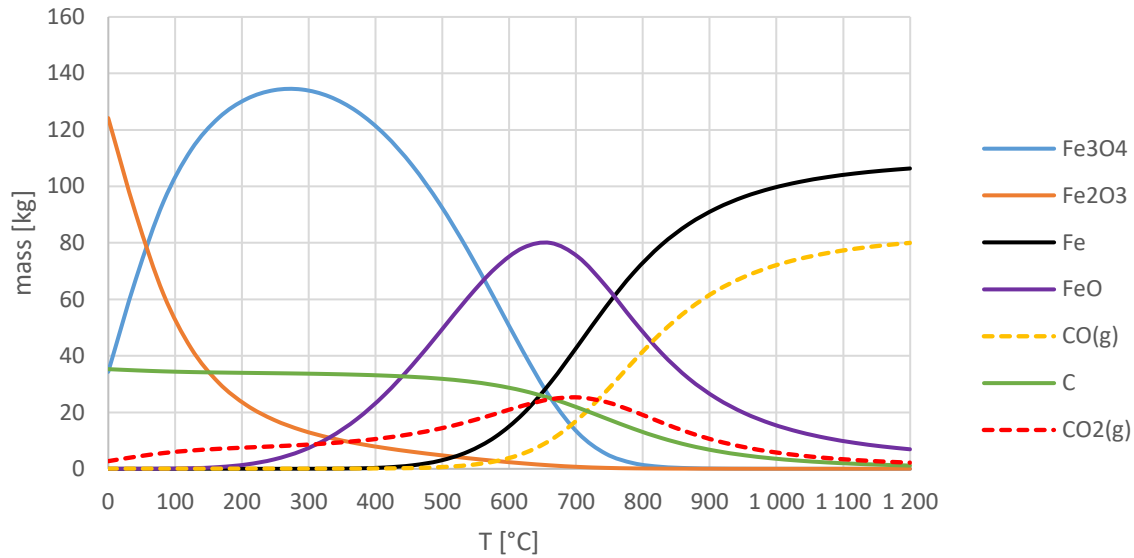
Vychádzajúc z doterajšieho rozboru teoretických poznatkov a štúdií v rámci aplikácie vodíka ako redukčného činidla a alternatívnej náhrady za klasické redukovadlá na báze uhlíka, boli realizované prvotné experimentálne práce na získanie referenčných vzoriek.

Prvé experimenty vysokoteplotnej redukcie boli uskutočnené na známych komoditách, ktoré boli analyzované v rámci materiálového výskumu. Konkrétne sa jednalo o dve ukrajinské aglorudy (Krivbas, Rudomain) a brazílsku rudu Carajas.

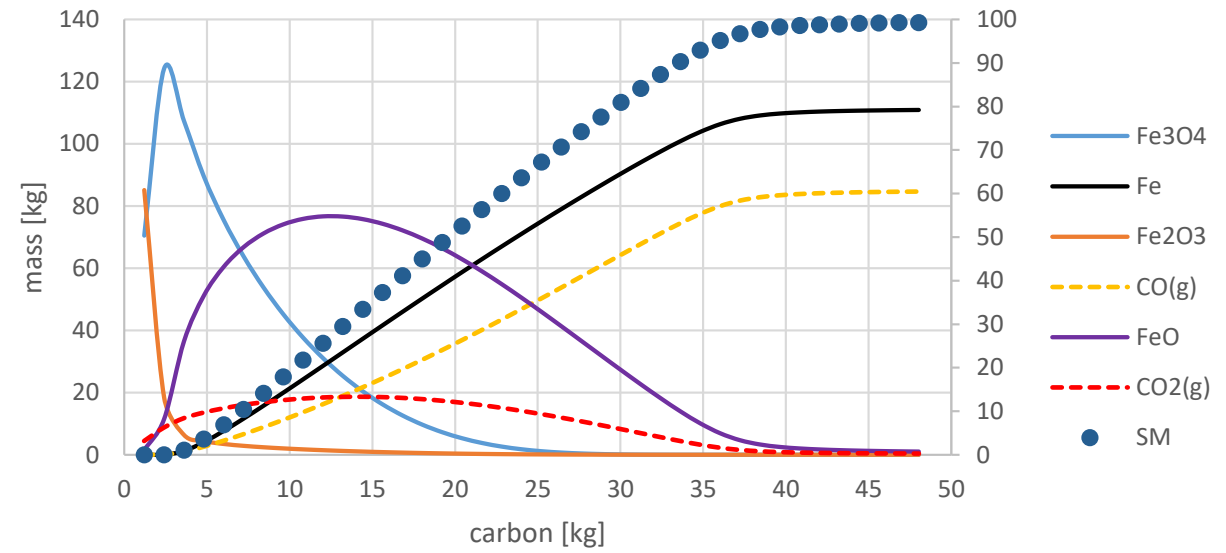
Ako redukčné činidlo sa z hľadiska porovnávania použilo tuhé redukovadlo na báze uhlíka (drevné uhlie). Použitie uhlíkatých redukovadiel na prvé experimenty bolo dôležité z hľadiska vytvorenia referenčného rámca, aby bolo možné porovnať a vyhodnotiť redukciu vodíkom nielen z hľadiska technologických,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

Termodynamické modelovanie karbotermickej redukcie Fe rudy Rudomain.

Vplyv T na redukcii 1mol Fe₂O₃ pri 3mol C

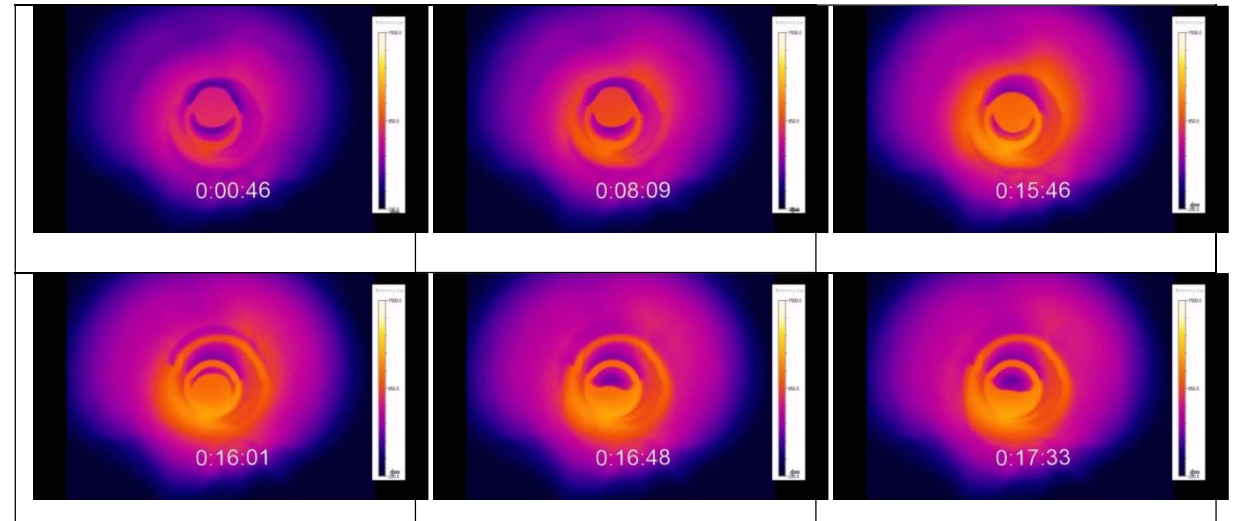
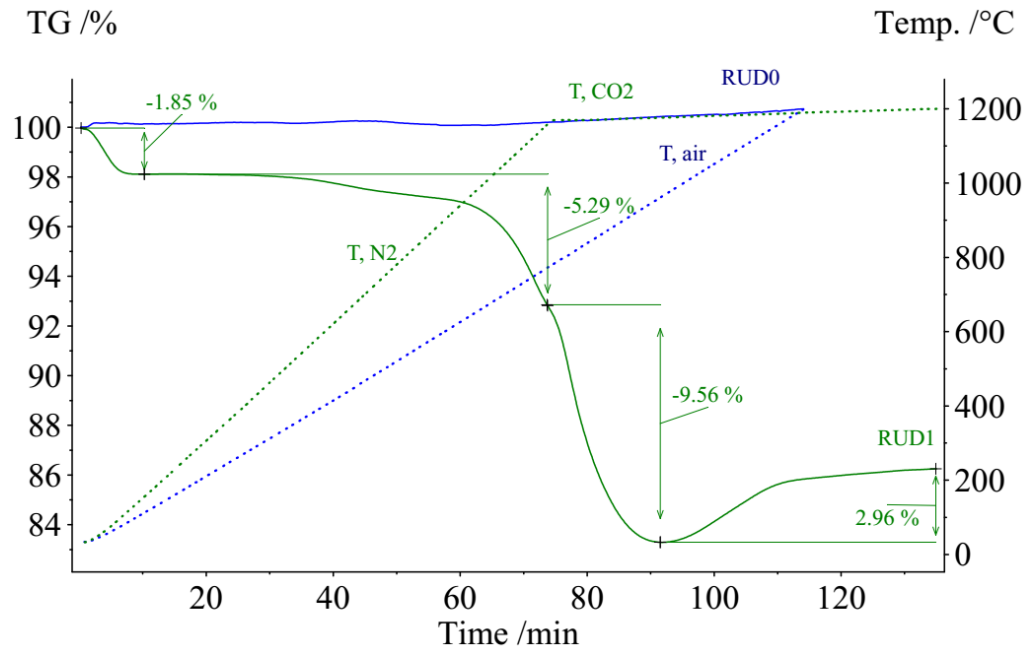


Vplyv C na redukcii a metalizácii Fe₂O₃ pri 1200°C



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

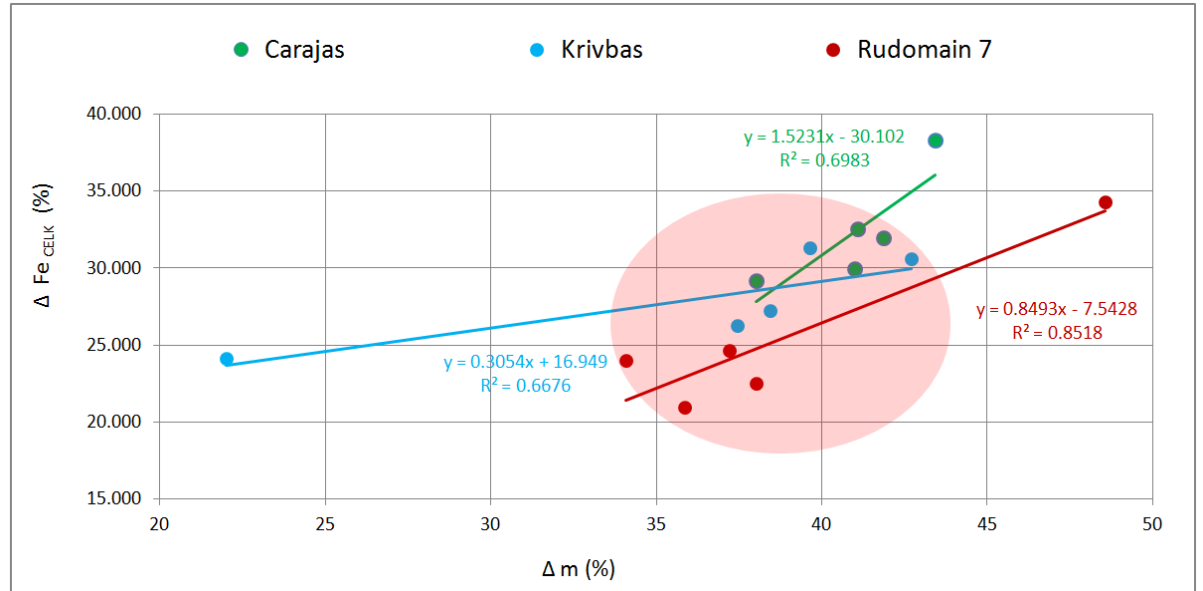
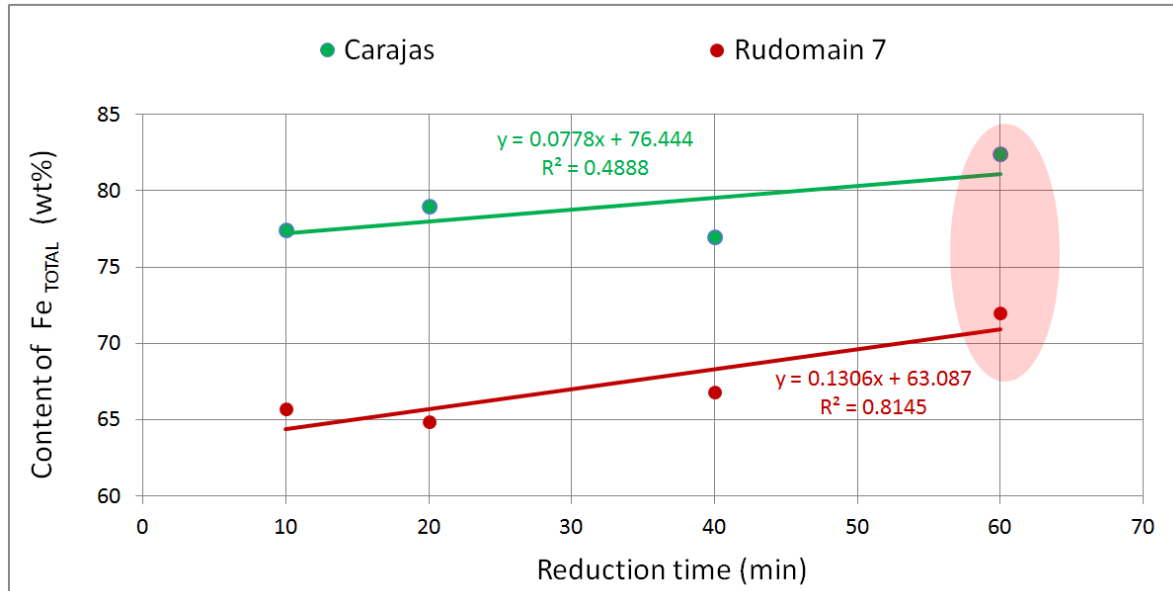
Vysokoteplotná stabilita zbalkov.



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

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

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

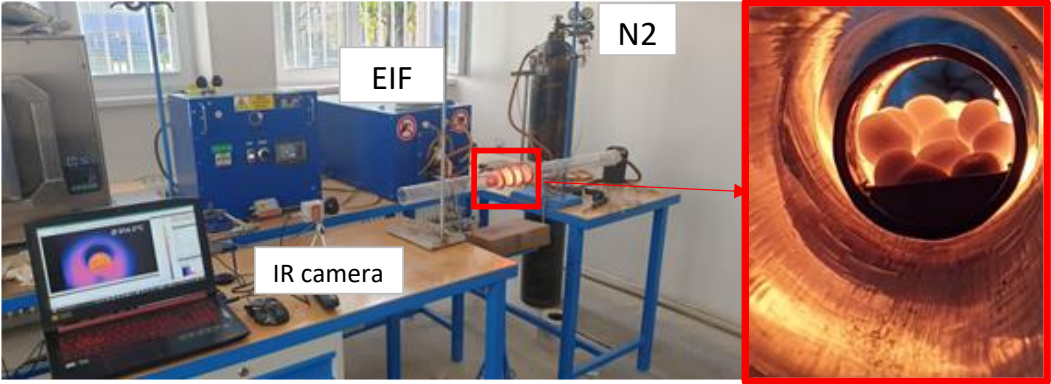
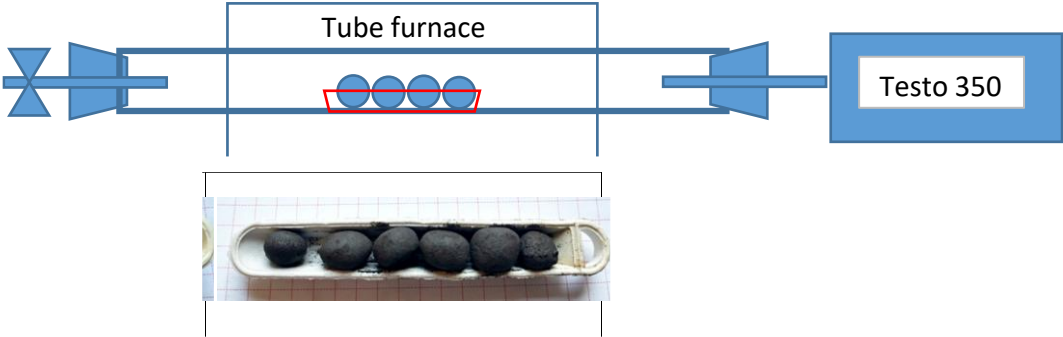


V priebehu experimentov v odporovej peci bola sledovaná súvislosť medzi zmenou hmotnosti a zmenou Fe_{CELK} vo vzorkách metalizovaných peliet.

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

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

Vysokoteplotná redukcia – porovnanie na rude Rudomain.



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

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

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

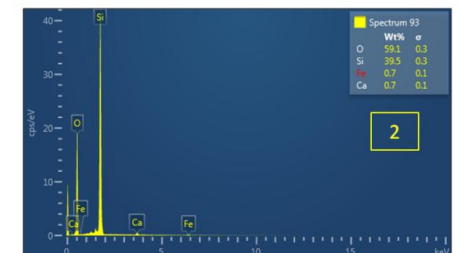
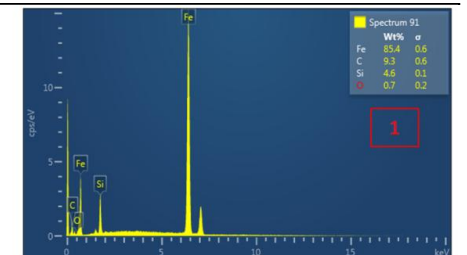
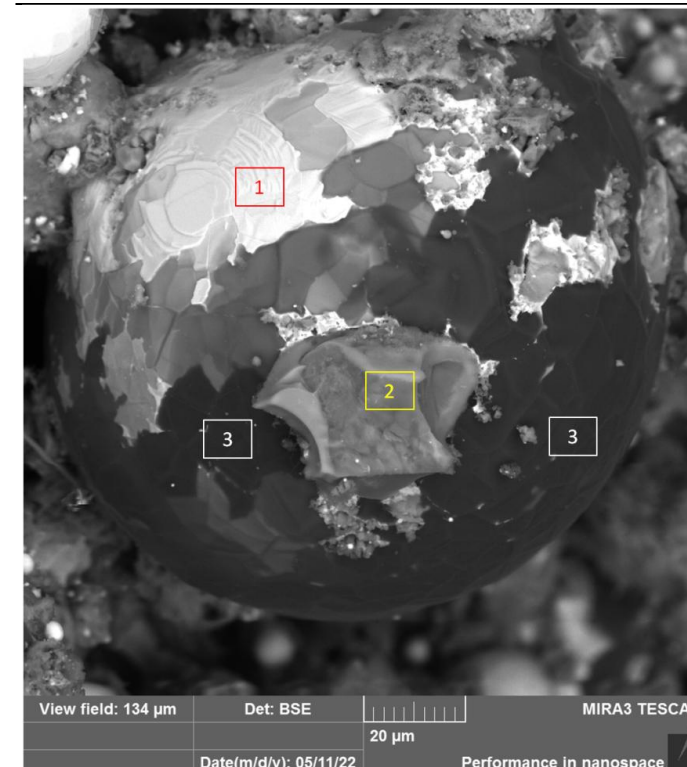
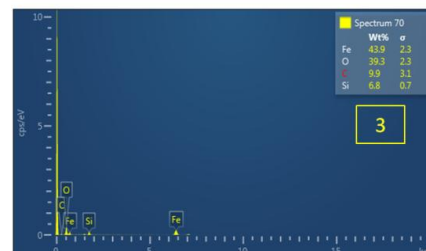
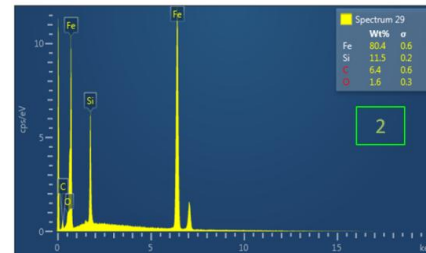
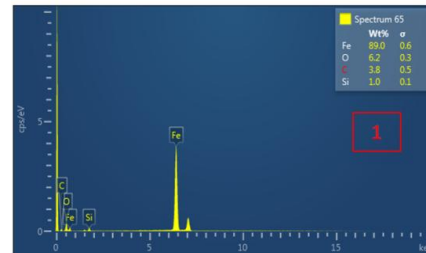
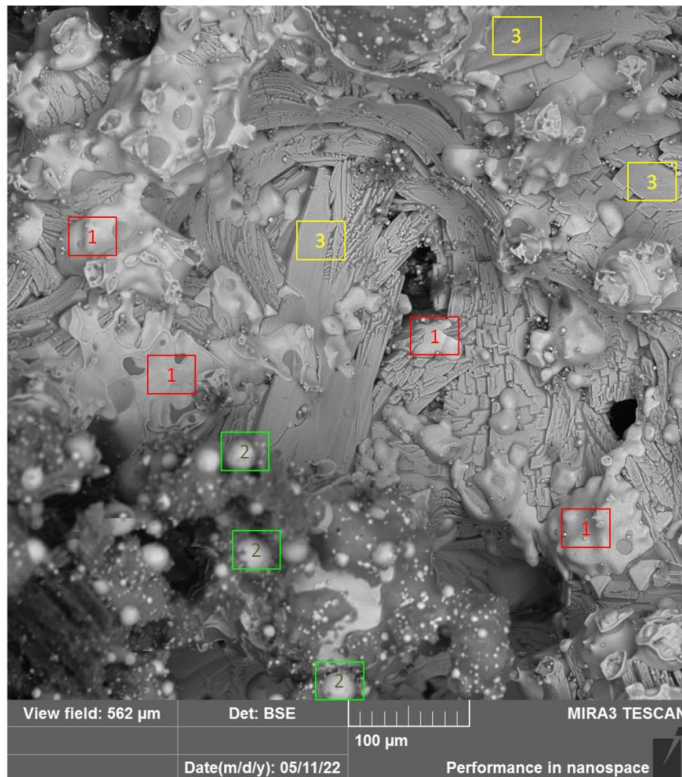
Mikroštruktúra metalizovaných produktov na báze Fe rudy Rudomain.



