

Ka nultoj neto emisiji CO₂ u proizvodnji gvožđa

Towards zero net CO₂ emissions in iron production

Larisa Jovanović^{1}, Slavko Mentus²*

¹Univerzitet ALFA BK, Bulevar maršala Tolbuhina 8, Beograd, Srbija /
ALFA BK University, Bulevar marsala Tolbuhina 8, Belgrade, Serbia

²Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12, i Srpska akademija nauka i umetnosti, Knez Mihajlova 35,
Beograd, Srbija /

Faculty of Physical Chemistry, Studentski trg 12, and Serbian Academy of Sciences and Arts, Knez
Mihajlova 35, Belgrade, Serbia

*Autor za prepisku / Corresponding author

Rad primljen / Received: 16.10.2023, Rad prihvaćen / Accepted: 20.02.2024.

Sažetak: Gvožđe se danas proizvodi redukcijom oksidnih ruda gvožđa ugljenikom u visokim pećima. Ovaj process razvija oko 1.8-1,9 tona CO₂ po toni dobijenog gvožđa, i to je uzrok emisije oko 2.6 gigatona CO₂ godišnje u atmosferu, što je oko 7% emisije čitavog energetskog sektora. U sklopu strategije OUN za sprečavanje klimatskih promena, predviđa se da se uvođenjem inovativnih metoda proizvodnje do 2030.godine emisija CO₂ prepolovi. Kroz rastući broj studija publikovanih u svetskoj naučnoj i stručnoj literaturi, razmatraju se novi alternativni redukcionni agensi oksidnih ruda gvožđa: vodonik, sintetički gas (H₂+CO), amonijak ili električna struja, koji omogućuju smanjenje ili eliminisanje emisije CO₂ u proizvodnom procesu. U ovom radu biće prikazane osnove i dometi ovih novih tehnologija, bez upuštanja u detalje koji bi tekst učinili suviše dugačkim i nepreglednim.

Ključne reči: emisija CO₂, dekarbonizacija, inovativne metode proizvodnje, alternativni redukcionni agensi, nove tehnologije proizvodnje gvožđa..

Abstract: Today, iron is produced by reducing oxide iron ores with carbon in blast furnaces. This process develops about 1.8-1.9 tons of CO₂ per ton of iron obtained, and this is the cause of the emission of about 2.6 gigatons of CO₂ per year into the atmosphere, which is about 7% of the emission of the entire energy sector. As part of the OUN's strategy to prevent climate change, it is predicted that CO₂ emissions will be halved by 2030 by introducing innovative production methods. Due to the growing number of studies published in the world's scientific and professional literature, the authors consider it necessary to carry out the analysis of new alternative reducing agents for iron ore oxides: hydrogen, synthetic gas (H₂+CO), ammonia or electric current, which enable the reduction or elimination of CO₂ emissions in the production process. The aim of the work is to analyze the basis and scope of these new technologies of iron production.

Keywords: CO₂ emissions, decarbonization, innovative production methods, alternative reducing agents, new technologies of iron production.

¹orcid.org/0000-0002-1840-819X, e-mail: larisa.jovanovic@alfa.edu.rs

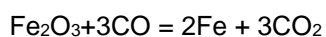
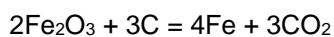
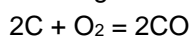
²orcid.org/0000-0001-8155-8003, e-mail: slavko@ffh.bg.ac.rs

UVOD / INTRODUCTION

Istorija korišćenja gvožđa počinje u antičko doba. Prva poznata arheološka iskopina proizvoda od gvožđa su perle iz 3.500 godina pre nove ere, nađene u Egiptu, napravljene od meteoritskog gvožđa. Stari Egipćani su počeli koristiti obrađeno meteoritsko gvožđe oko 2.500 godina pre nove ere. Arheološki tragovi predmeta od topljenog gvožđa nađeni u Mesopotamiji i Siriji, iz perioda 3.000 do 2.700 godina pre nove ere, ukazuju da su već tada neki narodi znali da razviju temperaturu iznad 1565°C, potrebnu za topljenje gvožđa. Pleme Hetita koristilo je tehniku dobijanja topljenog gvožđa između 1.500. i 1.200. godine pre nove ere, i verovatno je da se njihovo iskustvo proširilo na okolni svet što je bilo uvod u prelazak iz bronzanog u gvozdeno doba. Proces livenja zamenjen je procesom obrade kovanjem krajem 18. veka, kada je upotreba gvožđa postala vrlo raširena širom sveta.

Gvožđe se tradicionalno proizvodilo u malim pećima sa smesom rude hematit (Fe₂O₃) ili magnetit (Fe₃O₄) i uglja, uz produvanje vazduha da bi se napravio ugljen monoksid, koji je faktički služio kao redukciono sredstvo. Naknadno zagrevanje gvožđa na sloju drvenog uglja stvaralo je leguru sa oko 2% ugljenika, zvanu čelik, koja je bila znatno tvrđa od čistog gvožđa i taj pronalazak omogućio je da se proizvodnja srednjovekovnog oružja preorijentiše sa bronzne na čelik.

Danas se gvožđe proizvodi u visokim pećima koje rade na 2.000°C ili više, gde se smesa peleta rude gvožđa, koksa i krečnjaka obliva strujom vrućeg vazduha, stvarajući rastopljeno sirovo gvožđe sa visokim sadržajem ugljenika - otprilike 4-5%. Gvozdena ruda se pre unošenja u peć pretvara u granule-pelete, radi bolje propustljivosti za prolaz gasovitih reaktanata i produkata. Koks, ključni izvor ugljenika za savremenu proizvodnju čelika, proizvodi se zagrevanjem kvalitetnog uglja da bi se otklonio katran i isparljive komponente. Time se dobija koncentrat ugljenika dovoljne čvrstine da izdrži težinu rude u visokim pećima. U peć se uvodi vazduh malom brzinom da se očuva redukciono karakter ambijenta, i obezbedi pretvaranje dela koksa u CO, tako da su glavne hemijske reakcije u visokoj peći:



Najveća pojedinačna visoka peć na svetu, u Poscovoju čeličani Gvangjang u Južnoj Koreji, visoka je 110 m i proizvodi preko 5 miliona tona sirovog gvožđa godišnje. Sirovo gvožđe je u tečnom stanju, a kad se ohladi zbog visokog sadržaja ugljenika je krto, pa se prerađuje tako što se iz visoke peći pre-

liva u peć za rafinaciju sa produvanjem kiseonika. U kiseoničnoj peći odstranjuje se višak ugljenika kao CO₂ zajedno s drugim nečistoćama, a proizvod je sirovi čelik. Sekundarna rafinacija služi za fino podešavanje odnosa Fe:C u leguri da bi se dobio čelik traženog kvaliteta. Otprilike tri četvrtine čelika u svetu se proizvodi u visokim pećima kombinovanim s pećima za rafinaciju kiseonikom.

