



SÄÄTÖTEKNIIKAN LABORATORIO

**Reformointi- ja pelkistysprosessien
kaasuvirtausten simulointi ReGenGas-
projektissa**

Timo Mäki
Outi Mäyrä

Raportti B No 63, Tammikuu 2006

Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio
Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto
Raportti B No 63, Tammikuu 2006

Reformointi- ja pelkistysprosessien kaasuvirtausten simulointi
ReGenGas-projektissa

Timo Mäki ja Outi Mäyrä

Tiivistelmä: Simulointityö on ollut osana ReGenGas-projektin tutkimusta.

ReGenGas-projektin tavoitteena on laatia säätö- ja simulointimallit hybridireformointiprosessille ja valittujen sovelluskohteiden analysointiin sekä teknisen ja taloudellisen toimintakyvyn että ympäristötekniikan toteutettavuuden osalta. Tässä raportissa simuloinnit ovat pääasiallisesti keskittyneet reformointiin ja pelkistykseen, mutta myös kaasujen kierrätys on huomioitu osana kokonaismallia. Näiden mallien perustana on ollut tutkimuskonsortion aiempi CO₂H₂-projekti, jossa simulointi oli staattista. Tässä vaiheessa simulointia on jouduttu turvautumaan kirjallisuudesta löydettyihin samojen reaktioiden ja samantyyppisten prosessilaitteistojen reaktionopeusarvoihin

Projektin tuloksena saadaan konseptiin liittyvistä hybridireformointiprosessista ja muista tarvittavista laitteistoista kokeellisesti varmennettuja tuloksia, joiden pohjalta voidaan rajata laboratoriokokeiden määrää. Tuloksena saadaan myös uusia simulointimalleja konseptin vaikutuksien arviointiin erilaisissa soveltamiskohteissa.

ReGenGas-projekti kuuluu TEKESin ClimBus-teknologiaohjelmaan. Yritysosapuolina projektissa ovat Outokumpu Technology Oy, Neste Oil Oyj ja Ehovoc Oy.

Hakusanat: reformointi, pelkistys, simulointi, dynaaminen mallintaminen

ISBN 951-42-8012-1 (PDF)
ISBN 951-42-8011-3
ISSN 1238-9404

Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio
Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto
PL 4300
90014 OULUN YLIOPISTO

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	2
2	SIMULOIDUT PROSESSIT	3
2.1	Reformointiprosessi	3
2.2	Pelkistysprosessi	4
3	SIMULOINTI	6
3.1	Reformointiprosessi	6
3.1.1	Staattinen malli	6
3.1.2	Dynaaminen malli	8
3.1.2.1	Mallinnettava reaktori	9
3.1.3	Höyryreformointi	10
3.1.4	Koksaamokaasu + CO ₂ -syöttö	11
3.2	Pelkistysprosessi	13
3.3	Kierrätys	16
4	TULOKSET	20
4.1	Reformointiprosessi	20
4.1.1	Höyryreformointi	21
4.1.2	Koksaamokaasu + CO ₂ -syöttö	24
4.2	Pelkistysprosessi	25
4.3	Kaasujen kierrätys	28
5	TULOSTEN TARKASTELU	31
6	YHTEENVETO	34
	LÄHDELUETTELO	35

1 JOHDANTO

Tässä raportissa on tutkittu mahdollisuuksia käyttää poltto- ja pelkistysprosessien eri koosteisia kaasuvirtoja jatkoprosesseissa tai mahdollisuuksista kierrättää kaasuja prosessin sisällä. Projektin tavoitteena on tuottaa energiaa sisältäviä kaasukoostumuksia ja samalla vähentää muodostuvia kasvihuonekaasupäästöjä. Sääto- ja simulointimallien laadinta hybridireformointiprosessille ja valittujen sovelluskohteiden analysointiin on tehty.