DRI 1



DRI 3

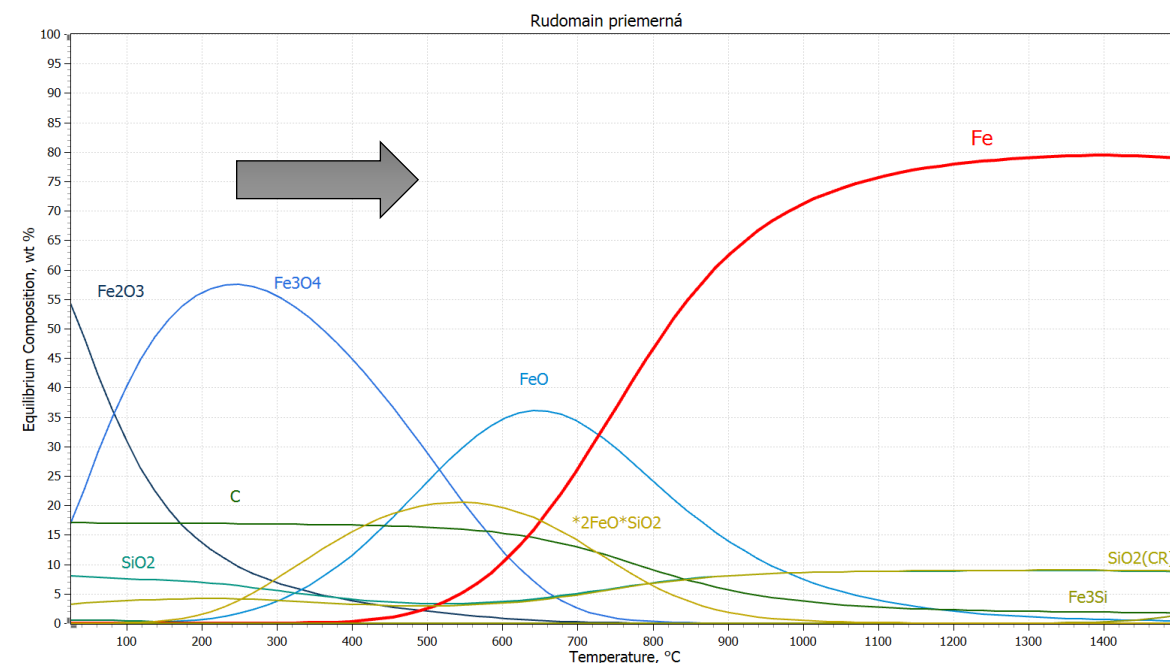


V mikroštruktúre DRI peliet vyrobených v Marshovej peci (vzorka DRI 1) je vidieť výrazne viac vyredukovaných zŕn ako v DRI peletách vyrobených v elektrickej indukčnej peci (vzorka DRI 3). Majoritné časti vzorky DRI 1 boli tvorené súvislými vyredukovanými oblasťami kovového železa, nízkouhlíkového karbidu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

Korelácia laboratórneho experimentu so simuláciou.



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



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

Redukcia Mn rúd pomocou uhlíkatých redukovadiel

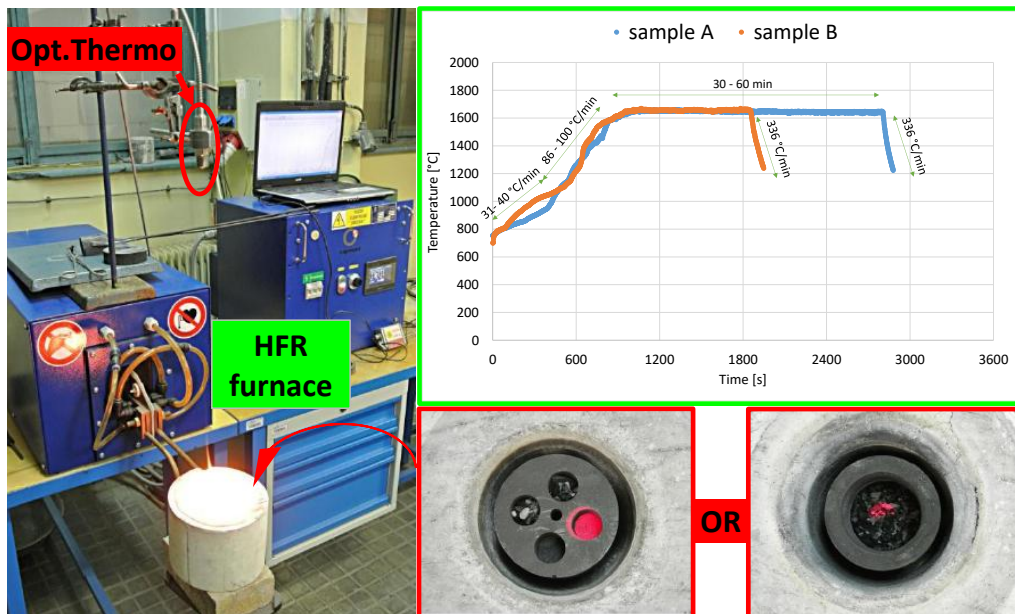
Vychádzajúc z doterajšieho rozboru teoretických poznatkov a štúdií v rámci aplikácie vodíka ako redukčného činidla a alternatívnej náhrady za klasické redukovadlá na báze uhlíka, boli realizované experimentálne práce na získanie referenčných vzoriek.

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

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

Vysokoteplotná redukcia Mn rudy Gabun

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



Mn ruda Gabun je z analyzovaných Mn rúd najkvalitnejšia a pre prvotné experimenty redukcie vodíkom aj najvhodnejšia.

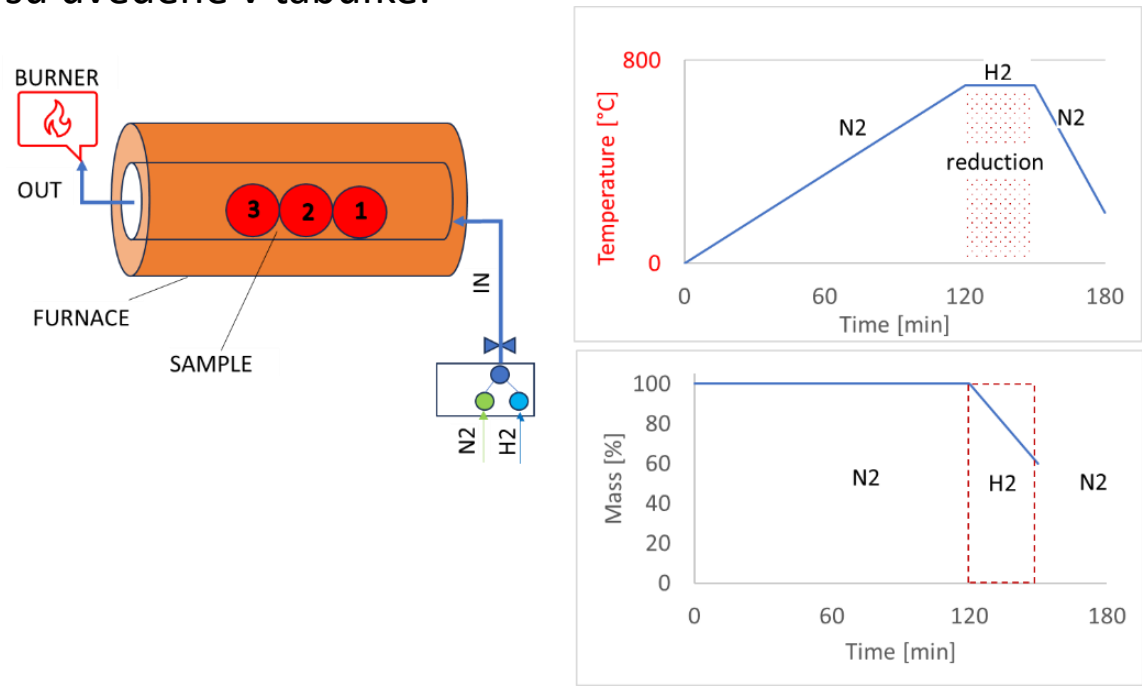
Obsah Mn_{CELK} je v tejto rude na úrovni 53 hm.%, pričom majoritná časť Mn je vo forme ľahko redukovateľného pyroluzitu. To sa prejavilo aj pri referenčnej vzorke, ktorá bola vyredukovaná pomocou uhlíkatého redukovača a po vysokoteplotnej redukcii pri teplote 1600°C bol dosiahnutý obsah Mn na úrovni 96 %.

Realizácia laboratórnych experimentov redukcie Fe peliet
vodíkom.

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

Testy redukcie vzoriek peliet prebehli v upravenej aparatúre podľa obrázka.

Podmienky redukcie peliet sú uvedené v tabuľke.



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

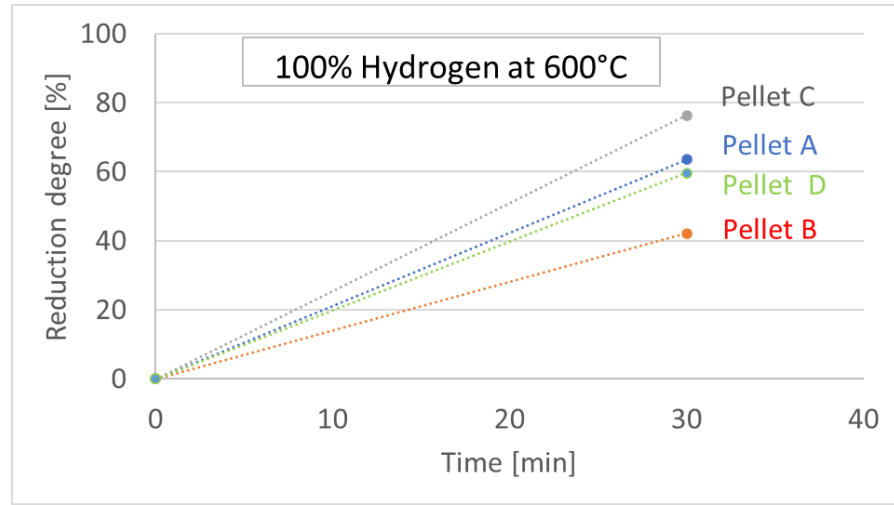
Atmosféra	inertná atmosféra - 100% N ₂ ; izotermická redukčná atmosféra - 100% H ₂
Prietok plynov	N ₂ – 3 l/min., H ₂ – 11 l/min.
Teploty	600 °C, 800 °C
Teplotná výdrž	30 min.
Vzorka	3 kusy peliet z každej vzorky

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

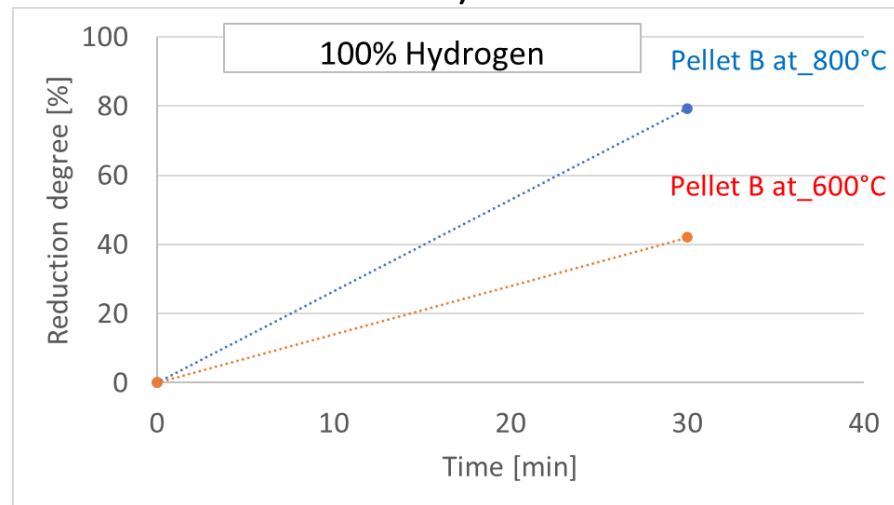
Grafy znázorňujú závislosť redukčného stupňa železných peliet na čase pri redukcii 100% vodíkom za rôznych podmienok.

Na obrázku a) sú výsledky experimentov pri teplote 600 °C pre štyri rôzne typy peliet. V priebehu 30 minút dosahujú vzorky C a A najvyšší redukčný stupeň, približne 80 %, čo naznačuje ich lepšiu redukovateľnosť pri tejto teplote. Na druhej strane, vzorka B vykazuje výrazne nižšiu redukciu, približne 50 % po rovnakom čase, čo naznačuje, že táto fluxovaná vzorka má nižšiu schopnosť redukcie za týchto podmienok.

Obrázok b) porovnáva redukovateľnosť vzorky B pri dvoch teplotách: 600 °C a 800 °C. Zatiaľ čo pri teplote 600 °C dosahuje vzorka po 30 minútach redukčný stupeň okolo 50 %, pri teplote 800 °C dosahuje takmer 80 %. Tento výrazný rozdiel ukazuje, že vyššia teplota výrazne zlepšuje rýchlosť a účinnosť redukcie peliet vodíkom.

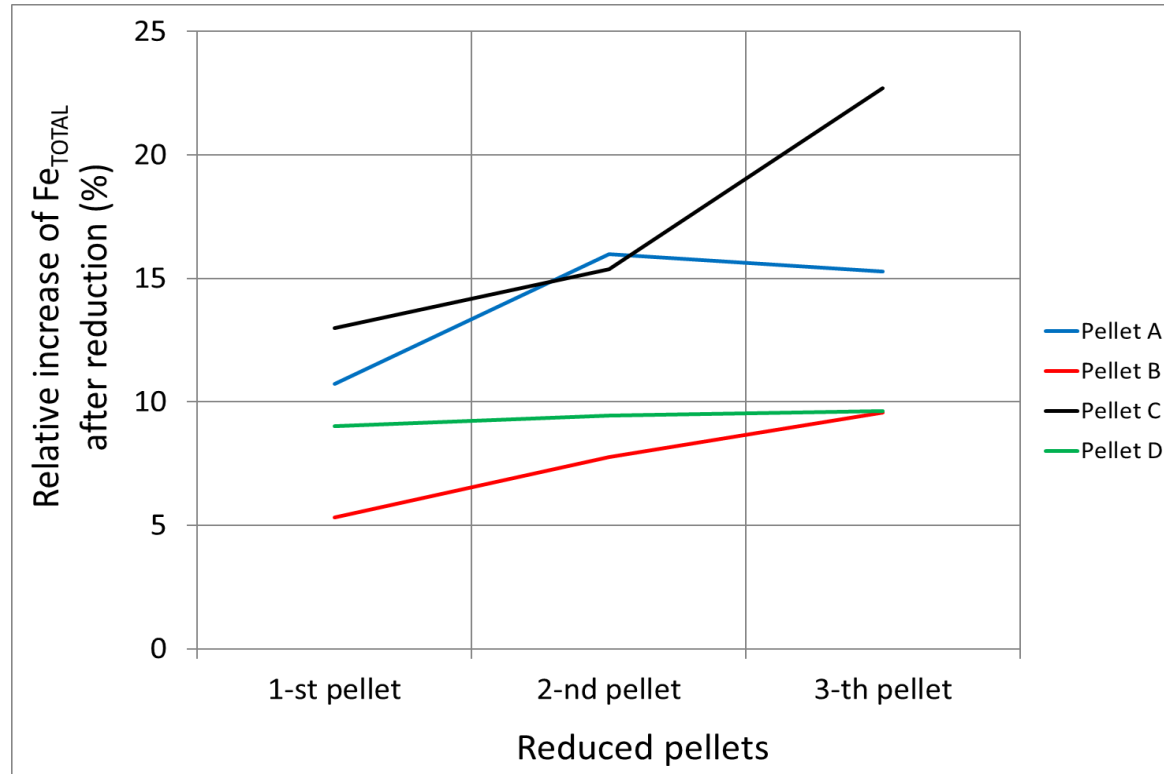


a)



b)

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

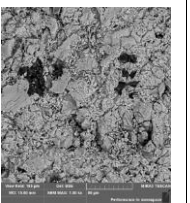
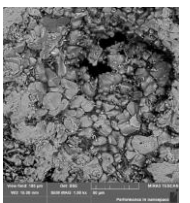
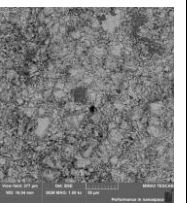
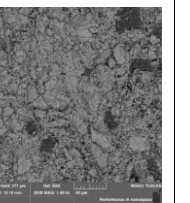
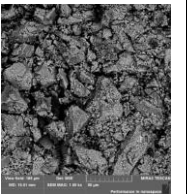
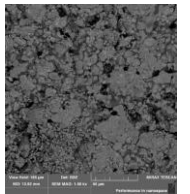
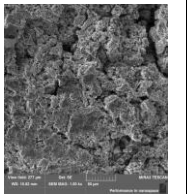
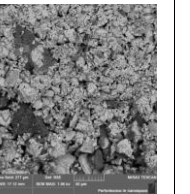


Porovnanie zmeny % Fe_{CELK} v peletách po redukcii v rámci experimentov v H₂

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

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

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

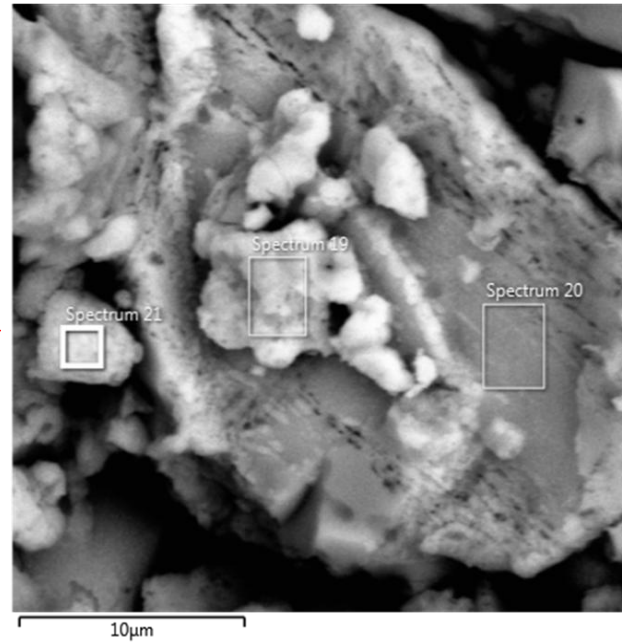
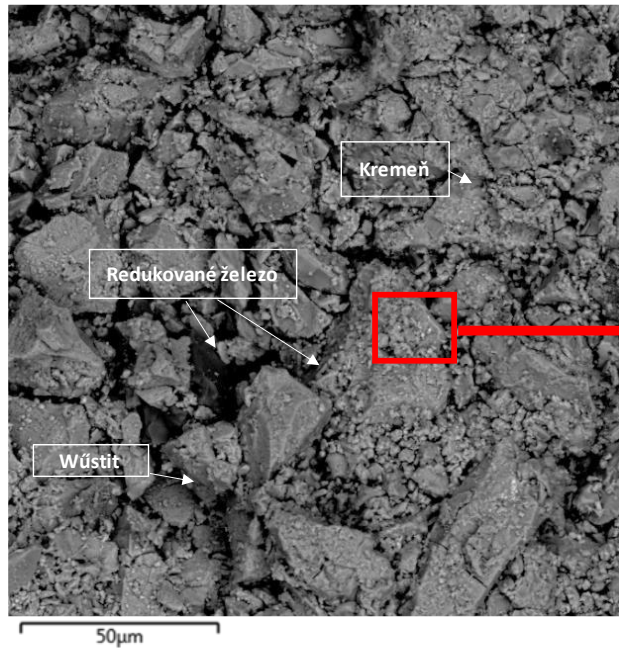
		Pelety A	Pelety B	Pelety C	Pelety D
Vstupná peleta	Foto				
	Makro				
	Mikro				
Peleta po redukcii H ₂ pri 600 °C	Foto				
	Makro				
	Mikro				

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

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

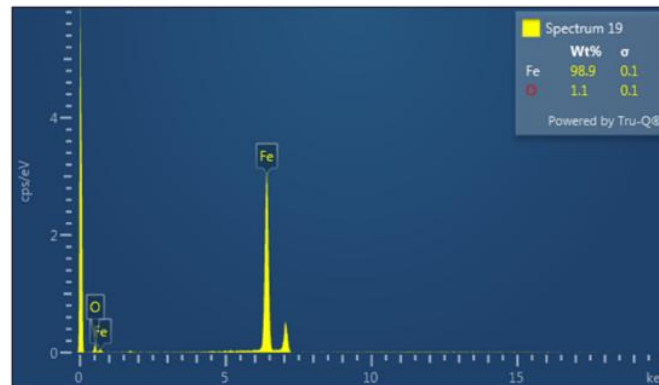
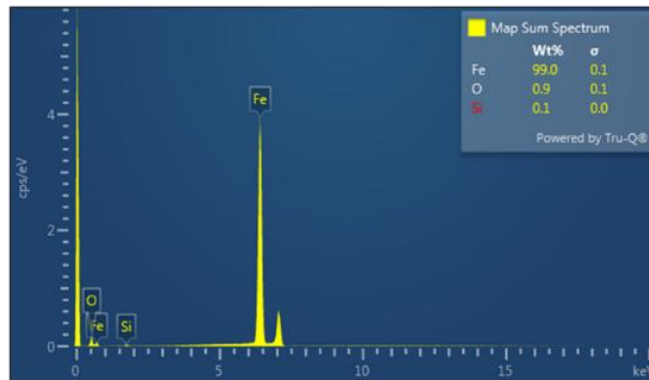
Táto znížená pevnosť zodpovedá zmene štruktúry počas redukcie, nárastu pórovitosti a oslabeniu väzieb v dôsledku fázových premien.

Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



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

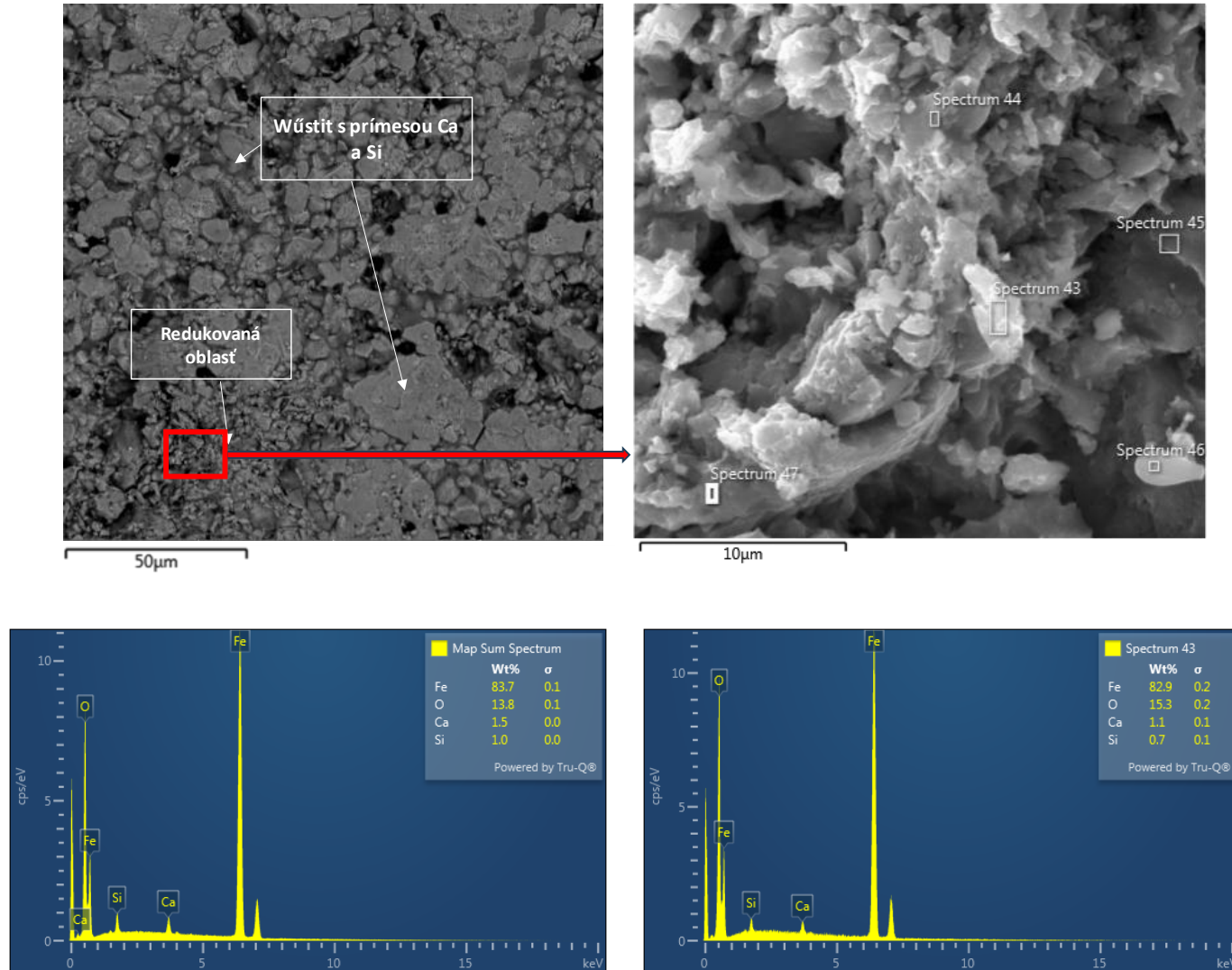
Štruktúra týchto peliet vykazuje zmeny v morfológii a tvare zŕn v porovnaní s pôvodnou vzorkou. V štruktúre sa nachádzajú malé útvary na báze vyredukovaného železa.



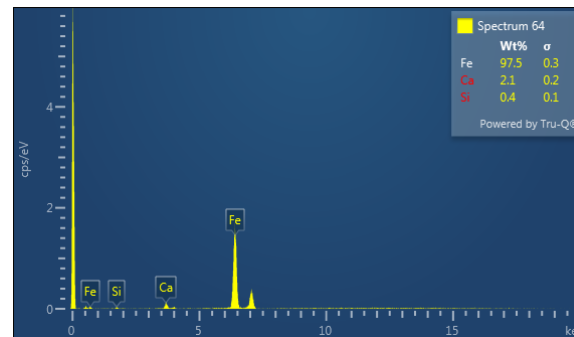
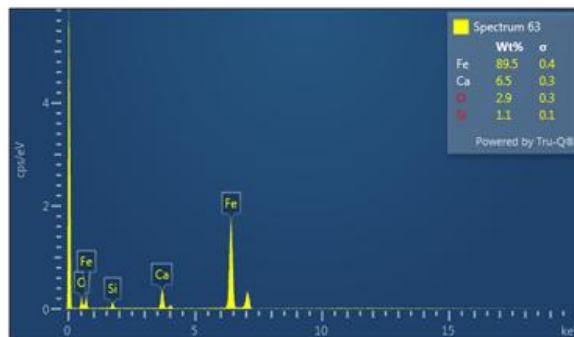
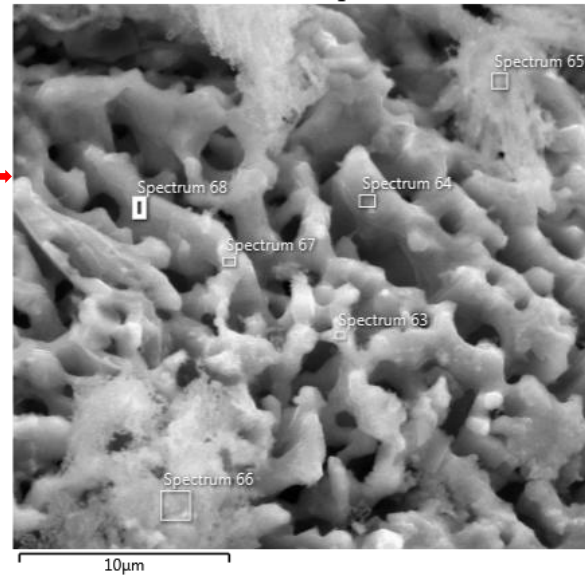
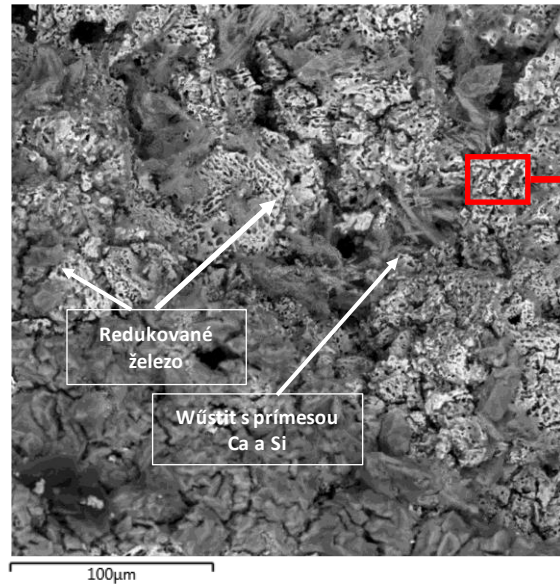
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka

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

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



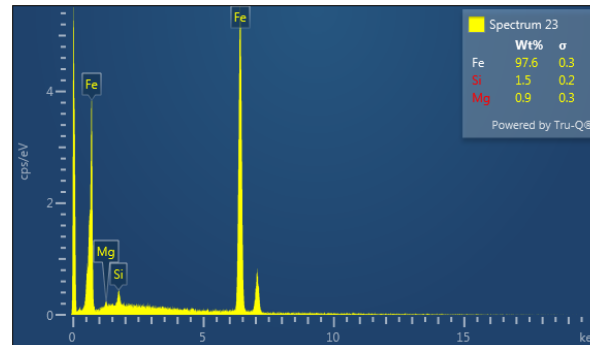
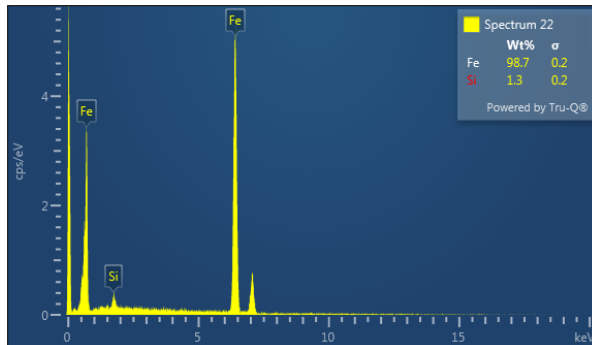
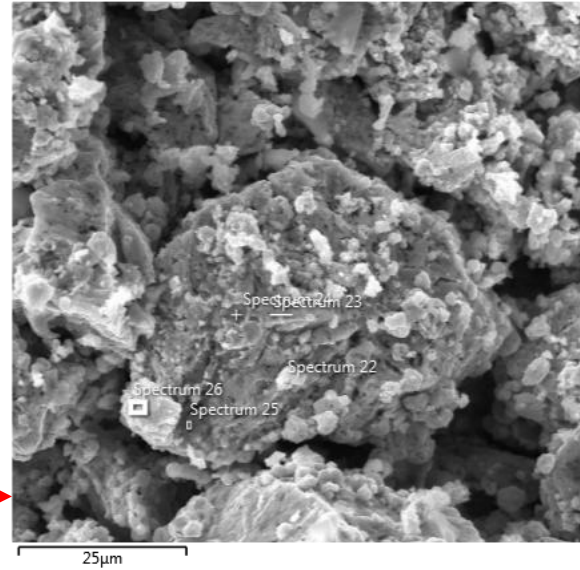
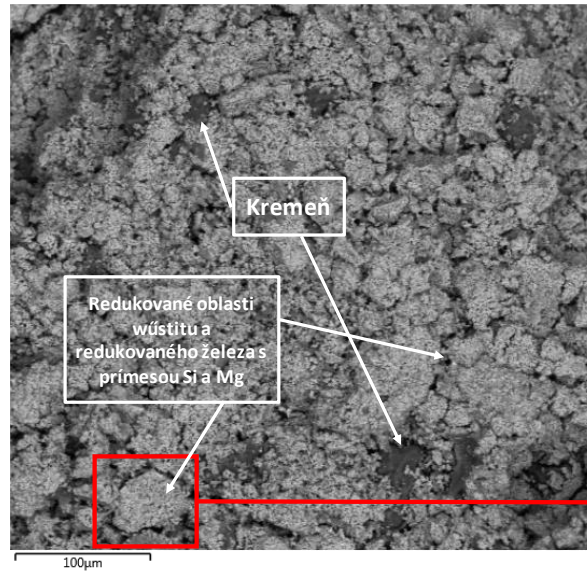
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



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

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

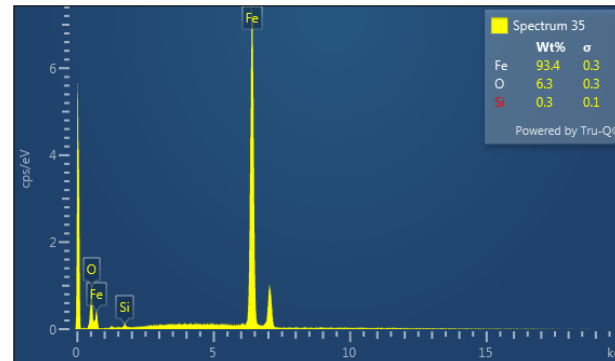
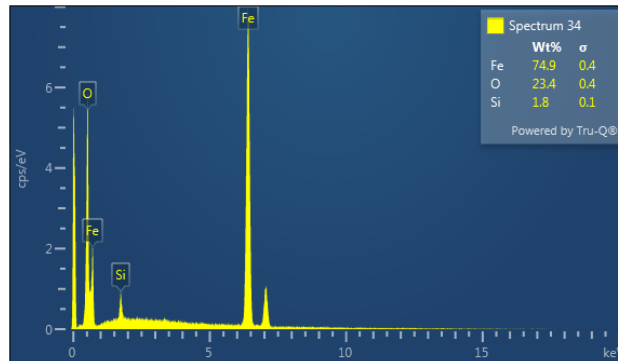
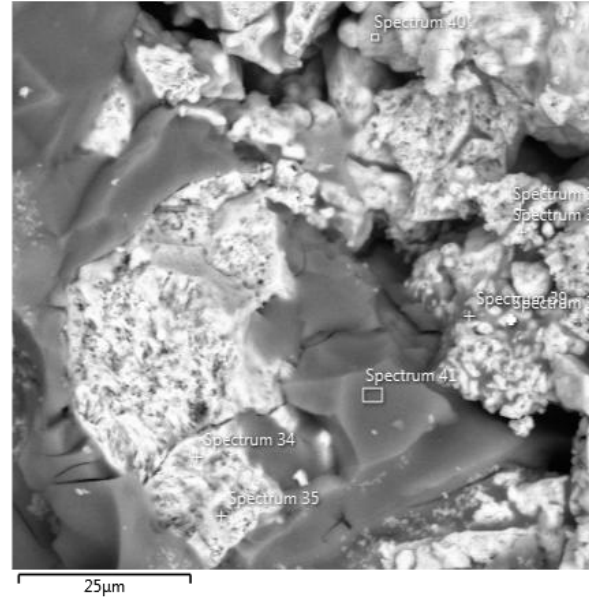
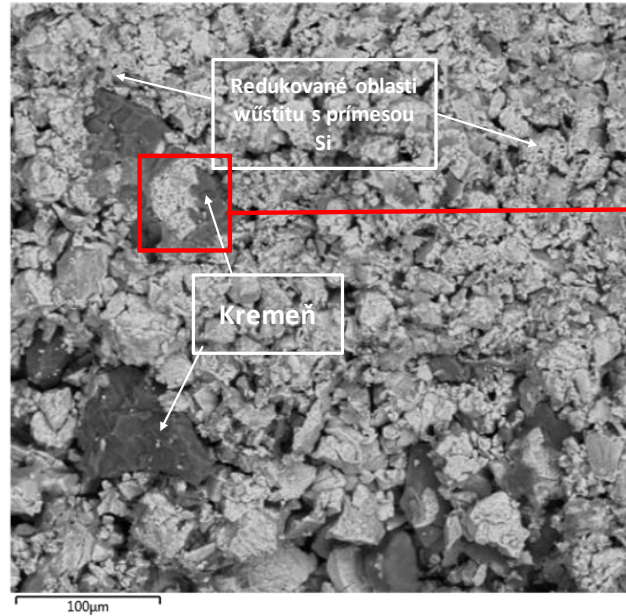
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



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

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

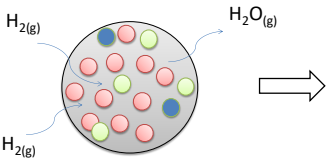
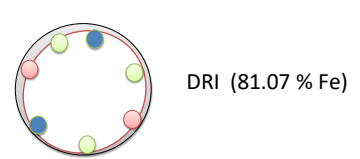
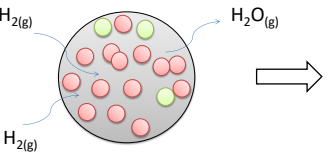
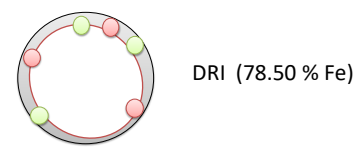
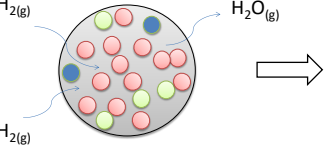
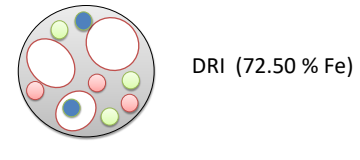
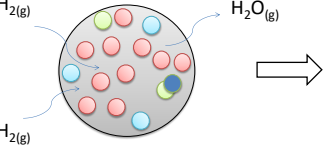
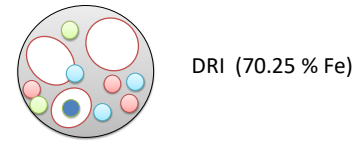
Mikroštruktúry redukovaných peliet v atmosfére 100 % vodíka



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

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

Redukcia Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

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

Legenda:

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

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

Jeden z významných rozdielov v stupni redukcie peliet C a A môže byť vyššia pórovitosť peliet C, čo má veľmi pozitívny vplyv na redukčné reakcie plynným vodíkom.

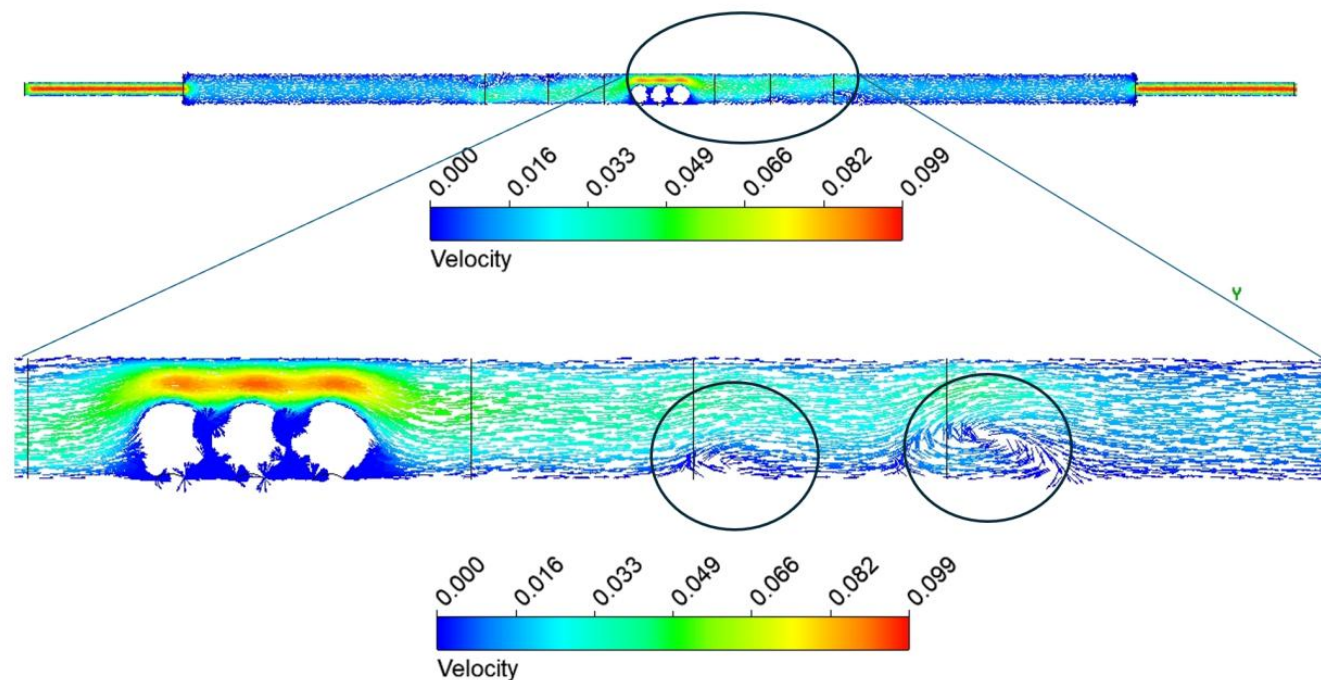
V prípade peliet B bola v redukovanom produkte prítomná ťažko redukovateľná fáza železovápenatých kremičitanov z pôvodnej pelety, ktorá zhoršuje redukčné reakcie.