1. UTICAJ PROIZVODNJE GVOŽĐA NA ŽIVOTNU SREDINU / THE IMPACT OF IRON PRODUCTION ON THE ENVIRONMENT

Čelik je postao važan konstrukcioni material u izgradnji mostova, zgrada, mašina, automobila i td. Od 1970. globalna potražnja za čelikom se povećala više od tri puta i nastavlja da raste, tako da je samo u poslednje dve decenije proizvodnja sirovog čelika više nego udvostručena. Oko 85% ukupnog proizvodnog kapaciteta čelika se nalazi u privredama u razvoju.

Tri četvrtine tog rasta ostvarila je Kina. Tokom 2022. u svetu je proizvedeno 1,9 milijardi tona gvožđa, od toga preko milijardu tona samo u Kini (<https://worldsteel.org/>) čineći ga najmasovnijim industrijskim proizvodom po količini i primeni. U budućoj energetskej tranziciji čelik će imati značajnu ulogu za izradu solarnih panela, vetroturbina, brana i električnih vozila. Može se očekivati da će gvožđe biti masovno korišćeno i kao katodni material u pogonu električnih vozila (Božić i dr., 2023). Očekuje se da će do 2050. godine globalna potražnja čelika sa sadašnjih ~1.9 milijardi tona porasti na 2,5 milijardi tona godišnje (Holappa, 2020). Tradicionalni proces proizvodnje u visokim pećima razvija oko 1,8-1,9 tona CO₂ po toni dobijenog gvožđa, to je uzrok emisije oko 2.6 gigatona CO₂ godišnje u atmosferu, ili oko 7% emisije čitavog energetskog sektora. Priprema rude peletiranjem pre unošenja u visoku peć, i pravljenje koksa, troši dosta energije i proizvodi oko 20% emisije CO₂ u ovoj proizvodnoj grani dok je sama visoka peć odgovorna za oko 70% emisije.

Prema odredbama Pariskog klimatskog sporazuma iz 2015, ustanovljeno je da bi za ograničavanje rasta globalne prosečne temperature do 2°C stepena emisija ugljendioksida koja potiče od industrije čelika širom sveta morala brzo da pada. Scenario održivog razvoja Međunarodne agencije za energiju (International Energy Agency, IEA) postavlja ambiciozan put ka neto nultim emisijama za energetski sistem do 2070. Po njemu, prosečan intenzitet direktne emisije CO₂ u proizvodnji čelika mora pasti do 2050. godine na oko 0,6 tona CO₂ po toni sirovog čelika (Pei et al., 2020). Postizanje ciljeva dekarbo-

nizacije zahteva da industrija smanji svoj intenzitet emisije ugljendioksida sa oko 1,85 tona CO₂ po metričkoj toni čelika na samo 0,2 tona. Sama EU se obavezala na smanjenje emisije CO₂ od najmanje 55% do 2030. u odnosu na nivoe iz 1990. godine. Dekarbonizacija industrije neophodna je ne samo zbog emisije CO₂ u atmosferu, nego i zbog prateće emisije mikronskih aerosola opasnih po disajne organe ljudi i živog sveta (Milićević I dr., 2020).

Imajući u vidu današnje stanje, lako se vidi da će dekarbonizacija industrijske proizvodnje gvožđa biti veliki problem. Naime, gigantske visoke peći koje rade po savremenoj tehnologiji imaju radni vek 20-40 godina. Brzi noviji rast proizvodnje je rezultirao izgradnjom čitave generacije novih visokih peći, koje su sada u proseku stare oko 13 godina, što je manje od trećine srednjeg životnog veka. Ako opstanu u upotrebi do kraja svog radnog veka, mogle bi da kumulativno emituju oko 65 miliona tona CO₂ u atmosferu.

Za ispunjenje ciljeva dekarbonizacije biće potrebna revolucionarna promena u tehnologiji proizvodnje čelika, uz investiranje stotina milijardi dolara. Logično je očekivati da se vlasnici postojećih kapaciteta neće lako odreći dosadašnjih ulaganja i pustiti u rad peći proizvedene prema novim tehnologijama. Na prvi pogled, prelazak na nove tehnologije izgleda finansijski neizvodljiv. Uvođenje velikih taksi na emisiju CO₂ iscrpilo bi većinu budžeta za održivu tranziciju, ne ostavljajući prostora za manevrisanje i

povećanje kapaciteta sa smanjenim emisijama koji će biti potrebni u narednim decenijama. Ipak, sve veći broj kompanija prihvata izazov i prave pilot postrojenja prema novim tehnologijama koje bi mogle da smanje emisiju ugljenika, pomoću novih metoda za redukciju oksida gvožđa. Problem je što sada kompanije rade u okruženju dominacije tradicionalnih visokih peći koje diktiraju cene gvožđa. Iako cene obnovljive električne energije i zelenog vodonika brzo padaju, kapitalni troškovi postavljanja novih elektrana i zatvaranja starih i dalje su glavna prepreka promenama u ovoj grani industrije.

2. NOVE TEHNOLOGIJE REDUKCIJE OKSIDA GVOŽĐA SA SMANJENOM EMISIJOM UGLJENDIOKSIDA / NEW IRON OXIDE REDUCTION TECHNOLOGIES WITH REDUCED CARBON DIOXIDE EMISSIONS

Tehnologije alternativne visokim pećima razvijaju se sa ciljem smanjenja emisije CO₂ u skladu sa zahtevima za sprečavanje klimatskih promena. Novi postupci idu u smeru primene smese gasovitih reaktanata smese vodonika i CO (sintetički gas, odnosno singas) ili čistog vodonika, a takođe ka elektrolitičkim postupcima bez hemijskih reaktanata.