Simuloimalla on pyritty selvittämään ReGenGas-projektissa käytettävien kaasukoostumusten dynaamista käyttäytymistä. Simuloinnin tavoitteena on ollut antaa mm. toiminta-alueen raja-arvot, jolloin mahdollisesti voidaan vähentää tai tarkentaa projektin aikana rakennettavalla laboratoriolaitteistolla tehtäviä koeajoja. Simuloinnit on tehty Matlab Simulink[®]-ohjelmistolla.

Simulointimallit on tähän mennessä tehty höyryreformerille ja niissä on tarkasteltu veden syöttömäärän vaikutusta höyryreformointiin, koksamokaasun ja hiilidioksidin syötteen vaikutuksia sekä pelkistysreaktiota ja kaasujen kierrätystä. Erityisesti on tutkittu reformoinnissa koksamokaasun ja hiilidioksidin syötteen vaikutuksia sekä pelkistyksessä koksamokaasua. Kokonaismalli sisältää koko prosessin, eli reformoinnin, pelkistyksen ja kierrätyksen.

Projektin kokeellisen toiminnan edetessä saadaan lisätietoa prosessien todellisista reunaehdoista ja esimerkiksi eri katalyyttien vaikutus tunnetaan paremmin. Projektin aikana on tehty katalyyttien esikokeita ja koeajoihin hyvin soveltuva katalyytti saatiinkin selvitettyksi. Tässä vaiheessa simulointia on jouduttu turvautumaan kirjallisuudesta löydettyihin samojen reaktioiden ja samantyyppisten prosessilaitteistojen reaktionopeusarvoihin, mutta katalyytin ominaisuudet otetaan huomioon reformointimallin myöhemmässä kehitystyössä. Katalyyttien ominaisuuksien puuttuminen mallissa aiheuttaa tässä vaihteessa epävarmuustekijän reaktionopeusvakioiden ja aktivoitumisenergioiden arvojen oikeellisuudessa.

ReGenGas-projekti kuuluu TEKESin ClimBus-teknologiaohjelmaan. Yritysosapuolina projektissa ovat Outokumpu Technology Oy, Neste Oil Oyj ja Ehovoc Oy.

2 SIMULOIDUT PROSESSIT

Simuloinneissa on oletettu isotermiset olosuhteet (vakio­lämpötila) ja reaktioiden oletettu olevan ensimmäistä kertalukua. Näillä oletuksilla malliyhtälöt pysyvät yksinkertaisina. Kaasukomponentit on annettu mooleina, joista voidaan laskea tarvittaessa mooliosuudet.

Tässä raportissa on oletettu reaktionopeuden lämpötilariippuvuuden noudattavan Arrheniuksen yhtälöä. Katalyyttien vaikutus otetaan malleissa myöhemmin huomioon, kun tietämys koeajoissa käytettävistä katalyyteistä on lisääntynyt. Tämän raportin Matlab Simulink[®]-mallien reaktionopeuskertoimet ja aktivoitumisenergioiden arvot perustuvat aiempiin kirjallisiin viittauksiin ja tutkimuksiin /1, 13/

Prosessi koostuu kahdesta päävaiheesta, reformoinnista ja pelkistyksestä. Lisäksi simuloinnissa otetaan huomioon näiden kahden vaiheen yhteisvaikutus ja arvioidaan simuloimalla kertaalleen prosessin tai prosessin osan läpivirranneen kaasun kierrätys­potentiaalia.

2.1 Reformointiprosessi

Eniten käytetyt reformointitekniikat ovat metaanin höyryreformointi (SMR), osittaishapetus (POX) tai näiden yhdistelmä autoterminen reformointi (ATR). Kaupallisen mittakaavan puhdasta kuivareformoinnin tekniikkaa ei ole vielä saatavissa, mutta prosessi on mielenkiinnon kohteena erityisesti, koska siinä syötteessä on hiilidioksidia. Yhdistetyt kuiva- ja höyryreformoinnit (Calcor- ja SPARG -prosessit) ovat paljon käytettyjä teollisuudessa. /2, 3/

Reformoinnin lähtöaineena on yleensä maakaasu. Synteesikaasun valmistuksessa voidaan säätää H₂/CO-suhdetta esimerkiksi lisäämällä hiilidioksidia syöttökaasuun.