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

Tvorba simulácii prúdenia redukčného plynu H₂.

Simulácia prúdenia redukčného plynu

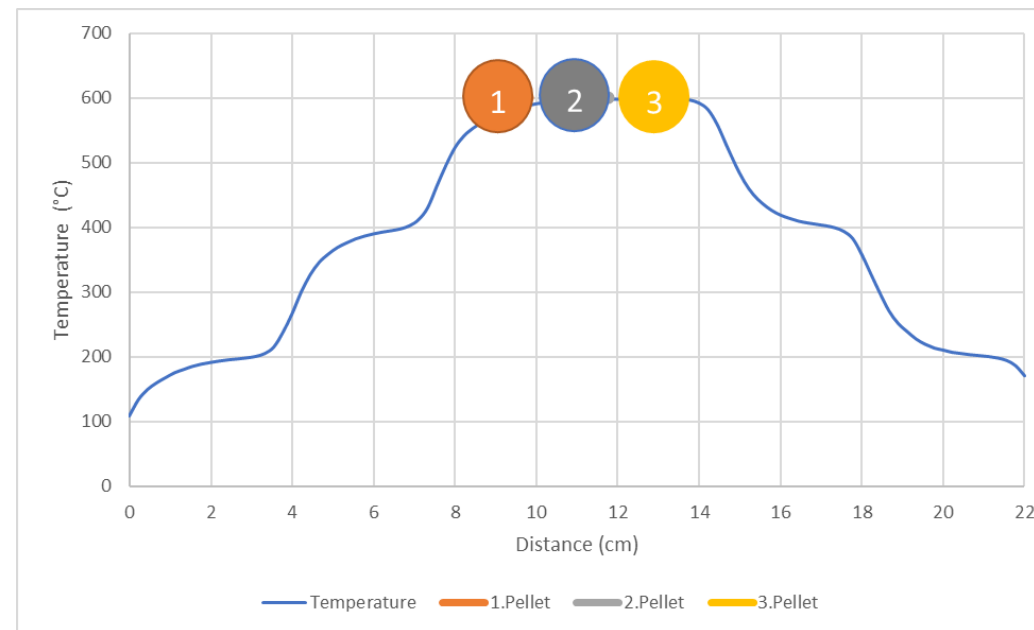
Na základe zariadenia použitého pri redukcii peliet bol vyvinutý matematický model na určenie kľúčových charakteristík procesu, ako je rozdelenie teplotného poľa a prúdenie tekutiny v systéme. Model bol vytvorený pomocou softvéru Ansys 2023 R1.



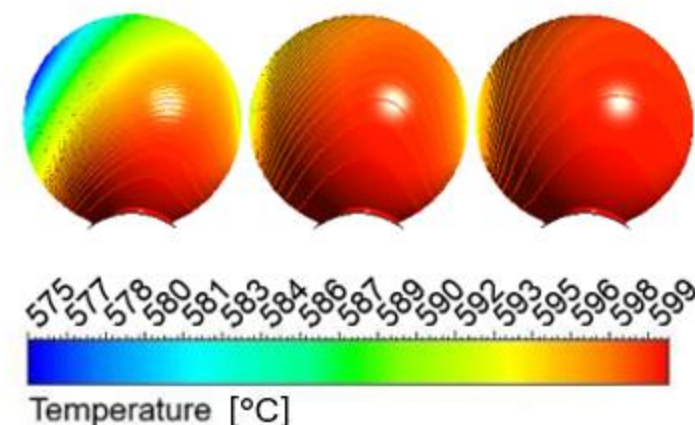
Obrázok ilustruje rozloženie rýchlostného poľa v systéme. V dôsledku prúdenia plynu prechádzajúceho z teplejších zón do chladnejších, čo je sprevádzané zmenou hustoty plynu, sa v oblasti za peletami vytvárajú vírové zóny. Turbulentná oblasť za tromi peletami môže tiež ovplyvniť redukčný efekt, keďže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

Simulácia prúdenia redukčného plynu

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



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



Závery z redukcie Fe peliet v atmosfére 100 % H₂

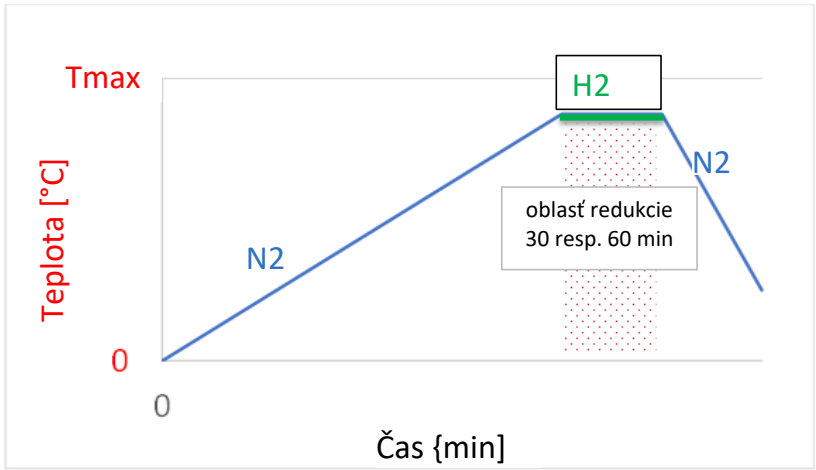
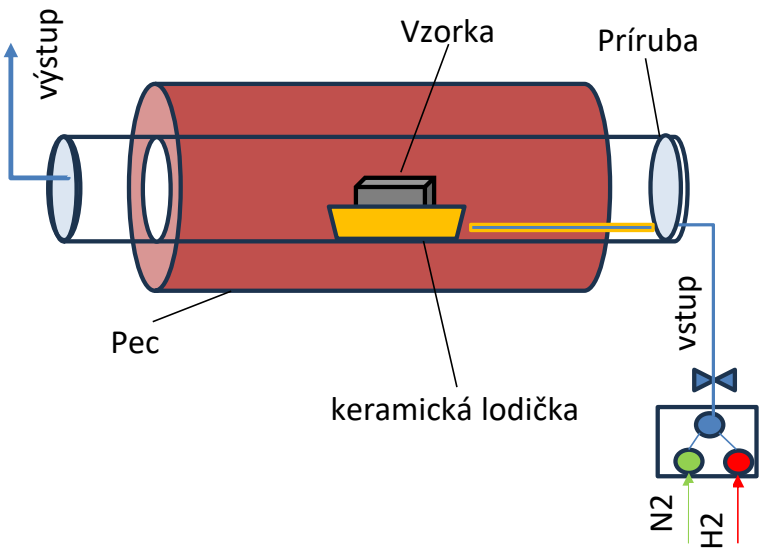
- Chemické zloženie peliet je rozhodujúcim faktorom ich redukovateľnosti. Vyšší obsah Fe v peletách A a C viedol k lepším výsledkom redukcie. Prítomnosť CaO v peletách B spôsobila tvorbu ťažko redukovateľných fáz, ako sú napríklad vápenato-kremičitanové ferity, čo znížilo ich redukovateľnosť.
- Termodynamické simulácie ukázali, že vyššie stupne redukcie sa dajú dosiahnuť pri vyšších teplotách, čo sa následne potvrdilo v experimentálnych testoch. 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.
- Výsledky experimentov vo všeobecnosti korelujú s termodynamickými modelmi a simuláciami, s výnimkou peliet C, ktoré v praktických testoch vo vodíkovej atmosfére preukázali lepšiu redukovateľnosť ako predpokladané favorizované pelety A. Tento nesúlad naznačuje prítomnosť ďalších faktorov, ktoré nie sú zahrnuté v termodynamických výpočtoch, no výrazne ovplyvňujú redukčný proces. Tieto parametre (napr. pórovitosť a rozloženie pórov) je preto potrebné zohľadniť pri komplexnom hodnotení redukčného potenciálu peliet.

Realizácia laboratórnych experimentov redukcii Mn rudy
vodíkom

Redukcia Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

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

Atmosféra	inertná atmosféra - 100% N ₂ ; izotermická redukčná atmosféra - 100% H ₂
Prietok plynov	N ₂ – 3 l/min., H ₂ – 11 l/min.
Teploty	600 °C, 800 °C
Teplotná výdrž	30 - 60 min.
Vzorka	Mn ruda Comilog (Gabun)



Vzorky na redukciu Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

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



pôvodná kusová Mn ruda Comilog (Gabun)

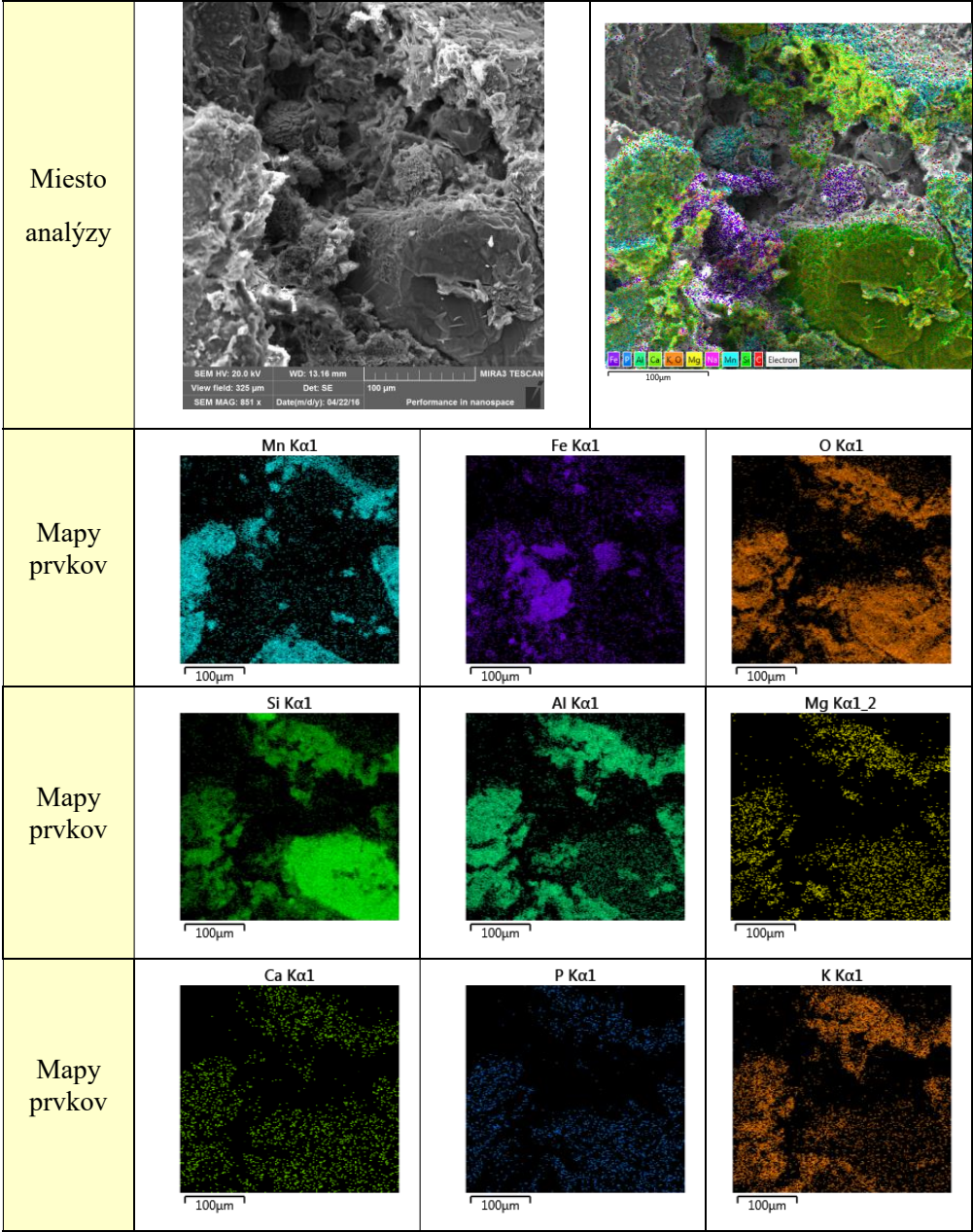


vzorky Mn rudy Comilog (Gabun) pre experimenty

Vlastnosti Mn rudy Comilog (Gabun)

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

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



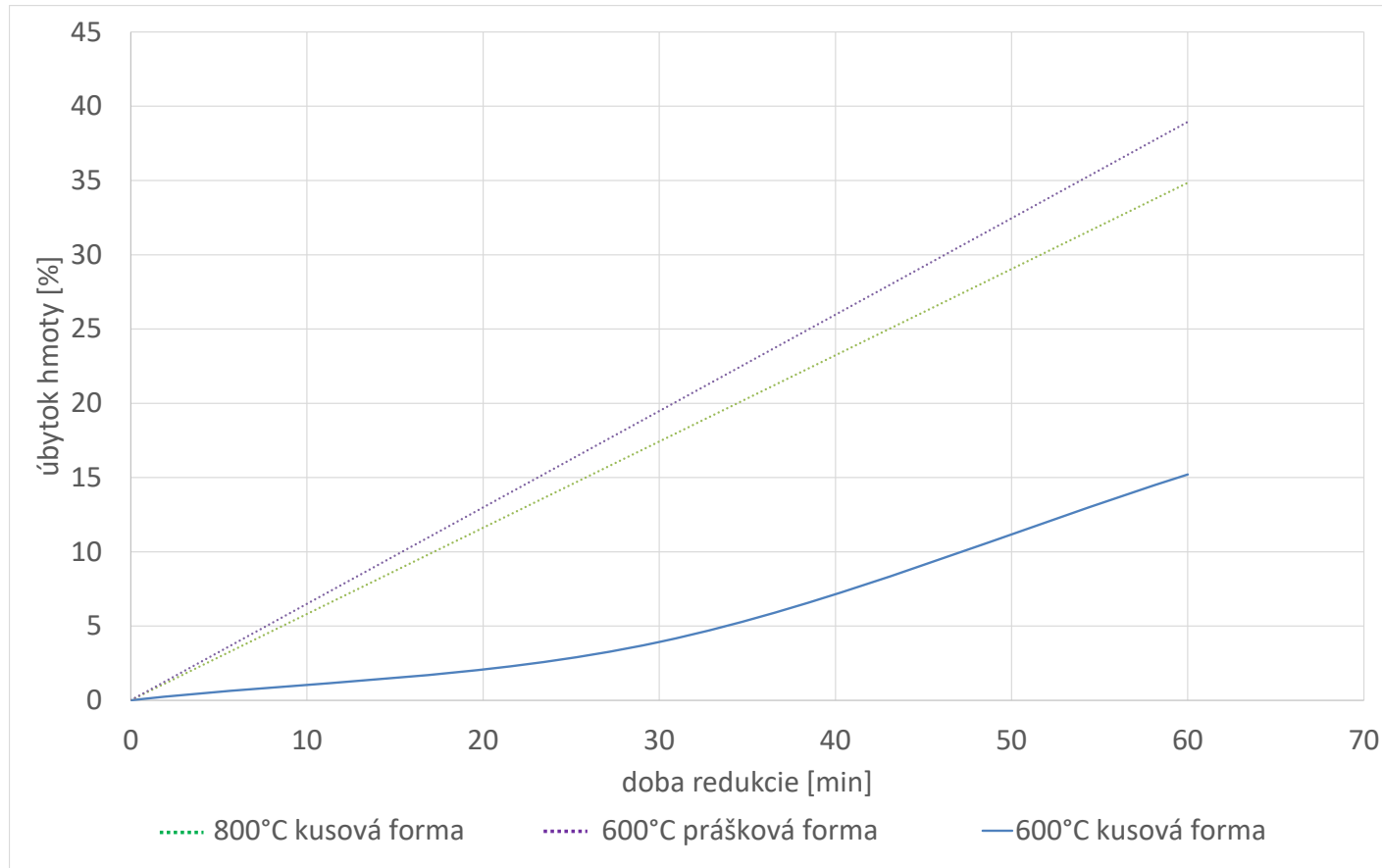
Redukcia Mn rudy v atmosfére 100 % H₂

Sledovaný hmotnostný úbytok vzorky Mn rudy vyjadruje nepriamo stupeň redukcie.

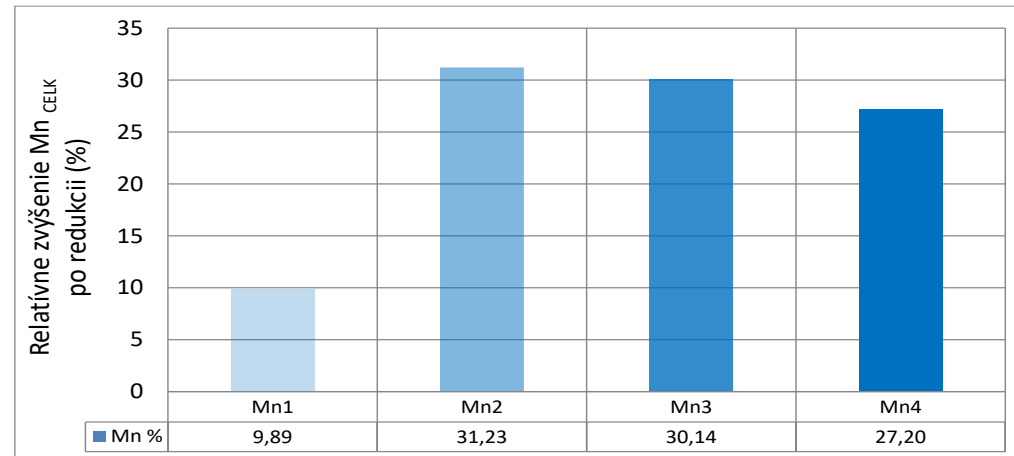
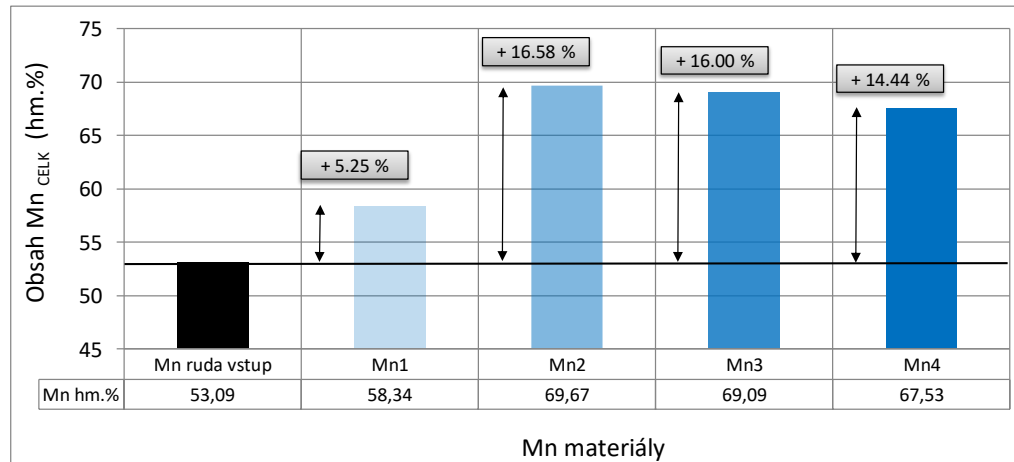
Z výsledkov merania zmeny hmotnosti vzorky vidieť vplyv času, teploty aj formy vzorky na jej redukciu.

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

Vplyv teploty aj stupeň redukcie je teda podľa očakávaní pozitívny.