Na slici 1 prikazano je koliko se teorijski može smanjiti emisija CO₂ primenom novih tehnologija po toni dobijenog gvožđa, u odnosu na klasičnu tehnologiju.



Slika 1 - Poređenje emisije CO₂ po toni gvožđa proizvedenog u klasičnim pećima i pomoću novih tehnologija
Figure 1 - Comparison of CO₂ emissions per ton of iron produced in traditional furnaces and using new technologies
Izvor / Source: Rechberger et al. (2020), Iron and Steel Technology Roadmap

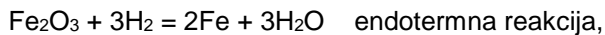
Vidi se da upotreba čistog vodonika ili elektrolize omogućuje najniže emisije CO₂, ali ni one nisu nulte zbog pratećih procesa koje prate ovu proizvodnju. U narednom tekstu nove tehnologije će biti prikazane sa više detalja.

2.1. Direktna redukcija singasom / Direct reduction with syngas

Teorijski, redukcija oksida gvožđa sa gasovitim reaktantima u sastavu singasa je već dobro poznata (Tsay et al., 1976) i u odmakloj je fazi pripreme za praktičnu upotrebu. Singas se dobija prevođenjem

vodene pare preko užarenog uglja, pri čemu se dobija smesa vodonika i ugljen monoksida, koji su redukcionim agensima. Ovo je relativno jeftina široko korišćena metoda za dobijanje redukcionih gasova za industrijsku upotrebu.

Reakcije redukcije hematita singasom su sledeće:

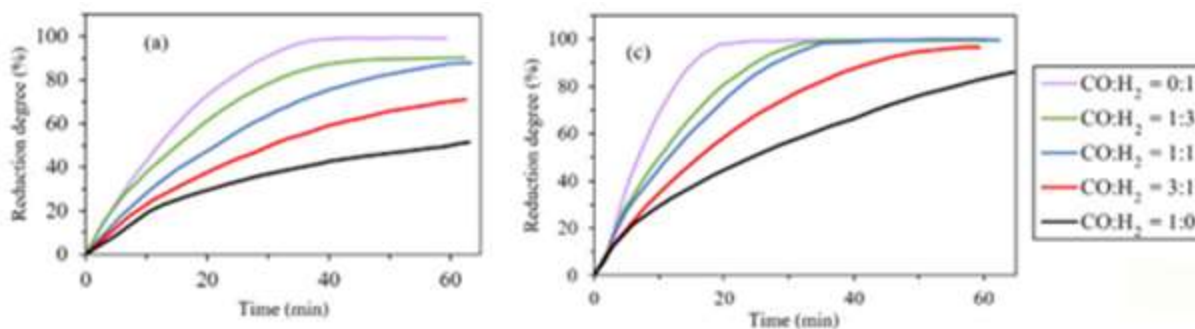


U novijoj studiji Lu-a i dr. (2022) proučavana je redukcija peletizovanog hematita singasom u horizontalnom rotirajućem reaktoru. Ispitivan je uticaj odnosa H₂-CO, temperature i vremena redukcije na stepen redukcije, fazni sastav i morfologiju proizvoda. Dobijeni su podaci da stepen redukcije dostiže maksimum od 94,69% na temperaturi od 900°C tokom 10 min. Na 800°C, pore i pukotine na površini peleta su postajale sve šire i šire kako se vreme reakcije povećavalo. Kada je vreme reakcije dostiglo 30 min, po površini se nahvatao karbid Fe₃C a novotformirane sferične čestice gvožđa su aglomerisane

i statistički raspoređene po površini čestica proizvoda. Kada se temperatura povećala na 900°C deponovani ugljenik je postojao u obliku grube porozne strukture i strukture klastera. Proces redukcije hematita je mešovito kontrolisan jednodimenzionalnom reakcijom difuzije i trodimenzionalnom reakcijom međufaza, a energija aktivacije je iznosila 50,79 kJ/mol.

U svojoj studiji Heidari i dr. (2021) proučavali su uticaj odnosa H₂/CO (vodonika i ugljen monoksida) u redukcionom gasu na brzinu redukcije oksida gvožđa. Termodinamički proračuni pokazali da je ugljenmonoksid bolje redukciono sredstvo na nižim temperaturama, dok je H₂ bolji na višim temperaturama. Sa kinetičke tačke gledišta, zbog malog radijusa atoma vodonika i izrazite brzine difuzije, H₂ je brži redukcionim agens u poređenju sa CO na temperaturama iznad 850°C. Dakle, povećanje temperature poboljšava proces i u termodinamičkom i kinetičkom pogledu (slika 2). To je rezultat boljeg redukcionog kapaciteta i brže difuzije vodonika u poređenju sa CO na temperaturama iznad 890°C.

Za sporiju redukciju pomoću CO u poređenju sa H₂ odgovorno je formiranje karbida.



Slika 2 - Stepen redukcije hematita u funkciji vremena, u atmosferi koja se sastoji od smesa vodonika i CO različitih molskih odnosa, na fiksnoj temperaturi od 800°C (levo) i od 1000°C (desno). Vidi se da sa čistim CO redukcija nije potpuna ni posle 1 h, dok sa čistim vodonikom potpuna redukcija se postiže za 40 min na 800°C i za 20 min na 1000°C (Zuo et al., 2015)

El-Geassi (2017) je ispitivao uticaj dodatka vodonika u struju CO kod redukcije vustita. U ovom eksperimentu glavni uzrok teškoća u procesu redukcije je spora nukleacija gvožđa na površini vustita. Obogaćivanjem smese H₂-CO vodonikom olakšavana je nukleacija gvožđa na površini vustita i takođe ubrzavan rast zrna gvožđa.

Alternativne tehnologije ovog tipa već postoje na komercijalnom nivou. Više od 100 peći za proizvodnju gvožđa, koje se uglavnom oslanjaju na procese poznate kao MIDREKS i HIL-ENRGIRON su dva dobro uspostavljena industrijska procesa koji koriste vertikalne rotacione peći za direktnu redukciju peletizovanog oksida gvožđa na oko 1.000°C (Patisson, Mirgoux, 2020). Pored standardne tehnologije osovinske peći, za direktnu redukciju se može

koristiti i tehnologija fluidizovanog sloja (Schenk, 2011). Redukcija traje nekoliko sati i sunderasti produkt obično sadrži 1-4% ugljenika. S obzirom na to da se process odigrava daleko ispod temperature topljenja, direktno redukovano gvožđe (DRI) dobija se u čvrstoj sunderastoj formi i može se tretirati u elektrolučnoj peći (EAF) samostalno ili u kombinaciji sa otpadom za proizvodnju sirovog čelika.