Reformointiprosessi koostuu yleensä seuraavista yksiköistä:

1. Rikinpoistoyksikkö
2. Esireformer
3. Reformeri
4. Lämmönvaihtimet
5. Erotus- ja talteenottoyksiköt

Yleisimmät reformointiyhtälöt /4/:

SMR eli höyryreformointi



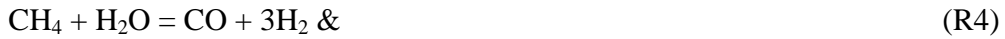
Kuivareformointi



Osittaishapetusreaktio



SMR + vesikaasun siirtoreaktio :



POX



Metaanin konversio määräytyy termodynamiikan mukaisesti /5/. Endotermiset höyry- ja kuivareformointi edellyttävät korkean lämpötilan ja matalan paineen konversion maksimointiin. Katalyytin käytöllä pystytään merkittävästi alentamaan tarvittavaa reaktiolämpötilaa. /6/

Synteesikaasun koostumuksessa oleellimmat asiat ovat H₂/CO-suhde ja H₂+CO/H₂+CO+H₂O+CO₂-suhde eli ns. hapen osapaine eli pelkistyvyys. Taulukossa 1 on esitetty H₂/CO-suhteet eri synteesikaasun valmistusprosesseissa, jotka käyttävät maakaasua raaka-aineena.

Taulukko 1. H₂/CO-suhteet eri maakaasua raaka-aineena käyttävien synteesikaasu prosesseissa /5/.

prosessi	H ₂ /CO-suhde
höyryreformointi	2,5–5,0
autoterminen reformointi	1,4–4,0
osittaishapetus	1,5–2,0

Reformoinnissa reaktionopeusvakioiden riippuvuus lämpötilasta oletetaan tehdyissä simulointimalleissa noudattavan Arrheniuksen yhtälöä. Yleissääntönä voidaan pitää, että reaktionopeus kasvaa kaksi - kolmekertaiseksi lämpötilan noustessa kymmenen astetta.

2.2 Pelkistysprosessi

Pelkistysaineita tarvitaan malmipohjaisessa teräksen valmistuksessa masuuniprosessissa, jossa rautamalmi pelkistetään raakaraudaksi. /17/ Pelkistysprosessissa valmistetaan raakaraudaa poistamalla happi pelkistysreaktiolla raudan raaka-aineen sisältämistä rautaoksidoista. Masuunissa pelkistävinä kaasuina toimivat hiilimonoksidi ja vety. Raudan raaka-aineena käytetään pääasiassa hienojakoisia rautarikasteita.

Koksilla on masuuniprosessissa tärkeä tehtävä kemiallisen reaktion alkuunpanijana sekä termodynaamisen prosessin ylläpitäjänä. Nykyään kuitenkin koksia pyritään korvaamaan mahdollisuuksien rajoissa muilla pelkistysaineilla (esim. hiilipöly) lähinnä kustannustekijöiden ja prosessihallinnan vuoksi. Muilla pelkistysaineilla, joita injektoidaan masuuniin, voidaan myös kontrolloida esim. prosessin lämpötilaa ja materiaalitasapainoa helpommin kuin koksien avulla. /17/ Monet länsimaiset teräksenvalmistajat ovat jo monissa tapauksissa kustannussyistä vähentäneet pelkistysaineiden käytön prosessitekniselle minimitasolle.

Esimerkiksi Saksassa käytettyjen pelkistysaineiden määrä on jatkuvasti laskenut ja se oli vuonna 2003 tasolla 475 kg/t raakarautaa /18/.