Redukcia Mn rudy Gabun v atmosfére 100 % H₂



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

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

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

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

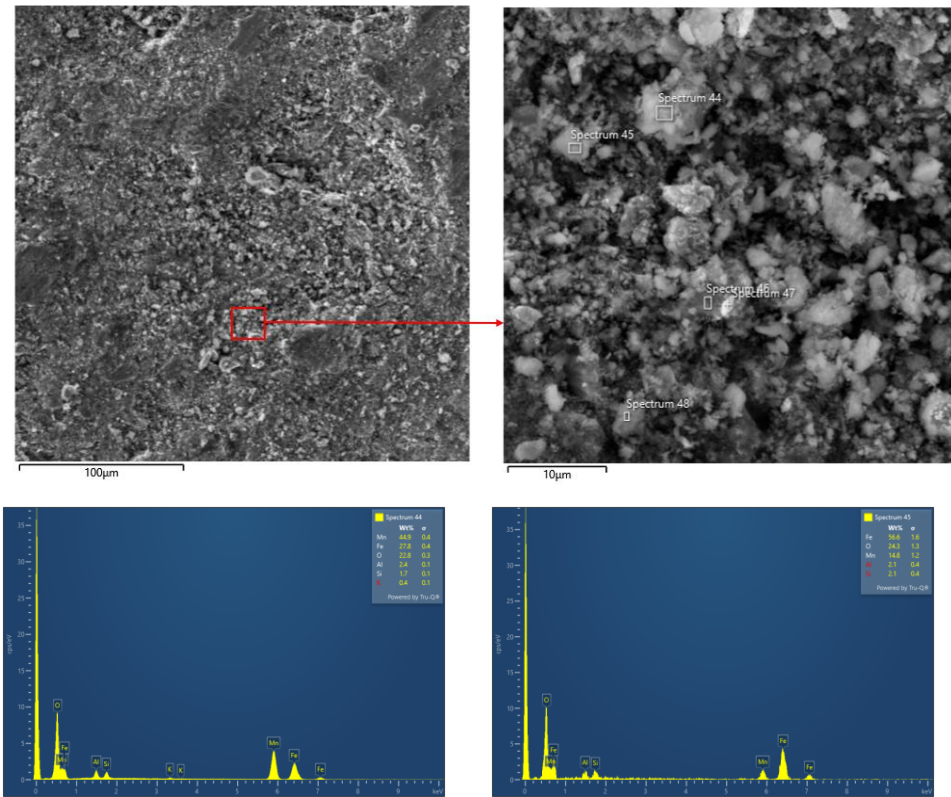
XRF analýza vzoriek predredukovanej Mn rudy Gabun potvrdila ich redukciu.

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

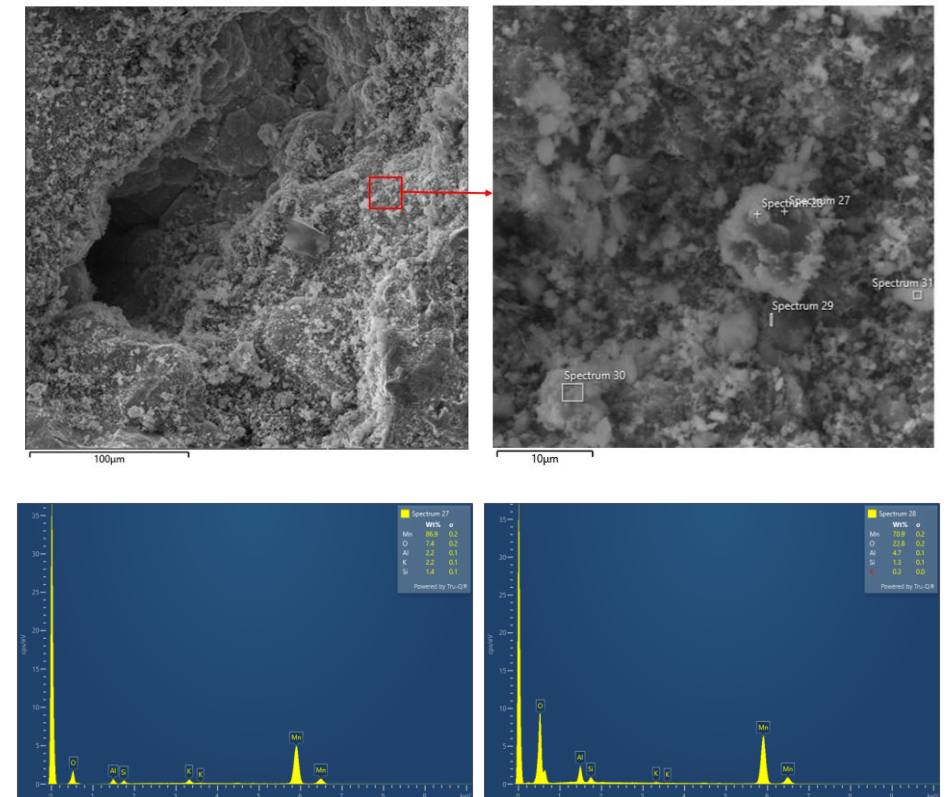
Ukazuje sa, že najefektívnejšia redukcia kusových (kompaktných) vzoriek Mn rudy Gabun bola dosiahnutá pri teplote 600 °C a čase redukcie 60 minút.

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

Mikroštruktúry Mn rudy Gabun po redukcii v atmosfére 100 % vodíka



štruktúra pôvodnej Mn rudy Comilog (Gabun)

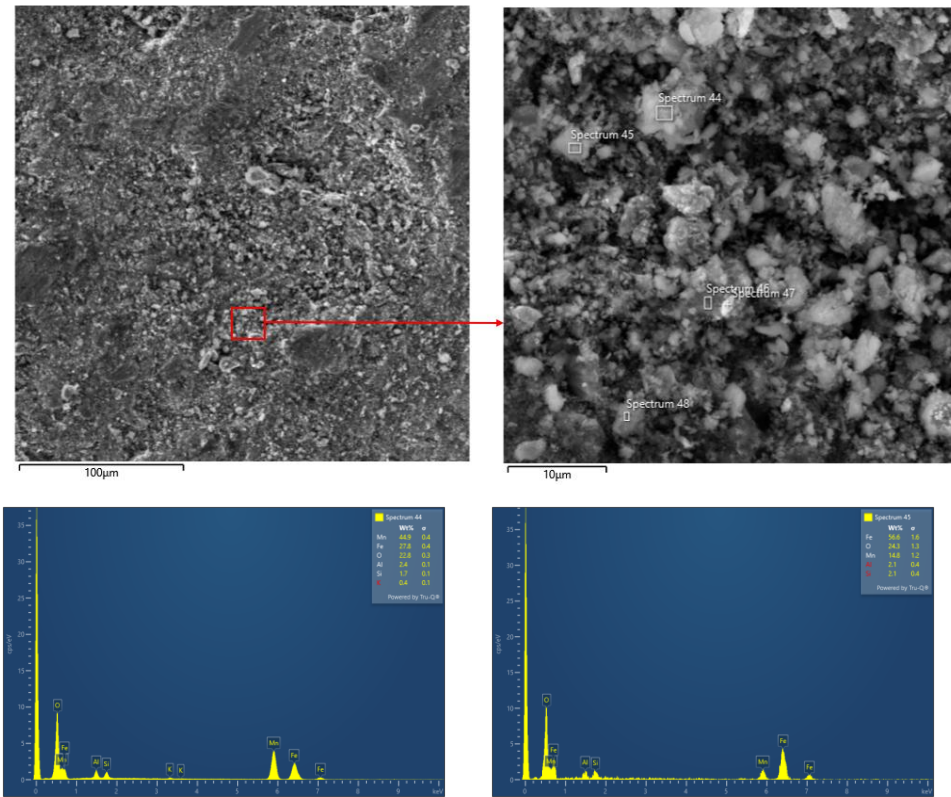


štruktúra Mn rudy Gabun po redukcii pri 600 °C v atmosfére H₂ (čas redukcie - 30 min.)

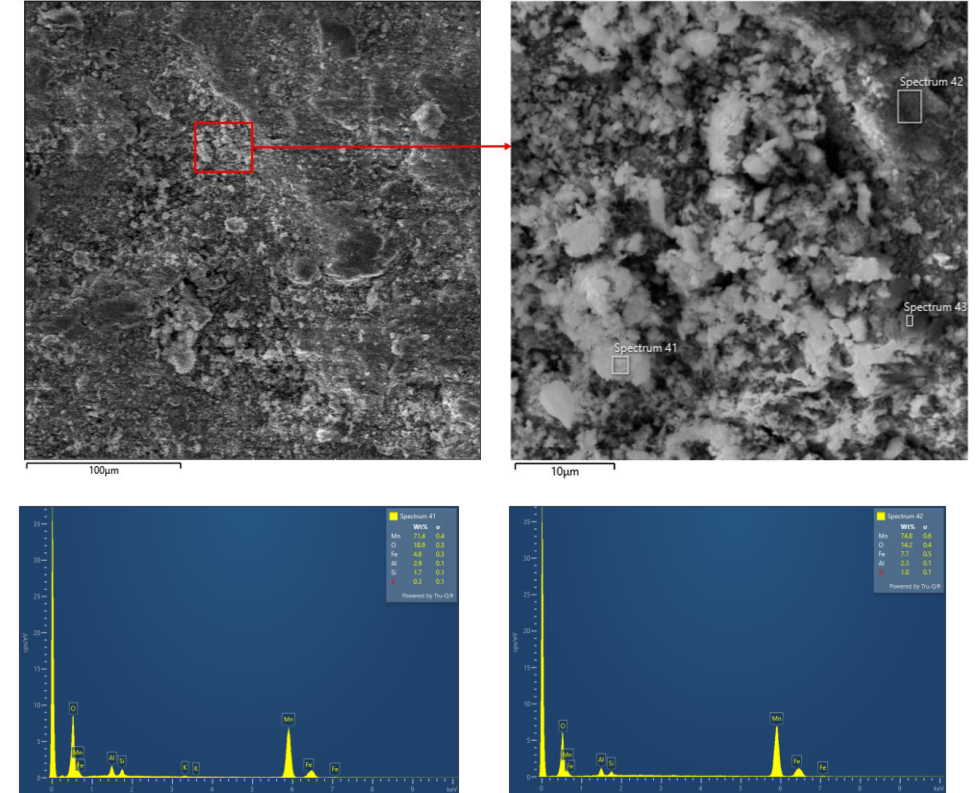
Po redukcii mangánovej rudy Gabun pri teplote 600 °C došlo k mikroštruktúrnym zmenám. SEM analýza odhalila pórovitejšiu štruktúru povrchu. Pozorované boli početné dutiny, póry a drobné sekundárne častice s rôznym stupňom hladkosti povrchu, ktoré svedčia o prebiehajúcich redukčných a difúzných procesoch.

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

Mikroštruktúry Mn rudy Gabun po redukcii v atmosfére 100 % vodíka



štruktúra pôvodnej Mn rudy Comilog (Gabun)



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

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

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

Závery z redukcie Mn rudy Gabun v atmosfére 100 % H₂

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

Vývoj novej metodiky puchnutia peliet v redukčnej atmosfére generovaného CO – použiteľné aj na redukciu vodíkom.

Puchnutie peliet v redukčnej atmosfére generovaného CO

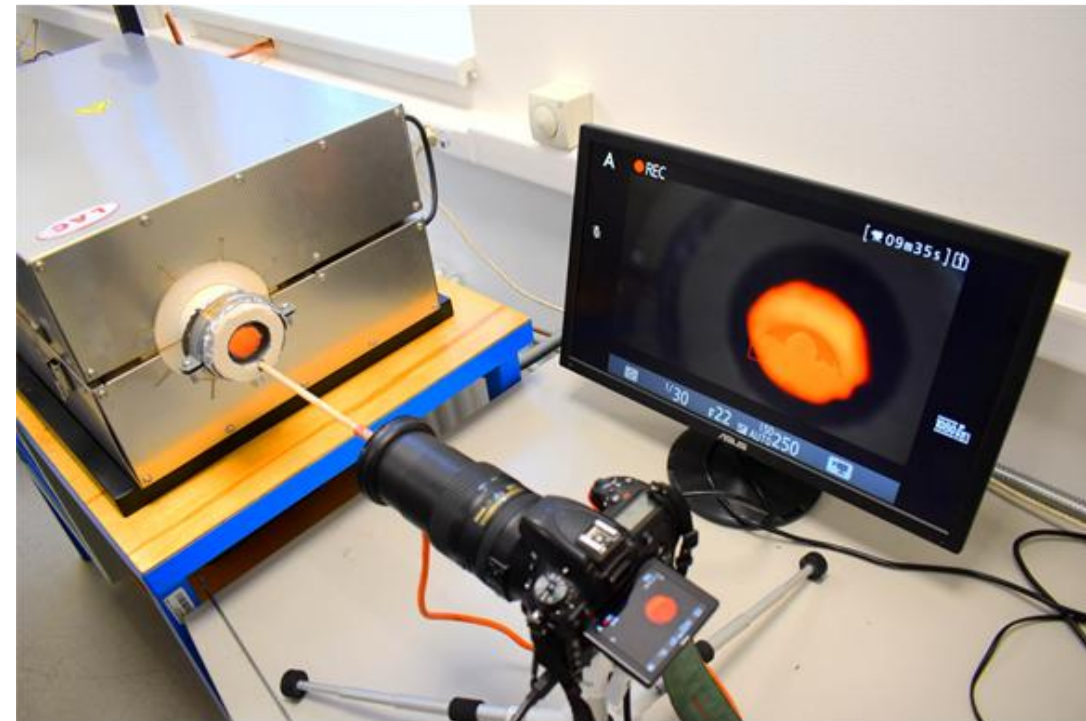
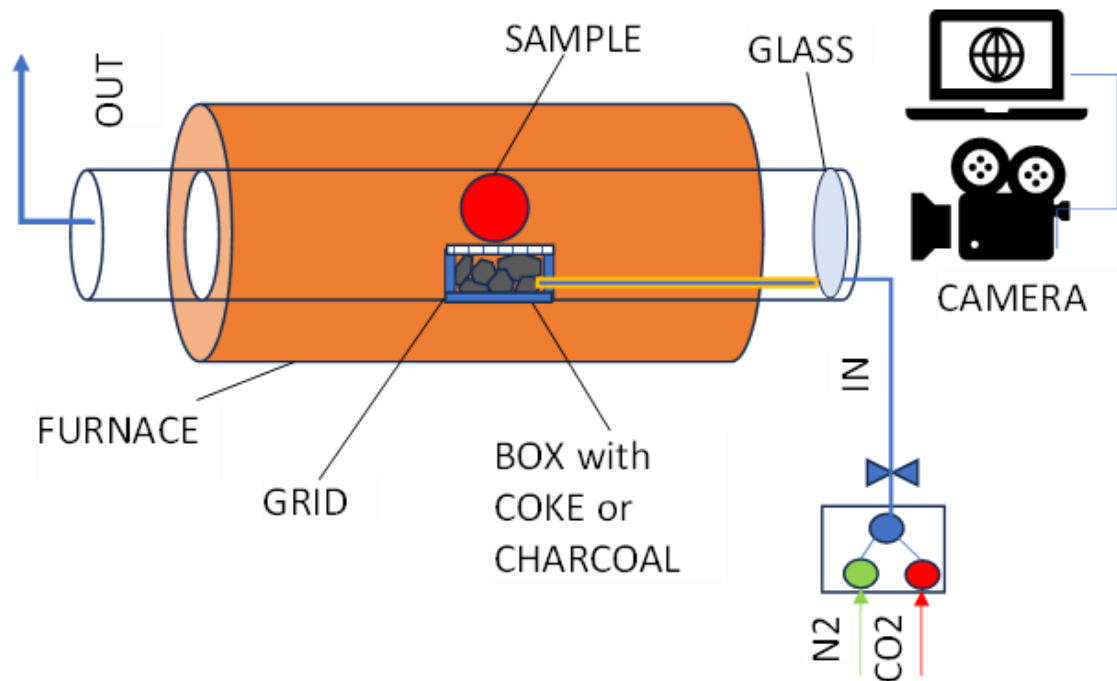


Schéma aparatúry pre meranie puchnutia peliet (vľavo) a reálna aparatúra (vpravo)

Metodika:

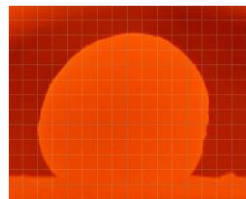
- Metodika pomocou CO sa použila na vytvorenie referenčného rámca.
- Metodika bude v ďalšom výskume využitá pri redukcii vodíkom (H_2).
- Bol realizovaný návrh testov a zostavenie funkčnej aparatúry.
- Boli realizované testy puchnutia v zvolených podmienkach.
- Hodnotenie objemových zmien bolo realizované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

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

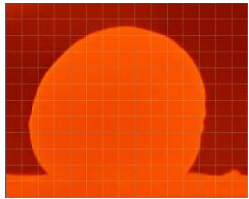
kde: V_t - objem v čase t , V_0 -východzí objem

Puchnutie peliet v redukčnej atmosfére generovaného CO

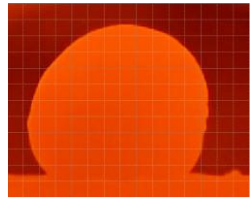
Použitie metód PC videnia 2 metodikami (cez Python a Image J)



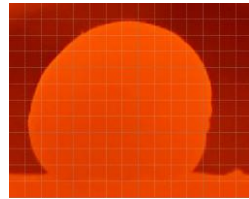
1 min.



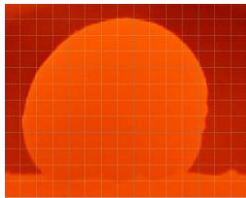
3 min.



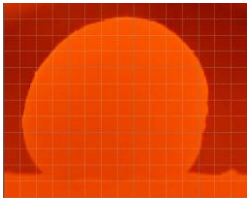
6 min.



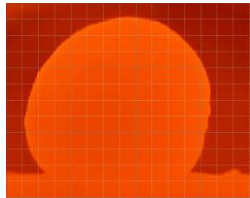
10 min.



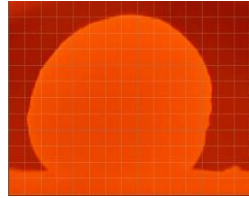
15 min.



20 min.

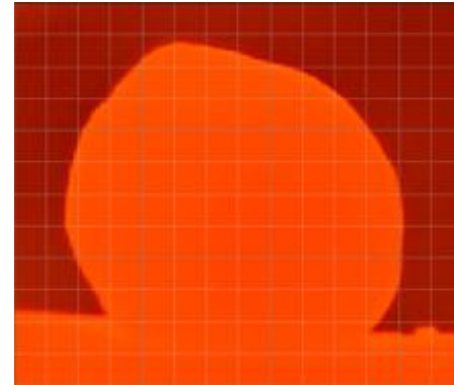


40 min.



60 min.