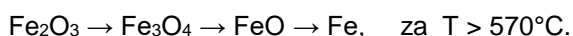
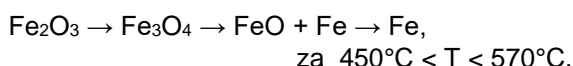
Ugljenik i kiseonik se takođe mogu dodati u ovu peć da bi se uklonile primese i prilagodio sadržaj ugljenika u čeliku. Podstaknuti jeftinim gasom iz uljanih škripljaca, sve veći broj postrojenja učestvuje u proizvodnji preko 100 miliona tona čelika godišnje, više od 5% globalne proizvodnje, a lučne peći se široko koriste za reciklažu čeličnog otpada.

Sve u svemu, postupak koji uključuje kombinaciju direktne redukcije i doradu u lučnoj peći ima 35-40% niže emisije CO₂ od konvencionalne proizvodnje čelika (Draxler et al., 2020). Ono što je najvažnije, postrojenja za direktnu redukciju takođe mogu da deluju kao međustupanj za još niže emisije uz upotrebu vodonika dobijenog elektrolizom („zeleni“ vodonik), koji se može dodavati u gasni reaktant kako bi se smanjila potreba za prirodnim gasom. Mnogi od najvećih svetskih proizvođača čelika planiraju da podese postrojenja da bi koristili više vodonika u singasu ili da izgrade nova postrojenja koja skoro u potpunosti rade na zelenom vodoniku. Značajna emisija CO₂ u pogonima za redukciju oksida gvožđa pomoću singasa postoji zbog prisustva ugljenika u reakcionim gasovima. Zamena fosilnih goriva vodonikom, koji se proizvodi iz održivih izvora, trenutno je najperspektivnija opcija za proizvodnju gvožđa bez emisije CO₂.

2.2. Direktna redukcija vodonikom / Direct reduction with hydrogen

Oksidi gvožđa mogu se relativno lako, brzo i na niskim temperaturama, 400-600°C, redukovati vodonikom, što je na laboratorijskom nivou poznato već decenijama (Srinivasan, Staffansson, 1990; Pineau et al., 2006, 2017; Piotrowski et al., 18; Lin et al., 2003).

Reakcije redukcije prolaze više stupnjeva, koji dovode do opadanja sadržaja kiseonika u oksidima, uz dodatak hematita, Fe₂O₃, magnetita, Fe₃O₄ i vunita, FeO (Heidari, et al., 2021; Houet al., 2020).



Hou et al. (2020) proučavali su kinetičke parametre redukcije oksida gvožđa vodonikom izotermnom metodom u diferencijalnom reaktoru u mikropakovanom sloju. Istražen je uticaj spoljašnje difuzije, unutrašnje difuzije i prenosa toplote na brzinu reakcije. U eksperimentima, da bi se pravilno procenili bitni kinetički parametri za redukciju Fe₂O₃ u Fe₃O₄, reakcione temperature su postavljene između 440°C i 490°C. Međutim, razlika u redukciji Fe₃O₄ u FeO od redukcije FeO u Fe, ispoljava se ako je reakciona temperatura veća od 570°C. Određena je kinetika redukcije oksida gvožđa vodonikom, a novouspostavljeni kinetički modeli su eksperimentalno potvrđeni.

Nedavno je objavljeno nekoliko preglednih radova o proizvodnji gvožđa na bazi vodonika, s fokusom

na izazove procesa i prilagodljivost (Chen, Zuo, 2021; Wang et al., 2021; Ariyama et al., 2019; Shahabuddin et al., 2023), i kinetiku redukcije (Heidari et al., 2021; Ma et al., 2022; Spreitzer, Schenk, 2019; Yilmaz et al., 2017; Usui et al., 2002).

Za kompanije koje koriste klasične tehnologije visokih peći, naročito ako su peći daleko od kraja životnog ciklusa, interesantna su ispitivanja korišćenja vodonika kao redukcionog agensa, injektiranjem u visoku peć (Chen, Zuo, 2021; Yilmaz et al., 2017; Usui et al., 2002), radi uštede dela ugljenika i smanjenja emisije CO₂. Modifikacija klasičnih postrojenja modernizacijom tehnologije može se smatrati „braunfeld“ investicijom (Slavković i dr., 2022). Međutim, količina uglja koja može da se uštedi ovom zamenom je ograničena. Naime, koks je neophodan u metalurškoj zoni da bi se obezbedio odliv metala i šljake, kao i u kohezivnoj zoni da bi se podržala adekvatna propustljivost gasa. U ovom slučaju, tipična procena za smanjenje emisije CO₂ ne ide više od 20% (Yilmaz et al., 2017). Na primer firma Thyssenkrupp u Duisburgu počela je 2019 da koristi injektovanje H₂ ubacujući oko 1.000 m³ vodonika na sat u visoku peć računajući, da se emisija CO₂ smanji do oko 20%

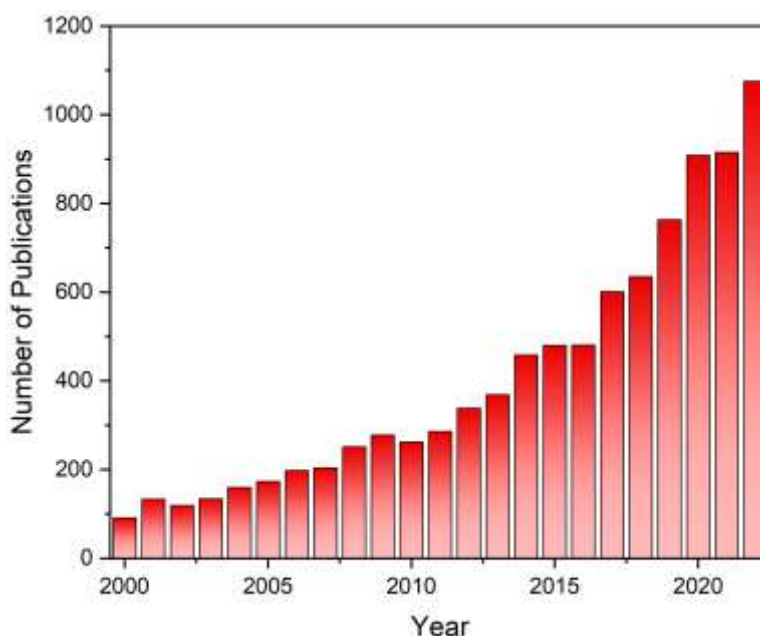
Za dalje smanjenje emisije CO₂ u proizvodnji gvožđa mora se ići na primenu inovativnih tehnologija. U novije vreme, upravo zbog ublažavanja klimatskih promena ulažu se veliki naponi da se redukcija ugljem u potpunosti zameni vodonikom. Zamena klasičnih tehnologija alternativnima postaje važna u zemljama u razvoju sa velikom potražnjom za čelikom, poput Kine. Pri tom treba imati u vidu da zbog vrlo raširene upotrebe klasične tehnologije visokih peći, koja je dobro razrađena, treba očekivati velike prepreke i otpore u zameni kapaciteta ove industrije novim tehnologijama u narednih nekoliko decenija.