Analýza videozáznamu a framovanie



Transformácia obrazu a dátová analýza

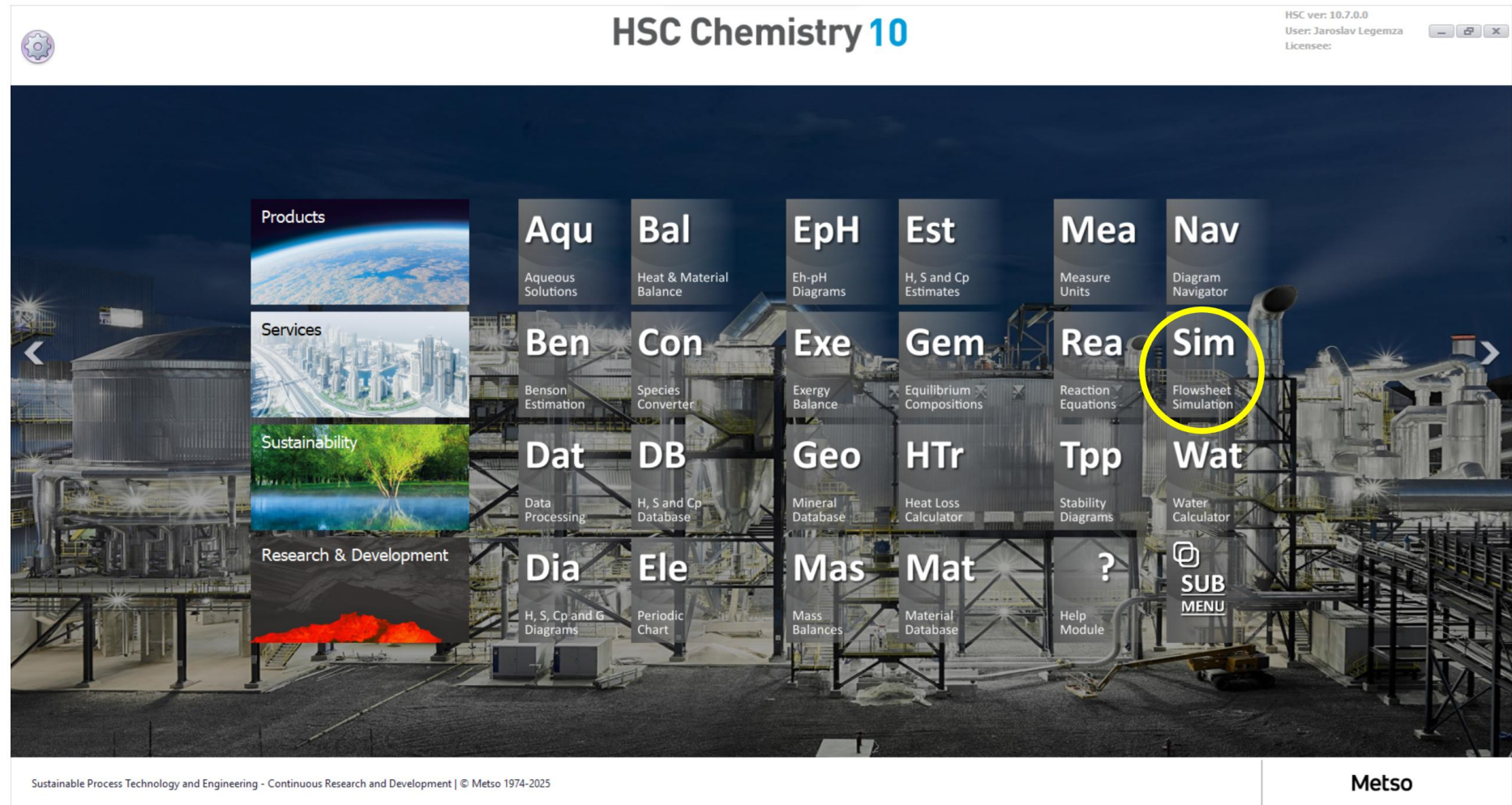
Pomocou metodiky je možné sledovať:

- Rozdielnosť kinetiky objemových zmien peliet
- Rozdielnosť maxím RSI

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

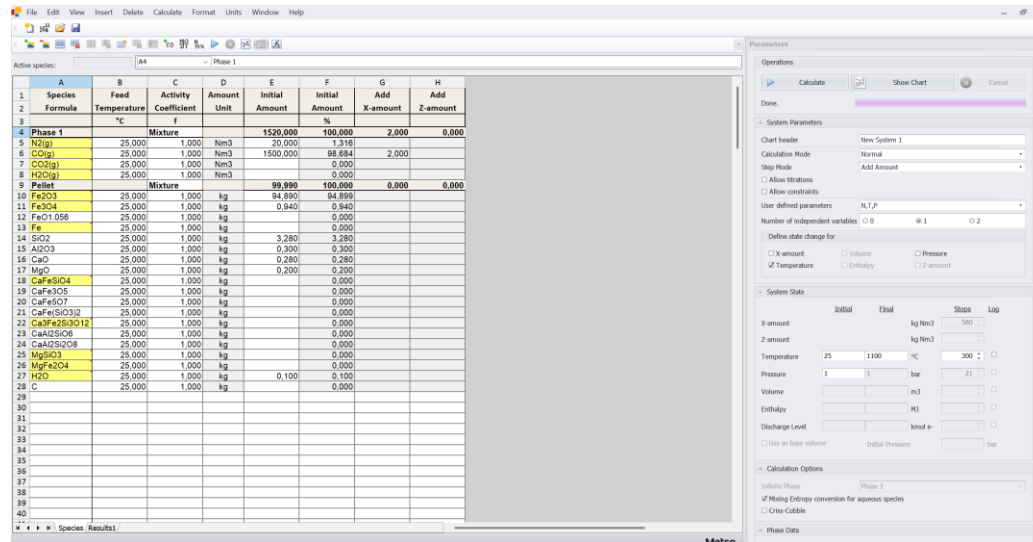
Vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použila na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie.

Program HSC Chemistry



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

Termodynamické modely

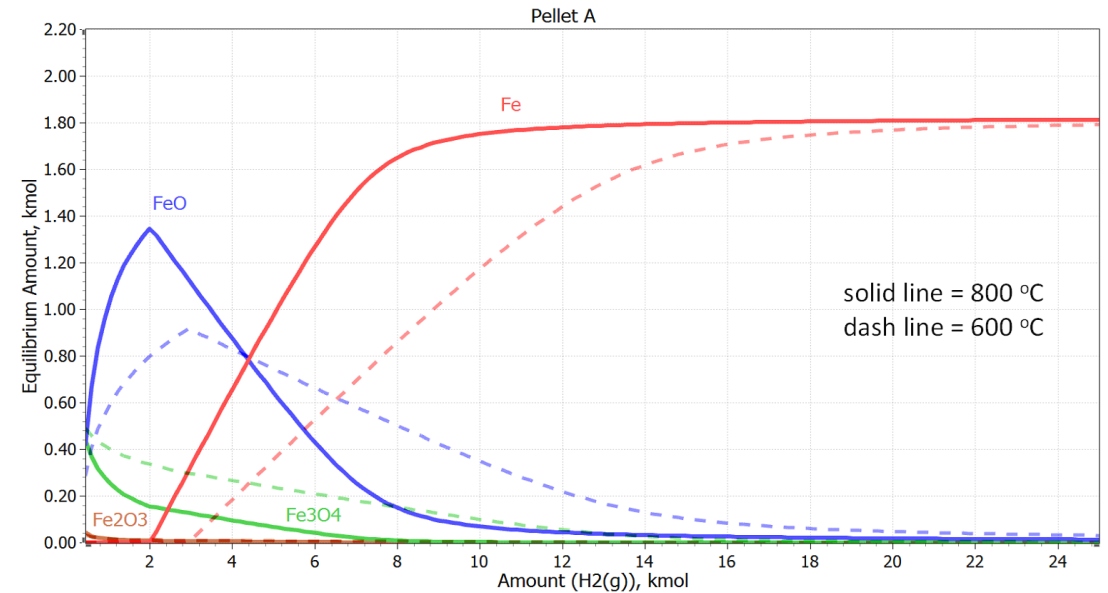


The screenshot shows a software interface for thermodynamic modeling. On the left is a table of species and their initial amounts. On the right is a 'Parameters' panel with various settings for the simulation.

Species	Formula	Feed Temperature °C	Activity Coefficient	Amount Unit	Initial Amount	Initial Amount %	Add X-amount	Add Z-amount
Phase 1	Mixture				1520.000	100.000	2.000	0.000
N ₂ (g)		25.000	1.000	kmol	20.000	1.318		
CO(g)		25.000	1.000	kmol	1500.000	98.684	2.000	
CO ₂ (g)		25.000	1.000	kmol		0.000		
H ₂ O(g)		25.000	1.000	kmol		0.000		
Pellet	Mixture				99.990	100.000	0.000	0.000
Fe ₂ O ₃		25.000	1.000	kg	94.890	94.899		
Fe ₃ O ₄		25.000	1.000	kg	0.940	0.940		
FeO		25.000	1.000	kg		0.000		
SiO ₂		25.000	1.000	kg		0.000		
Al ₂ O ₃		25.000	1.000	kg	3.280	3.280		
CaO		25.000	1.000	kg	0.300	0.300		
MgO		25.000	1.000	kg	0.280	0.280		
CaFeSiO ₄		25.000	1.000	kg	0.200	0.200		
CaFeSiO ₅		25.000	1.000	kg		0.000		
CaFeSiO ₇		25.000	1.000	kg		0.000		
CaFeSiO ₃		25.000	1.000	kg		0.000		
CaFeSiO ₁₂		25.000	1.000	kg		0.000		
CaAl ₂ SiO ₆		25.000	1.000	kg		0.000		
CaAl ₂ Si ₂ C ₈		25.000	1.000	kg		0.000		
MgSiO ₃		25.000	1.000	kg		0.000		
MgFe ₂ O ₄		25.000	1.000	kg		0.000		
H ₂ O		25.000	1.000	kg	0.100	0.100		
C		25.000	1.000	kg		0.000		

Parameters panel settings:

- Operations: Calculate, Show Chart, Cancel
- System Parameters: Chart header: New System 1, Calculation Mode: Normal, Stop Mode: Add Amount
- System State: X-amount: 500 kg kmol, Z-amount: 300 kg kmol, Temperature: 1100 °C, Pressure: 1 bar, Volume: 1 m³, Enthalpy: 1 MJ, Discharge Level: 1 kmol m⁻³
- Calculation Options: Selects Phase: Phase 1, Mixing Entropy conversion for aqueous species: On, Criss Cobble: Off, Phase Data: Off



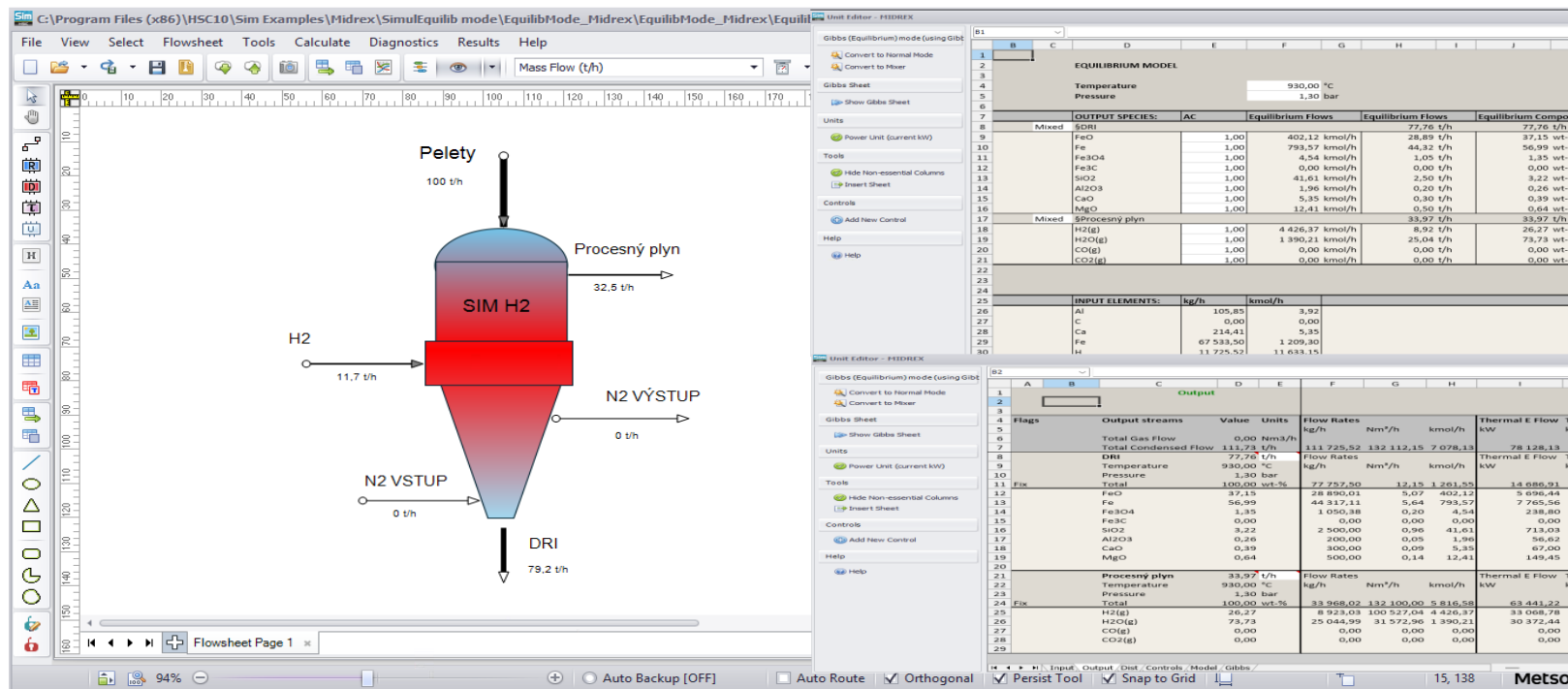
V priebehu riešenia projektu boli vyvíjané a upresňované modely - hlavne v oblasti termodynamických simulácií a simulácií prúdenia redukčného plynu vodíka v rámci redukcie Fe a Mn surovín (rudy a pelety).

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

Simulácia redukčných procesov za použitia vodíka

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

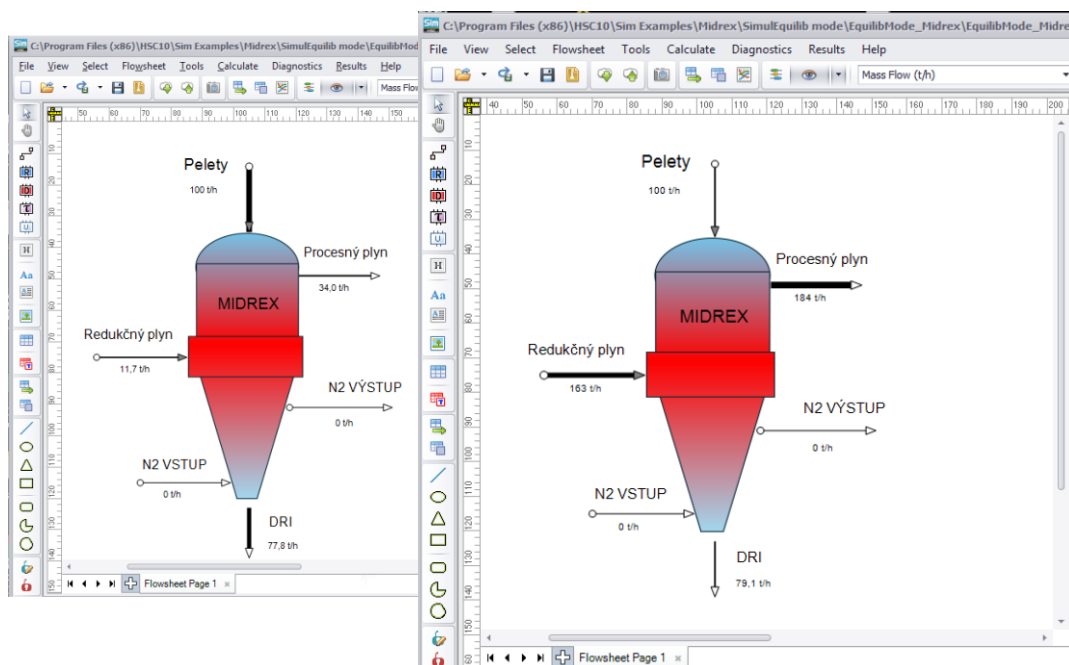
Pre našu simuláciu bol zvolený modul HSC Sim, ktorý je súčasťou termodynamického programu HSC Chemistry 10. Tento modul slúži na dynamické a stacionárne modelovanie chemických a metalurgických procesov s dôrazom na materiálovú a energetickú bilanciu. Modul je plne integrovaný s databázou HSC (priamo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



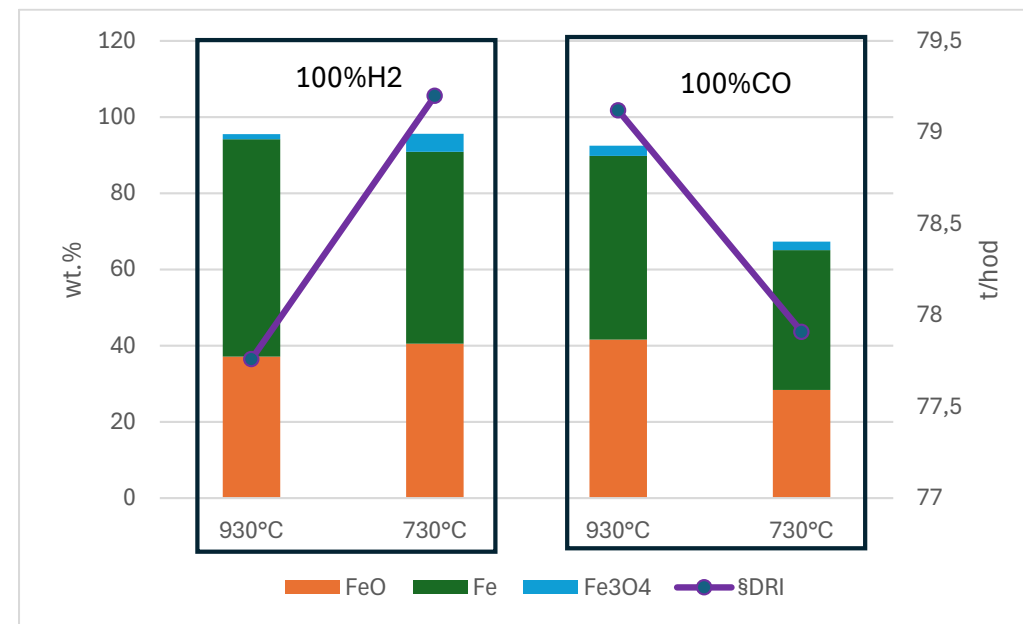
Simulácia redukčných procesov za použitia vodíka

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

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



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



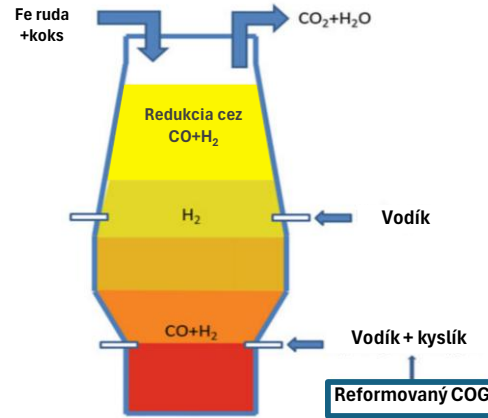
vplyv teploty a typu redukovadla na redukciu a produkciu DRI

Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach.

Návrh aplikácie výsledkov pre využitie v prevádzkových podmienkach

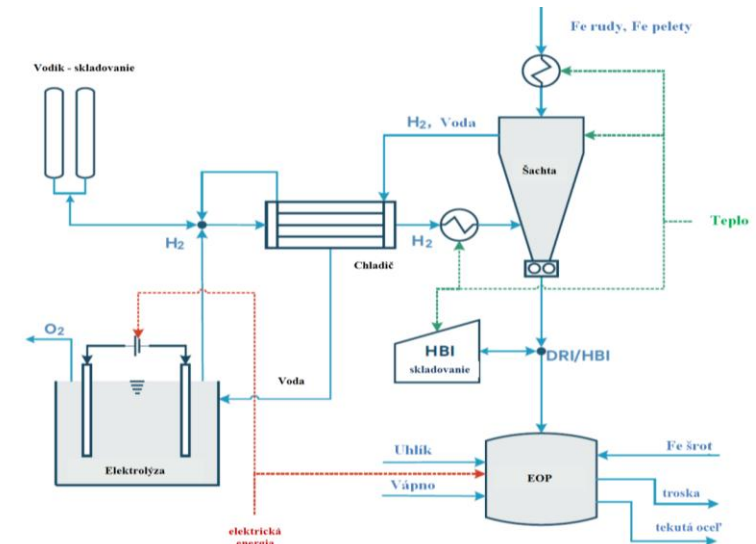
Aplikácia vodíkových redukcií do priemyselných technológií výroby železa a ocele si vyžaduje určitú postupnosť – od injektáže vodíka do vysokej pece až po vývoj nových metalurgických technológií na báze čistého vodíka. Nižšie je špecifikovaná štruktúra implementácie vodíka v rámci týchto technológií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

- Využitie vodíka vo vysokej peci



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

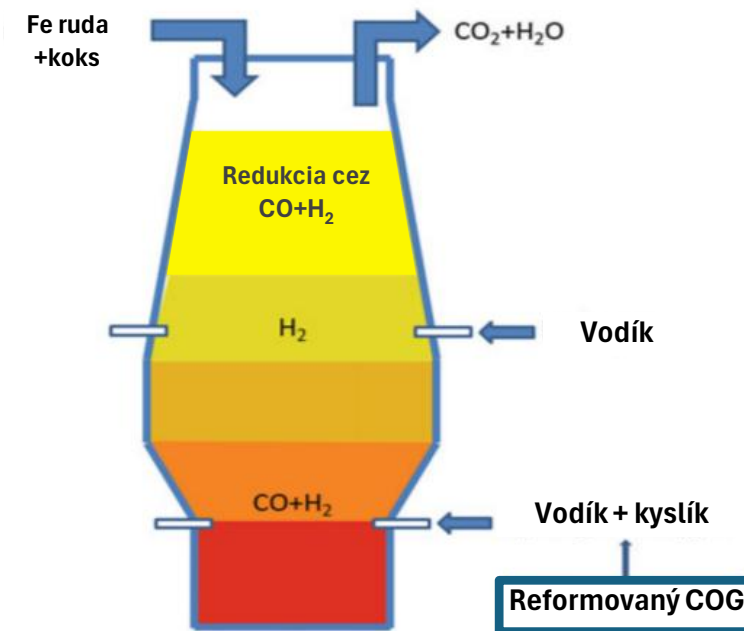
- Prechod na plne vodíkový proces



Využitie vodíka vo vysokej peci

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

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



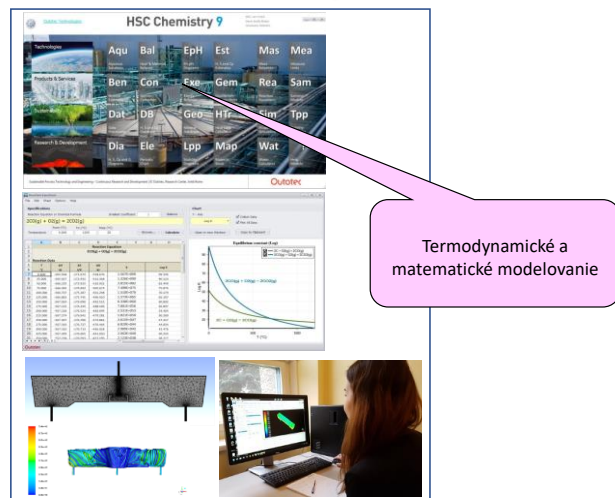
V špecializovanom Laboratóriu testovania redukovateľnosti materiálov (LTRM) je možné v atmosfére vodíka testovať rôzne komodity, ktoré sa používajú pri vysokopecnom procese a na základe modelovania procesov je možné predikovať návrhy pilotných zariadení na redukciiu Fe surovín vodíkom, ktoré budú čo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

Využitie vodíka vo vysokej peci

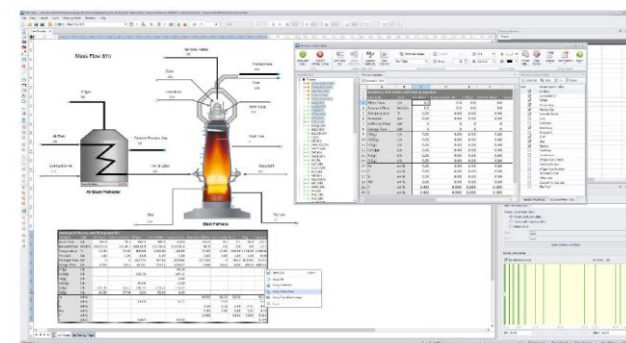
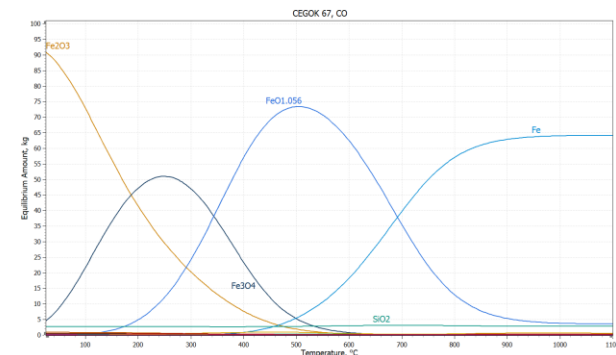
Prvým krokom by mala byť čiastočná náhrada koksu vodíkom. Táto fáza umožňuje otestovať technické parametre a správanie vodíka vo vysokej peci bez potreby rozsiahlej prestavby. Tento prístup umožňuje minimalizovať riziká a zachovať stabilitu výroby počas počiatočných testov aj pri použití surovín, ktoré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

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

Softvér HSC Chemistry



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



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

Optimalizácia reakčných podmienok v technologických agregátoch využívajúcich vodík ako redukčné činidlo

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

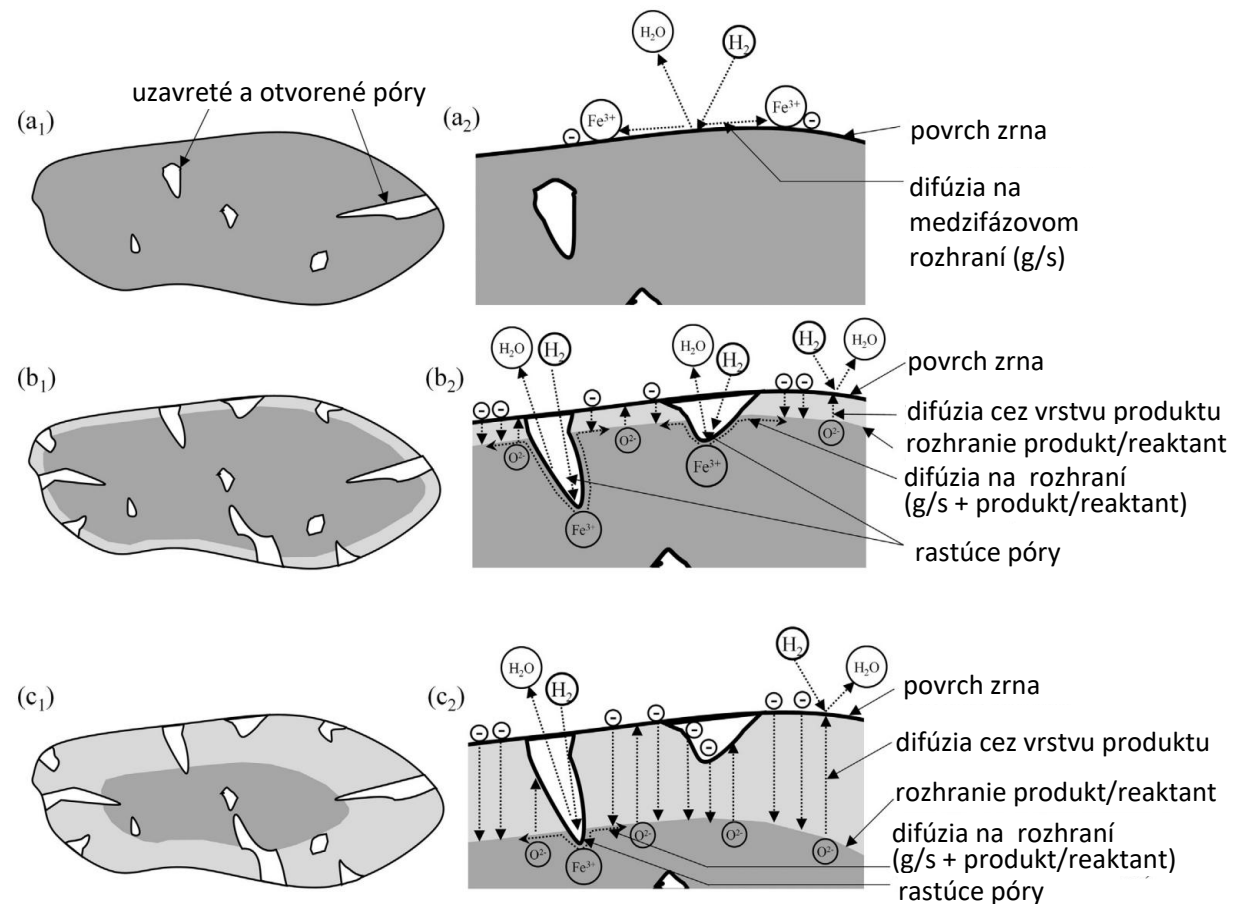
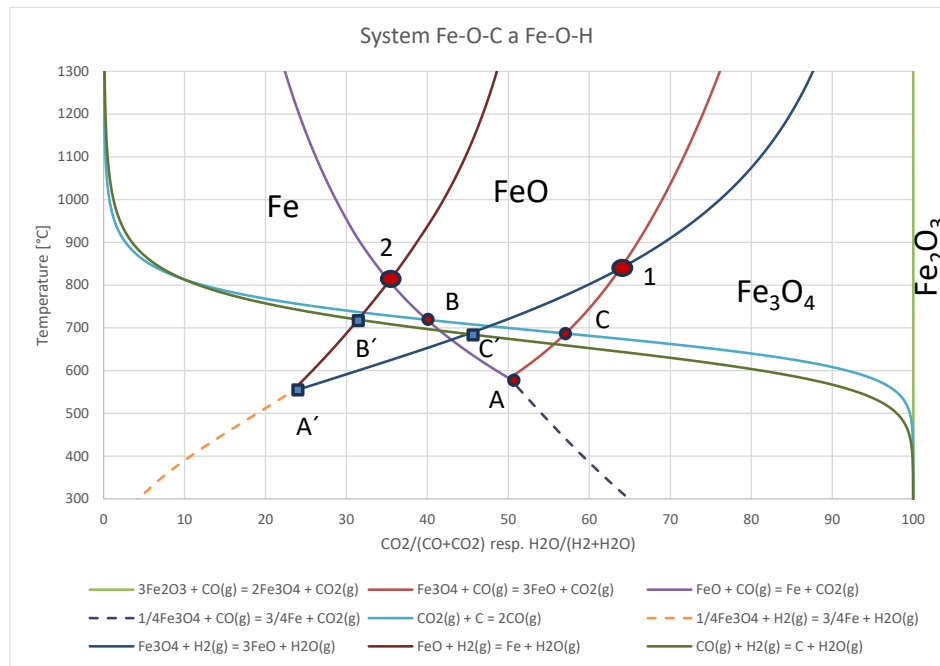
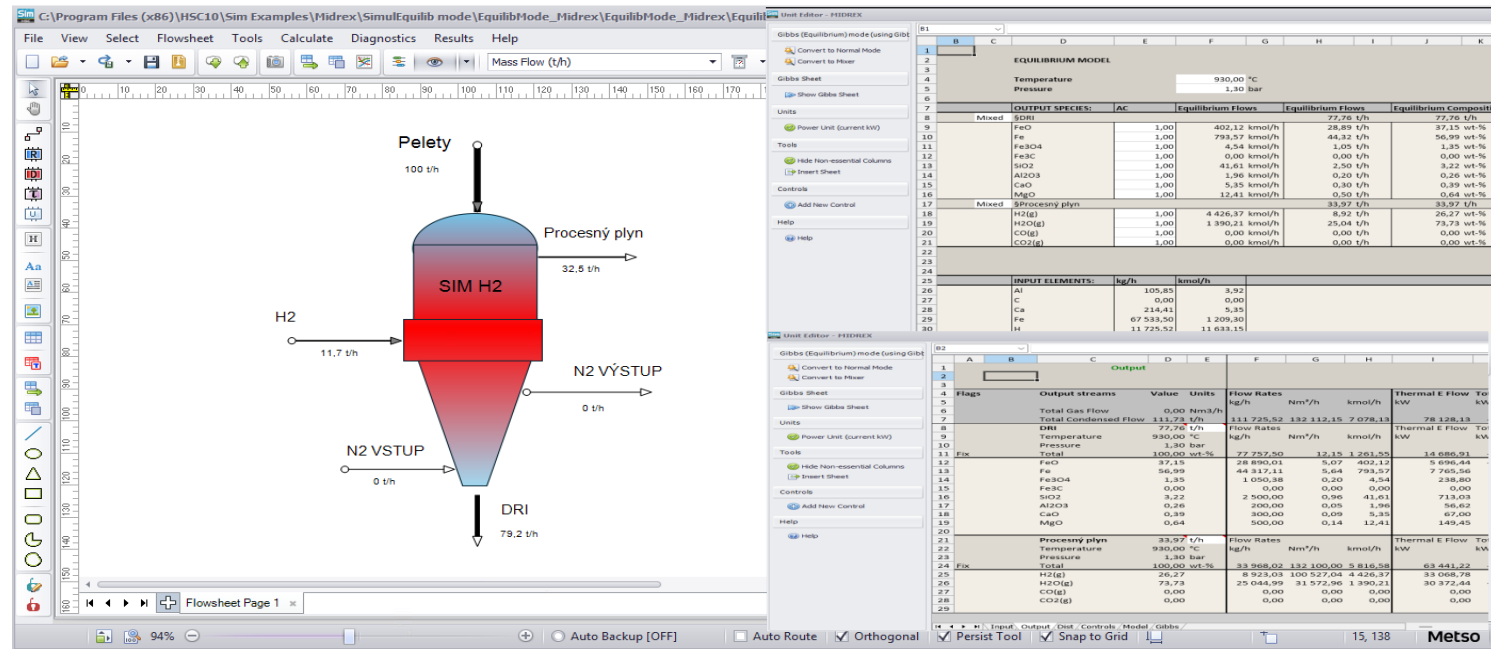


schéma redukcie oxidov Fe₂O₃-Fe₃O₄-FeO vodíkom

Prechod na plne vodíkový proces

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

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



vytvorený model a simulácia SIM H2 v rámci projektu APVV

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov
(LTRM).

Laboratórium testovania redukovateľnosti rudných materiálov (LTRM)



V roku 2024 bolo na riešiteľskom pracovisku UMET FMMR TUKE otvorené nové **Laboratórium testovania redukovateľnosti materiálov**. Vedúci laboratória je doc. Ing. Róbert Findorák, PhD. – zástupca vedúceho projektu APVV.

Laboratórium je vybavené pecnými agregátmi :

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

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

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

Na výstavbe LTRM boli použité aj finančné prostriedky z aktuálneho projektu APVV. Jednalo sa hlavne o položku materiálov (napr. retorty, ovládacie časti, prípojné zariadenia, meracie členy a snímače fyzikálno-chemických vlastností), ktoré boli v projekte plánované.

Laboratórium testovania redukovateľnosti rúdnych materiálov (LTRM)



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

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

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

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

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

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

Vydanie vedeckej monografie a vysokoškolskej učebnice.

Monografia „Vodík a metalurgické technológie“

ISBN: 978-80-553-4844-5



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

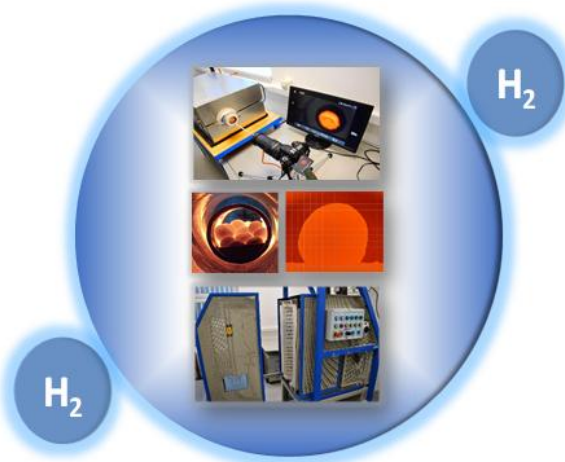
Keďže oblasť využitia vodíka v metalurgickom priemysle zatiaľ nie je na Slovensku preskúmaná a nie sú zadefinované dôležité výhody a nevýhody použitia vodíka pri redukcii oxidov železa a mangánu, autori sa rozhodli ponúknuť odbornej, ale aj laickej verejnosti svoje skúsenosti s využívaním vodíka v metalurgii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

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

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

Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín

Vodík ako alternatívne redukovadlo v metalurgii



Róbert Findorák, Zuzana Miškovičová, Jaroslav Legemza,

Dana Baricová, Iveta Vasková, Peter Demeter

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

ISBN: 978-80-553-4845-2

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

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

Technická univerzita v Košiciach,
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
jún 2025, počet strán 280

Ďalšie výsledky riešenia projektu.

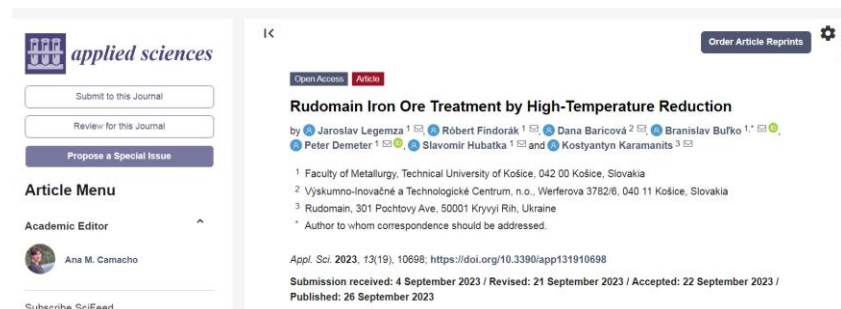
Vedecké publikácie v karentovaných časopisoch



Review

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

Zuzana Mišková^{*,} Jaroslav Legemza, Peter Demeter¹, Branislav Buřko¹, Slavomir Hubatka¹, Martina Hrubovčáková¹, Peter Futáš¹ and Róbert Findorák



Article

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

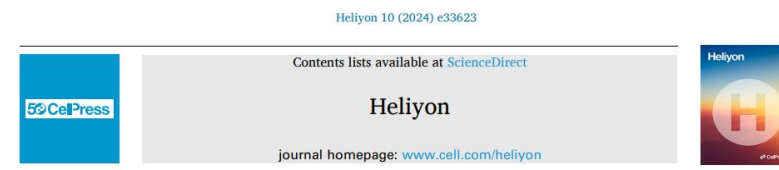
Peter Futas^{1,*}, Alena Pribulova¹, Vladimir Sabik¹, Jozef Petrik¹, Peter Blasko¹ and Marcin Brzeziński²



Article

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

Dagmara Varcholová^{1,2,*}, Katarína Kušnírová², Lenka Oroszová², Jens Möllmer³, Marcus Lange³, Katarína Gáborová¹, Branislav Buřko¹, Peter Demeter¹ and Karel Saks^{1,2}



Research article

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

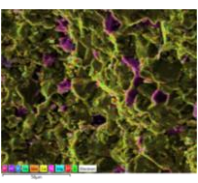
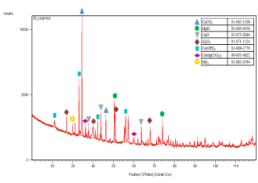
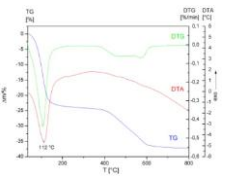
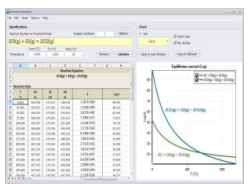
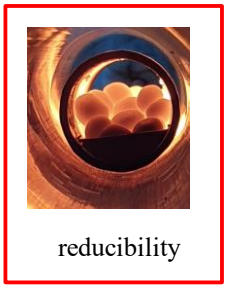
Peter Futas^{a,*}, Miroslav Pástor^b, Alena Pribulova^a

^a Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling, Technical University of Kosice, Letná 9, 042 00, Kosice, Slovak Republic
^b Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Kosice, Letná 9, 042 00, Kosice, Slovak Republic

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

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

Methodologies for material research of Fe and Mn ores

 chemical composition	 physical properties	 microstructure of grains	 XRD composition	 intervals of melting
 DTG, DTA analysis	 high – temperature of stability	 thermodynamics models	 reducibility	possibilities for reduction with hydrogen

Material research of Fe and Mn ores

Iron ore				
Chemical composition (wt%)	Fe TOTAL	62.25	58.20	65.23
	SiO ₂	7.80	13.40	2.21
	P	0.03	0.06	0.05
	S	0.03	0.01	0.01
Mineralogical composition	XRD	hematite, hydrohematite, quartz	hematite, hydrohematite, hydrated iron silicate, cronstedtite, quartz	hematite, quartz
Melting point (°C)		1472	1453	1540

Manganese ore					
Chemical composition (wt%)	Mn TOTAL	52.05	53.09	37.73	34.32
	SiO ₂	4.66	3.94	5.02	5.61
	P	0.07	0.04	0.08	0.03
Mineralogical composition	XRD	pyrolusite, manganite, pyrochroite, quartz	pyrolusite, quartz, magnetite	rhodochrosite, quartz	rhodochrosite, braunite, quartz, hematite
Melting point (°C)		> 1550	> 1550	1470	1410

The most suitable ores for pilot experiments of hydrogen reduction

iron ore



Carajas

manganese ore



Gabon

Carajas contains easily reducible phase – hematite, high quality, high stability

Gabon contains easily reducible phase – pyrolusite, high quality, high stability



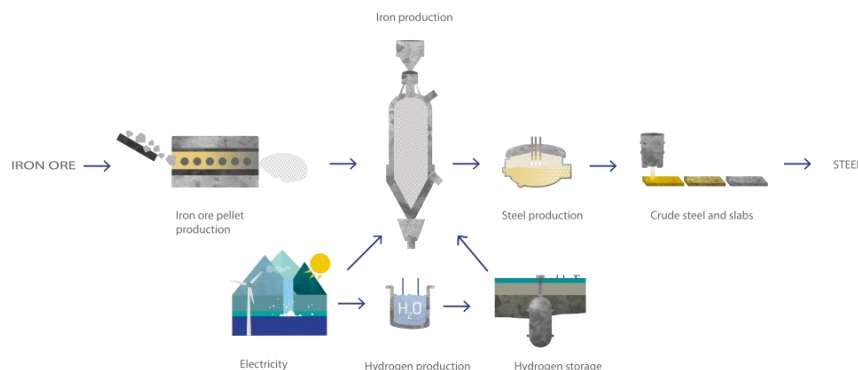
Analysis of current knowledge of hydrogen application as a reducing agent in metallurgical processes of iron production.