Teorijski u proizvodnji gvožđa moguće je ugali potpuno zameniti vodonikom korišćenjem tehnologije osovinske peći. Studija Patissona i drugih (2021) na osnovu rezultata matematičkog modeliranja izvedenog za rotacionu peć koja radi sa 100% H₂ pokazuje da je moguća potpuna redukcija oksida do metala. Postojeći korišćeni procesi direktne redukcije uspešno koriste industrijski dobijen gas bogat vodonikom, 55–58% u MIDREKS-u i 84-86% u HIL-ENRGIRON-u. Stoga, postoji velika perspektiva za razvoj uvođenja čistog H₂ u rotacionu peć. To je ohrabrujuće pošto prema rezultatima simulacije emisija CO₂ mogla bi se smanjiti do 91% ako se koristi zeleni vodonik umesto prirodnog gasa (Valipour et al., 2006). Projektom HIBRIT (Hidrogen Breakthrough Ironmaking Technology) u Švedskoj je izveden pionirski pokušaj da se uz pomoć

vodonika potpuno ukloni emisija CO₂ iz procesa proizvodnje čelika. Projekt HIBRIT se sprovodi uz saradnju rudarske kompanije LKAB, proizvođača čelika SSAB i energetske kompanije Vattenfall koja je osnovana 2016. Projekt se oslanja na jeftinu struju iz vetroparkova u Švedskoj za proizvodnju vodonika elektrolizom vode.

Treba napomenuti da korišćenje H₂ trenutno nije održiva opcija za masovnu proizvodnju, zbog njegove ograničene dostupnosti, ali je tema interesantna i broj radova na tu temu zadnjih decenija eksponencijalno raste (slika 3). Zavisno od načina dobijanja, vodonik može da ima različit sadržaj ugljenika, pa razlikujemo sivi, plavi i zeleni vodonik. Trenutno, približno 96% ukupne proizvodnje H₂ dolazi od fosilnih goriva (sivi H₂), pri čemu je reformisanje prirodnog gasa glavni process. Plavi H₂ je proizvod reforminga metana vodenom parom

(SMR) u kombinaciji sa odvajanjem i skladištenjem CO₂. Zeleni H₂ nastaje elektrolizom vode koju pokreće električna energija iz obnovljivih izvora [35](Seović i dr., 2023), [33](Fan, Friedmann, 2021), sa kojim se može postići maksimalno smanjenje emisije CO₂ od 96% [31,34](Valipour et al., 2006; Wang et al., 2021). Trenutna cena zelenog vodonika je 3-6 USD po kilogramu, a potrebno je da padne na 1 USD po kilogramu da bi se ekonomičnost proizvodnje redukcijom vodonikom izjednačila sa proizvodnjom u visokima pećima. Takođe je vredno napomenuti da je osim visokih troškova proizvodnje i teškoće prevođenja vodonika u tečno stanje radi masovnog prekookeanskog transporta trenutne glavne prepreke njegovoj širokoj upotrebi u industriji gvožđa i čelika, što mora da se ima u vidu kada se procenjuje održivost komercijalizacije proizvodnje gvožđa na bazi vodonika.



Slika 3 - Rast broja publikacija o redukciji oksida gvožđa vodonikom u periodu 2000-2022

Figure 3 - Growth in the number of publications on iron oxide reduction with hydrogen in the period 2000-2022

Izvor / Source: Zakeri et al. (2023)

Kroz projekt HIBRIT Švedska bi mogla da postane prva zemlja koja će preći na produkciju čelika vodonikom. U Vitoforsu (Švedska), planira se do 2026. izgradnja reaktora za komercijalnu proizvodnju 200 t gvožđa dobijenog direktnom redukcijom po jednom satu, sa emisijom CO₂ od samo 5% u odnosu na klasičnu proizvodnju. Kompanija SSAB planira da zameni sve svoje visoke peći u Švedskoj i Finskoj do 2045. proizvodnjom na bazi vodonika. Tome ide u prilog podatak da susedna Norveška kompanija Nel planira da proizvodnu cenu elektrolitičkog vodonika spusti na 1.50 USD do 2026. (Peplow, 2021).

2.3. Redukcija oksida gvožđa amonijakom / Reduction of iron oxide with ammonia

Amonijak je pogodan za transport velikih količina hemijski vezanog vodonika cisternama na velika rastojanja. Naime, temperature kondenzacije amonijaka (-33°C uz normalni pritisak, ili 25°C na 8 bara) daleko bliža sobnoj temperaturi od temperature tečnog vodonika (-253°C), zbog čega je količina energije za pripremu vodonika za transport neekonomična jer odnosi oko 30 % potencijalno dobijene energije.

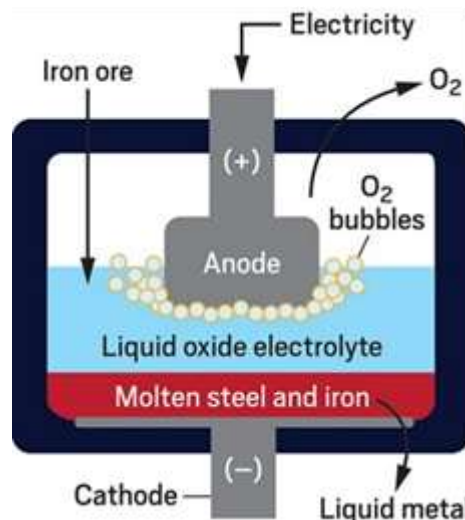
Amonijak se godišnje proizvede i transportuje na količinskom nivou od 180 miliona tona, uspostavljenim transkontinentalnim putevima uz niske troškove pretakanja. Može se sintetizovati sa zelenim vodonikom kao sirovinom, i taj vodonik ponovo osloboditi kroz reakciju redukcije gvozdene rude.

Stoga su vrlo interesantne studije za dobijanje gvožđa pomoću amonijaka kao redukcionog sredstva.

Ma i dr. (2023) su pokazali da je tehnologija dobijanja čelika redukcijom oksida gvožđa vodonikom oslobođenim iz amonijaka realno izvodljiva. Nađeno je da je na 700°C amonijak jednako efikasan za proizvodnju gvožđa kao i čist vodonik. Autori su dokazali da se redukcija oksida gvožđa amonijakom odigrava kroz autokatalitičku reakciju. Naime, u početnoj fazi reakcije redukcije, nastaje porozno gvožđe koje služi kao katalizator razgradnje amonijaka, čime se oslobađa vodonik za dalju reakciju. Tako je eliminisana potreba za preliminarnim razlaganjem amonijaka u vodonik i azot. Ova autokatalitička reakcija je pogodan put za povećanje efikasnosti i smanjenje troškova u proizvodnji gvožđa. Dobijeno gvožđe je parcijalno nitrirano i otpornije od čistog gvožđa na uticaje životne sredine, tako da su smanjeni troškovi na druge potencijalne mere zaštite. Nitridna faza može se lako potpuno razoriti tokom naknadnog procesa topljenja u cilju dobijanja kvalitetnijih vrsta čelika i legura. Stoga, redukcija amonijakom predstavlja novi pristup za primenu energije obnovljivih izvora, odnosno, uvođenje održivih metalurških procesa. Sa ovim prednostima, on povezuje dve trenutno najintenzivnije industrije koje emituju gasove sa efektom staklene bašte (naime, industrijsku proizvodnju čelika i amonijaka) i otvara put da ih obe učine ekološki održivim. Istovremeno, može eliminisati logističke i energetske troškove povezane sa upotrebom čistog vodonika.

2.4. Elektroliza rastopljenog oksida / Elektroliza rastopljenog oksida

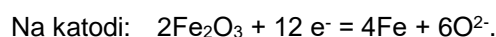
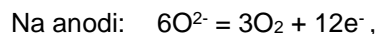
Elektroliza rastopljene oksidne rude gvožđa koristi električnu energiju kao redukcionu agens za dobijanje rastopljenog metala. Prema nekim naučnicima, uz poboljšanu efikasnost elektrolizera, moglo bi ekonomičnije zaobići vodonik i direktno koristiti obnovljivu električnu energiju za redukciju oksida gvožđa. Tehnološki institut u Masačusetsu (MIT), sa firmom Boston Metal, predstavlja pionira u procesu koji se zove elektroliza rastopljenog oksida. Suosnivač kompanije osnovane 2012, Sadoway kaže da je cilj da se dobije čelik po ceni konkurentnoj klasičnim tehnologijama (Allanore, 2015).



Slika 4 - Shema reaktora za dobijanje gvožđa elektrolizom rastopljene smese oksida
Figure 4 - Scheme of the reactor for obtaining iron by electrolysis of the molten oxide mixture (Allanore, 2015).

Reaktor je robusna 2 m široka čelična posuda obložena ciglama od aluminijum oksida. Anoda visi sa poklopca a horizontalna katoda smeštena je na dnu. U njoj se kao elektrolit nalazi smesa rastopljenih metalnih oksida kao što su silicijum, magnezijum i kalcijum oksid, u kojoj su rastvoreni oksidi gvožđa, na temperaturi od oko 1.600°C koja se održava električnom strujom kroz rastop.

Elektrohemijski procesi su:



Na katodi, struja redukuje jone gvožđa i nastaje metalno gvožđe koje pada na dno i spremno je za konačnu rafinaciju. Energetski zahtevan stupanj pelletiranja rude ovde je nepotreban, pa je ovaj proces energetski efikasniji od postupaka zasnovanih na redukciji vodonikom. Zahvaljući uslovima na sniženim temperaturama u odnosu na klasičnu tehnologiju, proces koristi 31% manje energije i smanjuje emisiju CO₂ za 87%. U poređenju sa procesima zasnovanim na vodoniku, elektrolitički postupak se oslanja na primenu ekonomične infrastrukture i omogućuje smanjenje kapitalnih troškova.

Ključni proboj u razvoju ove tehnologije dogodio se 2013. godine, kada je suosnivač kompanije, prof. Sadoway razvio anodu od legure hroma i gvožđa odnosa 90:10 koja je mogla da izdrži ekstremne uslove unutar reaktora bez korozije ili reakcije sa kiseonikom ili rastopljenim elektrolitom (Allanore et al., 2013). Tokom procesa na površini ove legure se formira tanak pasivni oksidni sloj koji štiti osnovni metal, ali ipak omogućava prenos elektrona.

Jedan od problema ove tehnologije je što elektrohemijska reakcija oslobađa velike količine kiseonika na anodi, što smanjuje provodljivost rastopa. Kompanija je razvila inženjerska rešenja za brzo uklanjanje kiseonika. Kompanija Boston Metal koja isporučuje mešavinu oksida za dobijanje elektrolitičkog rastopa, radi na njenom podešavanju da bi se obezbedilo da se topi na razumnoj temperaturi, da je hemijski stabilna u tečnom stanju i da nije previše viskozna, tako da kiseonik može lako da je napusti. Boston Metal je prikupio 50 miliona dolara investicionog finansiranja i planira da do 2025. pokrene svoju prvu fabriku.

2.5. Niskotemperaturna elektroliza oksida gvožđa u vodenom rastvoru / *Low-temperature electrolysis of iron oxide in aqueous solution*

Neke istraživačke grupe sprovode elektrohemijski proces na niskim temperaturama u vodenim rastvorima. U Francuskoj, u projektu pod nazivom Sidervin gradi se pilot postrojenje dužine 3 m u kome se alkalni vodeni rastvor natrijum hidroksida na oko 110°C sa suspendovanim fino mlevenim česticama hematitne rude podvrgava elektrolizi (Olsen et al., 2016). Kada struja prolazi kroz reaktor, metalno gvožđe se deponuje na površini katode, dok se gasoviti kiseonik oslobađa na anodi.