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

Potential Uses of Hydrogen in Metallurgy

- Enrichment of blast furnace gas with H_2
- Utilization of synthesis gas ($CO+H_2$) in direct reduced Iron (DRI) production
- **Direct reduction of ores using 100% H_2 as a reducing agent**
- Hydrogen production from coking gas
- Utilization of hydrogen-based protective atmospheres
- Reduction of iron Ore in hydrogen plasma

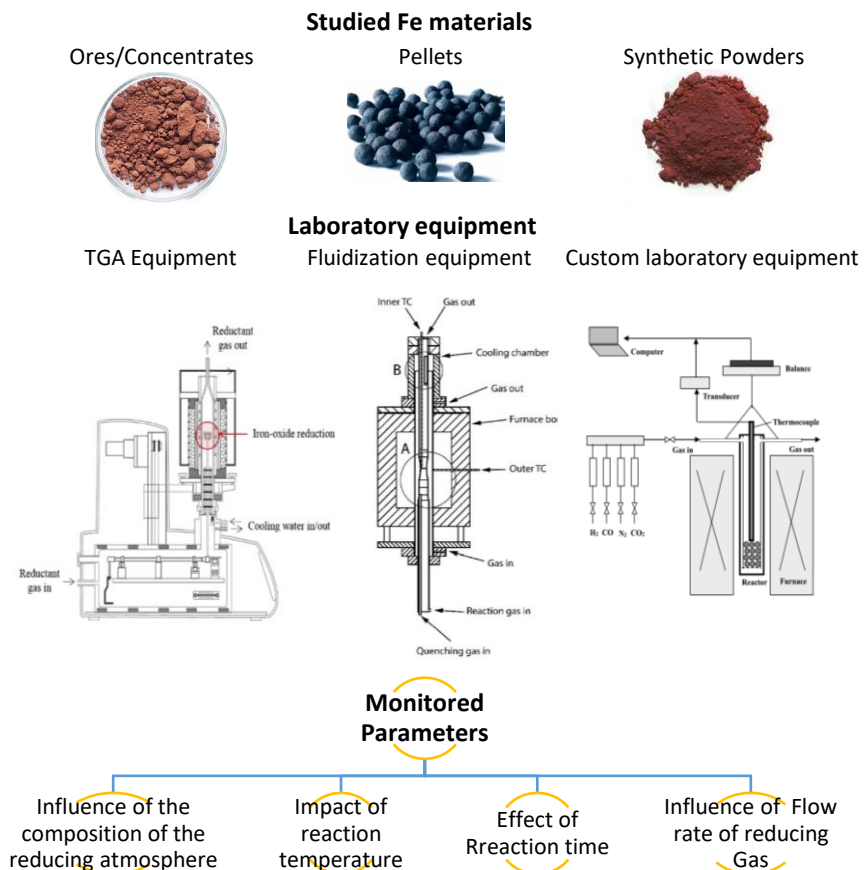
In the world, there are already technologies for utilizing hydrogen in metal production, most commonly in connection with the production of iron and steel (DRI, HBI) – **HYL/Energiron, SALCOS, H2FUTURE**



HYBRIT

Pilot testing of hydrogen as a reducing agent in semi-operational conditions

Laboratory research on the reduction of Fe materials using Hydrogen



Insights into the use of Hydrogen as a reducing agent in the reduction of Fe materials

Reduction using H_2 occurs more intensely and rapidly than using CO or a mixture of H_2/CO

Hydrogen has a higher reduction and diffusion capacity than CO

The reduction by hydrogen occurs more intensively at higher temperatures (approximately $800^\circ C$)

The reaction rate and the degree of reduction increase with an increase in the reduction temperature

The reduction of hematite to magnetite and the reduction of magnetite to wüstite are very fast processes.

The slowest step within the reduction reactions is the transformation of wüstite into iron

In the presence of CO in a mixture with H_2 , a carbon precipitation reaction occurs, which slows down the rate of reduction





- Laboratórium na testovanie surovín (LTRM), spoločné pracovisko Technickej univerzity v Košiciach a Výskumno-inovačného centra, umožňuje výskum rudných surovín v riadenej atmosfére a teplotách.
- Zameriava sa na testovanie redukovateľnosti, objemových zmien a pevnosti materiálov, čo pomáha predikovať ich správanie v metalurgických procesoch, stabilizovať chod pecí a šetriť suroviny aj redukčné činidlá. Výsledky prispievajú k zlepšeniu ekonomiky a efektivity metalurgických podnikov.
- LTRM umožňuje testovanie nielen redukovateľnosti, ale aj napríklad objemových zmien počas ohrevu či redukcie pomocou analýzy obrazu a ďalších neštandardných metód (redukcia generovaným CO, redukcia 100% H₂).



▪ zariadenie RF-33/TV/RDI

normovaná skúška ISO 4695:2007

Stanovenie redukovateľnosti indexom redukovateľnosti

normovaná skúška ISO 7215:2007

Stanovenie relatívnej redukovateľnosti

normovaná skúška ISO 4696-1:2007

Stanovenie ukazateľov rozpadavosti po nízkoteplotnej redukcii statickými metódami (redukcia pomocou CO, CO₂, H₂ a N₂)



▪ zariadenie LAC – odporová pec s retortou

nenormované skúšky na univerzálnom pecnom zariadení, na ktorom je možné testovať rôzne druhy materiálov, meniť a prispôbovať podmienky testovania (rôzne redukčné atmosféry, teplotné podmienky, reakčné časy)



METHODOLOGICAL FRAMEWORK FOR SCOPE 1–2 CO₂ EMISSIONS QUANTIFICATION IN INTEGRATED BF–BOF STEEL PRODUCTION AT THE PRODUCT LEVEL

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

01 INTRODUCTION

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

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

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

02 CALCULATION & INPUT DATA

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

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

Input Data - Energy	Unit	Input Data - Energy	Unit
Electrical Energy - Generated	MWh	Nitrogen 2 MWh	(Scope m ³)
Electrical Energy - Purchased	MWh	Slower Air	(Scope m ³)
Technical Steam	(GJ)	Nitrogen 40%	(Scope m ³)
Heating Water	(GJ)	Nitrogen 95%	(Scope m ³)
Industrial Water	(Scope m ³)	Demineralized Water	(Scope m ³)
Drinking Water	(Scope m ³)	Argon	(Scope m ³)
Compressed Air	(Scope m ³)	Softened Water	(Scope m ³)
Circulating Water	(Scope m ³)	Coke Oven Gas (COG)	(GJ)
Oxygen 90.5%	(Scope m ³)	Blast Furnace Gas (BFG)	(GJ)
Acetylene	(GJ)	Natural Gas (NG)	(GJ)
Nitrogen 95.5%	(Scope m ³)	Basic Oxygen Furnace Gas (BOFG)	(GJ)

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

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

Figure 1. Scope 1–2 Emissions Tracking Framework

Figure 2. Input Data Sources and Allocation

03 METHODOLOGICAL FRAMEWORK

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

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

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

Mathematical Formulation

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

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

Where:

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

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

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

In this formulation:

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

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

$$\text{Process}_{\text{CO}_2} = \sum (\text{Emissions}_{\text{Scope 2}}) + (E_{\text{Energy-Media}} \cdot E_{\text{Energy-Media}}) \quad (3)$$

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

04 DISCUSSION

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

Figure 4. Total Carbon Footprint Calculation

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

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

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

05 CONCLUSION

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

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

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

Contact

Letná 9, Košice 042 00 Slovakia
Institute of Metallurgical Technologies and Digital Transformation, PRIMA TUKÉ
Email: slovmit@hubatka.sk
This research work was performed under the grant project no. 1/0199/24 and was financially supported by VEGA ME SR AND SAS and by APVV-21-0142.

Experimental methods

Chemical composition

Phase composition

Bulk and true specific gravity analysis

Particle size distribution

Melting point

Microstructure analysis

Thermodynamic modeling

Burkina Faso

Gabon

Ghana

RSA

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

The reduction of manganese oxides with hydrogen between 0–1500 °C proceeds through a series of favorable stepwise reactions. The most thermodynamically preferred is the reduction of MnO₂ to Mn₂O₃, followed by Mn₂O₃ to Mn₃O₄, Mn₃O₄ to Mn₂O, and finally to MnO. These transitions are spontaneous across the entire temperature range, making them suitable for hydrogen-based pre-reduction. However, direct reduction to metallic Mn is not thermodynamically feasible under these conditions. Metallic manganese can be reduced using atomic hydrogen, e.g. in a plasma furnace. Therefore, hydrogen reduction should be viewed as a pre-reduction step, typically ending with MnO formation.

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

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

CONCLUSION

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

Vyvolaný a podaný projekt pre výzvu APVV-24-31542



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

VV 2024

NÁHĽAD

Základný výskum / Basic research

APVV-24-NEWPROJECT-31542

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

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

Projekt schválený agentúrou APVV
v roku 2025

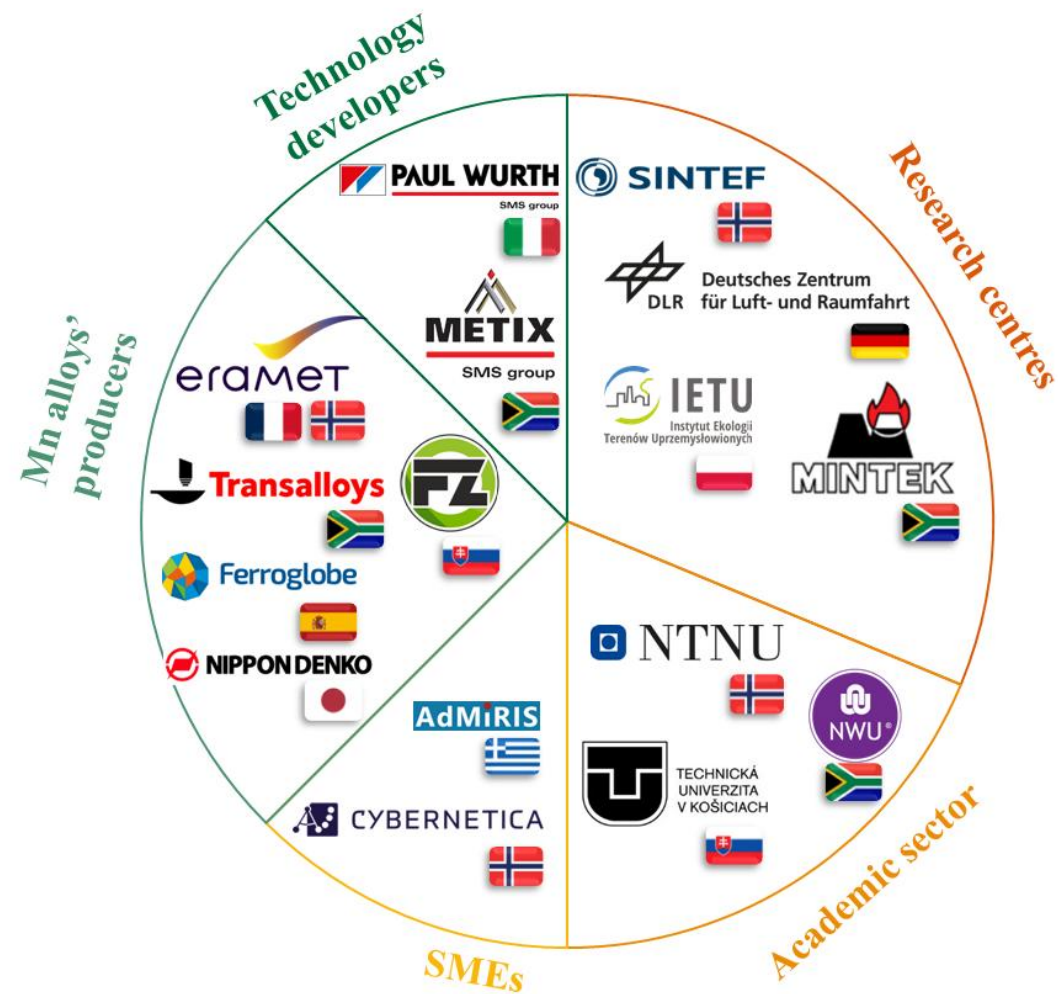
Pripravovaný projekt pre výzvu „EÚ HORIZON“:



V roku 2025 prebiehala príprava projektu pre výzvu EÚ HORIZON s názvom „New Process Routes Enabling Mn Alloy production with H₂ (PreMa 2)“. Pripravovaný projekt je zameraný na zníženie emisií CO₂ a spotreby energie pri výrobe Mn-zliatin a Vývoj technológií na využitie plynného vodíka na predúpravu a výrobu Mn-zliatin. V projekte sú zastúpené najlepšie svetové výskumné centrá v oblasti výroby ferozliatin, napr. Sintef, NTNU, Swerim, Metix, Ferroglobe, Eramet, Mintek atď. TUKE pôsobí v konzorciu pripravovaného projektu ako partner a bude sa podieľať na výskume predredukcie Mn rúd a v rámci využitia vodíkovej plazmy pri výrobe Mn zliatin.

Termín podania projektu: 2025-2026

Team lídri za TUKE: Jaroslav LEGEMZA, Róbert FINDORÁK



Konzorcium projektu PreMa H₂

Najdôležitejšie výsledky riešenia projektu.

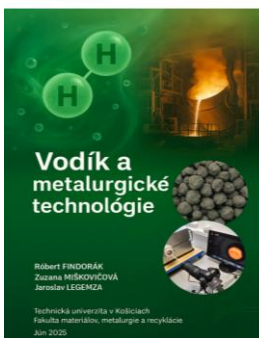
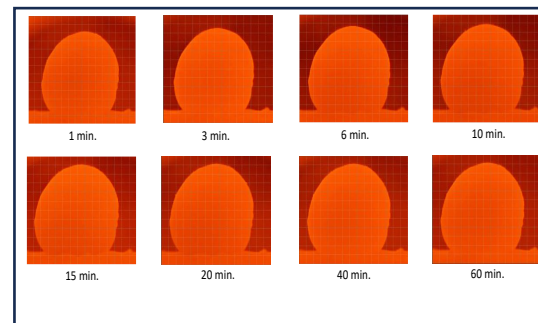
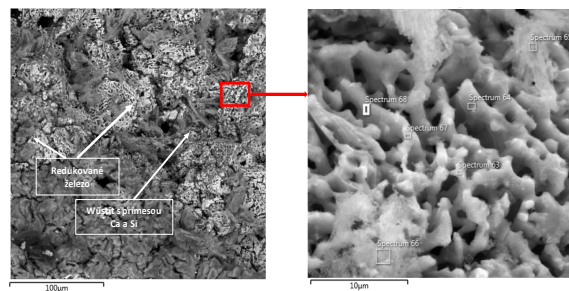
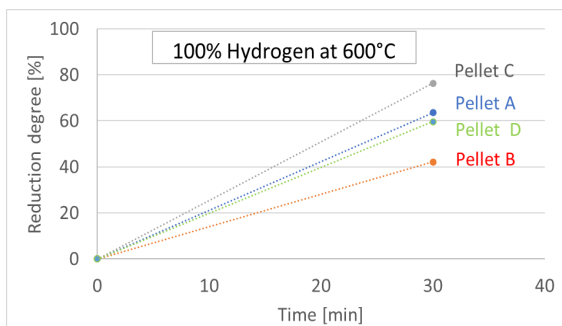
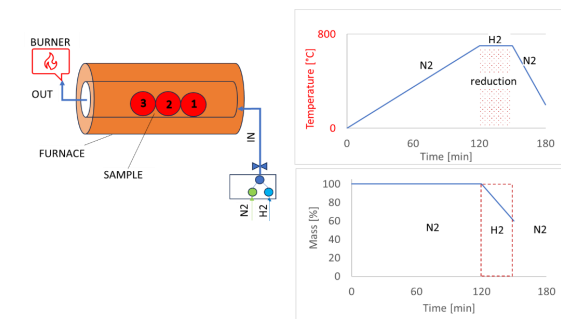
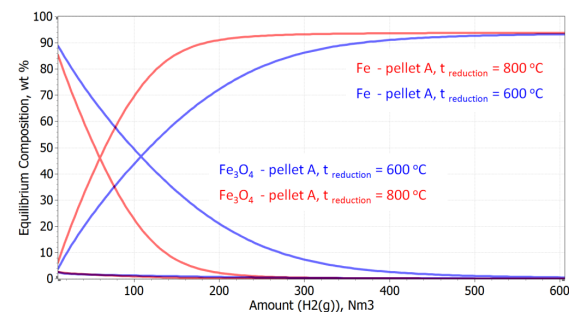
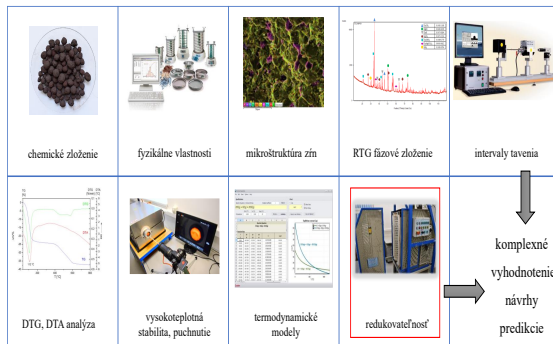
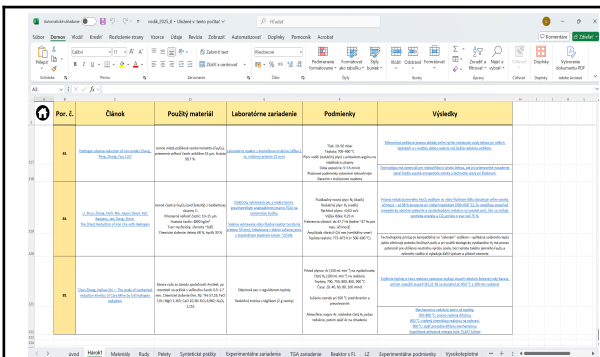
Zhrnutie najdôležitejších výsledkov za celé obdobie riešenia projektu

1. Bola realizovaná detailná analýza súčasných poznatkov z oblasti použitia vodíka pri výrobe železa, ocele a ferozliatin. Vytvoril sa teoretický model redukcie za použitia vodíka. Bol vytvorený interaktívny dokument zo spracovania rešerší a prekladov. Teoretické poznatky boli využité aj vo vzdelávacom procese.
2. Bola realizovaná komplexná materiálová analýza Fe a Mn materiálov. Výsledky týchto analýz boli využité vo výskumnom a vzdelávacom procese.
3. Na základe realizácie vysokoteplotných redukcií sa určil vplyv vodíka na efektivitu redukčných reakcií a kvalitu vyrobených produktov.
4. Vytvorila sa databáza v programe HSC, pomocou ktorej je možné namodelovať Gibbsové rovnovážne diagramy pre redukciiu Fe a Mn surovín v atmosfére vodíka.
5. Bol vytvorený matematicko – bilančný model, na základe ktorého je možné vypočítať množstvá a zloženie výstupných materiálov redukčného procesu za použitia vodíka.
6. Realizoval sa vývoj originálnej softvérovej simulácie redukčných procesov za použitia vodíka, ktorá sa použila na tvorbu interaktívneho modulu s aplikáciou materiálovo - tepelnej bilancie.
7. V rámci podpory APVV bola realizovaná výstavba nového Laboratória testovania redukovateľnosti rudných materiálov, ktoré má široké využitie v rámci výskumných a vzdelávacích aktivít.
8. Vytvorila sa databáza interaktívnych informácií pre jednotlivé druhy peliet, z ktorej je možné identifikovať konkrétne vlastnosti a využiť ich hodnoty pre výpočtové a experimentálne modely.
9. Vznikli nové originálne publikácie, ktoré boli publikované v karentovaných časopisoch (celkovo 6) a v databázach SCOPUS a Web of science.
10. Bola vydaná nová originálna vedecká monografia s názvom „Vodík a metalurgické technológie“ a vysokoškolská učebnica s názvom „Redukčné procesy a inovatívne testovanie vysokoteplotných vlastností rudných surovín.

Zhrnutie najdôležitejších výsledkov za celé obdobie riešenia projektu

Výstupy	Plán	Skutočnosť
1.02 Počet publikácií v zahraničných karentovaných časopisoch	4	6 + 1 v recenznom konaní
1.04 Počet citácií v karentovaných časopisoch podľa SCI na publikácie v rámci projektu (bez autocitácií) v zahraničí	3	16
1.10 Počet vedeckých monografií (rozsah publikácie min. 3 autorské hárky) v SR	1	1
1.12 Vysokoškolské učebnice vydané v SR	1	1
3.1 Počet modelov	1	5
4.3 Počet diplomových prác súvisiacich s riešeným projektom	1	1
4.4 Počet PhD študentov, ktorých témy doktorandských prác súvisia s riešeným projektom	1	1
4.6 Počet popularizačných aktivít	12	23
5.3 Počet elektronických dokumentov, t. j. dokumentov vydaných len vo forme čitateľnej prostredníctvom počítača, internetu a pod.	3	8
5.6 Počet ďalších výsledkov (konceptie, metodiky, štúdie atď.)	3	7

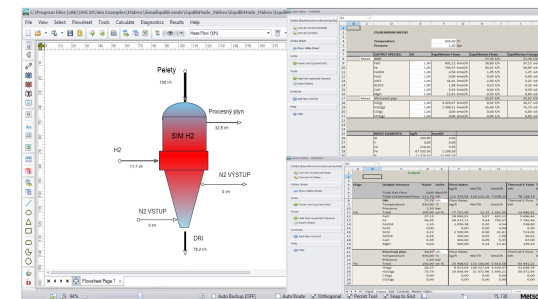
Najdôležitejšie výsledky v grafickej forme



Review

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

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





AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA



TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie

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