Elektrodni procesi u ovom postupku su:

Na anodi: $12 \text{ OH}^- = 12 \text{ e}^- + 3 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$,

Na katodi: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 12 \text{ e}^- = 4\text{Fe} + 12 \text{ OH}^-$.

Dobijeno katodno gvožđe se zatim vadi i prenosi u električnu peć za proizvodnju čelika. Bez analize ekonomičnosti na pilot postrojenju ne može se proceniti perspektiva industrijske upotrebe, ali je ideja svakako interesantna zbog nižih radnih temperature u odnosu na sve druge procese.

ZAKLJUČAK / CONCLUSION

Kako su pokazala termogravimetrijska ispitivanja, oksidna gvozdna ruda može se efikasno redukovati vodonikom na temperaturama do 600°C, daleko nižim od temperature topljenja gvožđa (1538 °C). Redukcija vodonikom je ekološki čista, jer je krajnji proizvod gvožđe i vodena para. Današnji proizvodni kapaciteti zasnivaju se ipak na redukciji hematita pomoću uglja (koksa) u visokim pećima, jer je ugalj daleko jeftiniji od vodonika. Međutim, proizvodnja gvožđa klasičnom tehnologijom je danas u eri borbe protiv klimatskih promena postala problem, jer je izvor znatnog udela (oko 7%) CO₂ koji se emituje u atmosferu.

Strategije OUN za dekarbonizaciju industrije u cilju sprečavanje globalnog otopljanja, predviđaju

uvođenje novih tehnologija proizvodnje gvožđa, kojima bi se emisija CO₂ u narednih par decenija znatno redukovala. Na tom putu radi se na uvođenju vodonika kao redukcionog sredstva, koji je zahvaljujući ekspanziji obnovljivih izvora struje postao znatno dostupniji i jeftiniji.

Među novim postupcima, najbliži realizaciji, ali i najmanje efikasan za dekarbonizaciju, je uvođenje vodonika u srednji deo komercijalne visoke peći, čime može da se uštedi do oko 20 % uglja.

Efikasniji put je uvođenje rotacionih peći sa upotrebom čistog vodonika kao reduktanta, na temperaturama reda 600°C. Alternativno, ista postrojenja mogu da se primene za redukciju amonijakom, koji je na ~700°C podjednako efikasno redukciono sredstvo kao vodonik.

U fazi istitivanja na nivou pilot postrojenja su i dva elektrolitička postupka, jedan po kome se hematit rastvara u smesi rastopa oksida silicijuma, magnezijuma i kalcijuma na ~1600°C, i drugi u kome se prah hematita suspenduje u toplom rastvoru NaOH na 110°C. U oba postupka krajnji proizvodi su gvožđe na katodi i kiseonik na anodi. Znatna prednost elektrolitičkih postupaka nad klasičnim i postupcima sa gasovitim reaktantima je izbegavanje peletizacije hematita, koja je energetski zahtevan proces.

Zahvalnica / Acknowledgement

S.M. se zahvaljuje Ministarstvu nauke, tehnološkog razvoja i inovacija za finansijsku podršku ovom radu kroz ugovor 451-03-65/2024-03/200146 sa Fakultetom za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, i Fondu za nauku SANU za podršku koroz projekt F-190.

LITERATURA / REFERENCES

- [1] Allanore, A. (2015). Features and Challenges of Molten Oxide Electrolytes for Metal Extraction. *J. Electrochem. Soc.*, 162, E13, doi:10.1149/2.0451501jes.
- [2] Allanore, A., Yin, L., Sadoway, D.R. (2013). A new anode material for oxygen evolution in molten oxide electrolysis, *Nature*, 497, 353-356, doi:10.10213/nature
- [3] Ariyama, T., Takahashi, K., Kawashiri, Y., Nouchi, T. (2019). Diversification of the ironmaking process toward the long-term global goal for carbon dioxide mitigation. *J. Sustain. Metall.*, 5, 276-294.
- [4] Božić, D., Conić, V., Avramović, Lj., Stevanović, Z., Marković, R., Trifunović, V., Janošević, M. (2023). Razvoj nove tehnologije dobijanja feriofosfata za primenu u proizvodnji litijumskih baterija, *Ecologica*, 30(110) 291-297, doi:10.18485/ecologica.2023.30.110.17

- [5] Chen, Y., Zuo, H. (2021). Review of hydrogen-rich ironmaking technology in blast furnace. *Ironmak. Steelmak.*, 48, 749-768.
- [6] Draxler, M., Schenk, J., Bürgler, T., Sormann, A. (2020). The Steel Industry in the European Union on the Crossroad to Carbon Lean Production - Status, Initiatives and Challenges. *Berg Huettenmaenn Monatsh.*, 165, 221-226. doi:10.1007/s00501-020-00975-2.
- [7] El-Geassy, A.H.A. (2017). Rate Controlling Step in the Reduction of Iron Oxides; Kinetics and Mechanism of Wüstite-Iron Step in H₂, CO and H₂/CO Gas Mixtures. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 229, 1-10
- [8] Fan, Z., Friedmann, S.J. (2021). Low-carbon production of iron and steel: Technology options, economic assessment, and policy. *Joule*, 5, 829-862.
- [9] Heidari, A., Niknahad, N., Iljana, M., Fabritius, T. (2021). A Review on the Kinetics of Iron Ore Reduction by Hydrogen. *Materials*, 14, 7540. doi:10.3390/ma14247540
- [10] Holappa, L.A. (2020). General Vision for Reduction of Energy Consumption and CO₂ Emissions from the Steel Industry. *Metals*, 10, 1117. doi:10.3390/met10091117
- [11] Hou, B., Zhang, H., Li, H., Zhu, Q. (2020). Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen. *Chin. J. Chem. Eng.*, 20, 10-17.
- [12] https://worldsteel.org/steel-topics/statistics/annual-production-steel-data/?ind=P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND/WORLD_ALL
- [13] Iron and Steel Technology Roadmap – Analysis – IEA (2020). <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>
- [14] Lin, H.Y., Yu-Wen Chen, Chiuping Li (2003). The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen. *Thermochim. Acta*, 400, 61-67, doi:10.1016/S0040-6031(02)00478-1
- [15] Ma, Y., Bae, J. W., Kim, S.-H., Jovičević-Klug, M., Li, K., Vogel, D., Ponge, D., Rohwerder, M., Gault, B., Raabe, D. (2023). Reducing Iron Oxide with Ammonia: A Sustainable Path to Green Steel. *Adv. Sci.*, 10, 2300111. doi:10.1002/advs.202300111
- [16] Ma, Y., Filho, I.R.S., Bai, Y., Schenk, J., Patisson, F., Beck, A., van Bokhoven, J.A., Willinger, M.G., Li, K., Xie, D. (2022). Hierarchical nature of hydrogen-based direct reduction of iron oxides. *Scr. Mater.*, 213, 114571.
- [17] Miličević, Z., Marinović, D., Arsić, Lj., Marinović, D., Miličević, V. (2020). Analiza zagađenja vazduha u funkciji koncentracije suspendovanih čestica PM 2.5. *Ecologica*, 27(99), 458-464
- [18] Olsen, K., Van der Laan, S., Lavelaine de Maubeuge, H. et al. (2016). Iron production by electrochemical reduction of its oxide for high CO₂ mitigation (IERO) – Final report, EC, DGRI, Publications Office, <https://data.europa.eu/doi/10.2777/084034>
- [19] Patisson, F., Mirgaux, O. (2020). Hydrogen iron-making: How it works. *Metals*, 10, 922.
- [20] Patisson, F., Mirgaux, O., Birat, J.-P. (2021). Hydrogen steelmaking. Part 1: Physical chemistry and process metallurgy. *Matériaux Tech.*, 109, 303.
- [21] Pei, M., Petäjaniemi, M., Regnell, A., Wijk, O. (2020). Toward a Fossil Free Future with HYBRIT: Development of Iron and Steelmaking Technology in Sweden and Finland, *Metals*, 10, 972, doi:10.3390/met10070972
- [22] Peplow, M. (2021). Can industry decarbonize steelmaking? (acs.org), *Chemical & Engineering News*, June 13, 2021,
- [23] Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I. (2006). Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochim. Acta*, 447, 89-100, doi:10.1016/j.tca.2005.10.004.
- [24] Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I. (2007). Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part II. Low temperature reduction of magnetite. *Thermochim. Acta*, 456, 75-88, doi:10.1016/j.tca.2007.01.014.
- [25] Piotrowski, K., Mondal, K., Lorethova, H., Stonawski, L., Szymański, T., Wiltowski, T. (2005). Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1543-1554, doi:10.1016/j.ijhydene.2004.10.013.
- [26] Rechberger, K., Spanlang, A., Sasiain Conde, A., Wolfmeir, H., Harris, C. (2020). Green Hydrogen-Based Direct Reduction for Low-Carbon Steelmaking, *Steel Research Int.*, 91, 2000110, doi:10.1002/srin.202000110
- [27] Schenk, J.L. (2011). Recent status of fluidized bed technologies for producing iron input materials for steelmaking. *Particuology*, 9(1), 14-23.
- [28] Seović, M., Perović, I., Brković, S., Zdošek, N., Mitrović, S., Georgijević, J., Tasić, G. (2023). Energetska tranzicija i vodonična evolucija. *Ecologica*, 30(112), 563-568, doi:10.18485/ecologica.2023.30.112.8

- [29] Shahabuddin, M., Brooks, G., Rhamdhani, M.A. (2023). Decarbonisation and hydrogen integration of steel industries: Recent development, challenges and technoeconomic analysis. *J. Clean. Prod.*, 395, 136391.
- [30] Slavković, B., Sudimac, B., Kovačević, Lj. (2022). Braunfeld investicije u Srbiji sa ciljem smanjenja emisije CO₂ i očuvanja životne sredine: studija slučaja, *Ecologica*, 29(108), 523-530, doi:10.18485/ecologica.2022.29.108.8
- [31] Spreitzer, D., Schenk, J. (2019). Reduction of iron oxides with hydrogen - A review. *Steel Res. Int.*, 90, 1900108.
- [32] Srinivasan, N.S., Staffansson, L.I. (1990). A theoretical analysis of the fluidized-bed process for the reduction of iron ores. *Chem. Eng. Sci.*, 45(5), 1253-1265, doi:10.1016/0009-2509(90)87118-C.
- [33] Tsay, Q., Ray, W., Szekley, J. (1976). The modelling of hematite reduction with hydrogen plus carbon monoxide mixtures: Part I. Behavior of single pellets. *AIChE J.*, 22, 1064-1072.
- [34] Usui, T., Kawabata, H., Ono-Nakazato, H., Kurosaka, A. (2002). Fundamental experiments on the H₂ gas injection into the lower part of a blast furnace shaft. *ISIJ Int.*, 42, S14-S18.
- [35] Valipour, M.S., Motamed Hashemi, M.Y., Saboohi, Y. (2006). Mathematical modeling of the reaction in an iron ore pellet using a mixture of hydrogen, water vapor, carbon monoxide and carbon dioxide: An isothermal study. *Adv. Powder Technol.*, 17, 277-295.
- [36] Wang, R.R., Zhao, Y.Q., Babich, A., Senk, D., Fan, X.Y. (2021). Hydrogen direct reduction (H-DR) in steel industry - An overview of challenges and opportunities. *J. Clean. Prod.*, 329, 129797.
- [37] Yang Lu et al. (2022). Investigation on the characteristics and kinetics of isothermal reduction of hematite under simulated coke oven gas atmosphere in rotary bed reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 16478-16493, doi:10.1016/j.ijhydene.2022.03.119
- [38] Yilmaz, C., Wendelstorf, J., Turek, T. (2017). Modeling and simulation of hydrogen injection into a blast furnace to reduce carbon dioxide emissions. *J. Clean. Prod.*, 154, 488-501.
- [39] Zakeri, A., Kenneth S. Coley, K.S., Tafaghodi, L. (2023). Greenhouse gas emissions are the primary root cause of anthropogenic climate change. *Sustainability*, 15, 13047. doi:10.3390/su151713047.
- [40] Zuo, H.B., Wang, C., Dong, J.J., Jiao, K.X., Xu, R.S. (2015). Reduction kinetics of iron oxide pellets with H₂ and CO mixtures. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 22, 688-696.