Vuonna 2000 maailman terästuotannosta (847 miljoonaa tonnia) noin 62 % tuotettiin malmipohjaisella teknologialla ja 38 % sulattamalla sähköuunilla kierrätettyä terästä. /18/

Suorapelkistykseen (DRI) suosio alkoi 1970-luvulla. Vuonna 2002 DRI-metelmällä tuotettiin 45,1 Mt. MIDREX[®] teknologiaa käytetään maailmanlaajuisesti arviolta 66 %:ssa suorapelkistyksissä. /10/ MIDREX prosessissa rautamalmi syötetään uunin yläosasta. Rautamalmi reagoi kuumien pelkistävien kaasujen kanssa, jolloin rautaoksideista, Fe_xO_y, pelkistyy rautaa Fe. (<http://www.midrex.com/>). Lurgin[®] kehittämässä prosessissa pyritään välttämään kalliin koksen käyttöä ja samalla vähentää pääoma ja operointikustannuksia. (<http://www.lurgi.com/website/index.php?L=1>). Muita menetelmiä ovat mm. DANAREX[®] (http://www.33metalproducing.com/full_story.php?WID=11892) ja HYL III[®].

3 SIMULOINTI

Simuloinnilla pyritään saamaan kokeellisten tulosten tueksi tietoa prosessin käyttäytymisestä erilaisilla kaasukoostumuksilla ja erilaisissa toimintaolosuhteissa. Simuloinnin nopeus auttaa löytämään kokeelliselle toiminnalle ideaalisia toimintapisteitä sekä edesauttaa varomaan epäideaalisia, jopa ei-toimivia, prosessiolosuhteita. Simuloinnilla voidaan selvittää lisäksi kaasuseoksen energiasisältö eri prosessin vaiheissa ja näin edesauttaa prosessisuunnittelua. Kaikki tässä raportissa esitetyt simulointimallit perustuvat kirjallisuudesta löydettyihin ratkaisuihin ja mallien perusrakenne on samankaltainen kaikissa simulointitapauksissa.

Simulointiympäristössä staattista mallia käytetään prosessin toimintapisteiden tutkimiseen. Staattinen malli kertoo käytettyjen prosessimuuttujien tilan, esimerkiksi konsentraation, prosessin ollessa tasapainotilassa. Staattinen malli ei ota kantaa siihen, kuinka nopeasti tasapainotila saavutetaan, tai mitä prosessissa tapahtuu alkutilan ja tasapainotilan välillä. Haluttaessa tutkia prosessin käyttäytymistä alkutilan ja tasapainotilan välillä käytetään dynaamista mallia. Tällöin prosessin aikariippuvuus otetaan mallinnuksessa huomioon. Dynaamisia simulointituloksia on verrattu projektikonsortion aiemmassa CO₂H₂-projektissa saatuihin staattisiin simulointituloksiin /4/. Taulukossa 2 on esitetty laboratorikokeiden koeajo-olosuhteet ja käytettävien syöttökaasujen koostumus.

Taulukko 2. Koeajo-olosuhteet ja syöttökaasujen koostumus.

Kaasun virtausmäärä: 0 - 2 l/min Lämpötila: 800, 900, 1000, 1100,1200 °C COG COG+BFG (2:1) COG+BOFG (1:1) COG+O ₂ (happea 11,8 %) COG+CO ₂ (hiilidioksidia 23,8 %) COG+H ₂ O (vettä 19 %) COG+BFG+BOGF (suhde 3:0,7:1) NG+H ₂ O (Hyl-prosessin kaltainen) NG+CO ₂ (Midrex- prosessin kaltainen) NG	Lyhennysten selitykset: COG koksamokaasu BFG masuunikaasu NG maakaasu (lähinnä metaania) BOFG konvertterikaasu
---	--

3.1 Reformointiprosessi

3.1.1 Staattinen malli

Ainetaseet on muodostettu seuraavasti:

Ainemäärän muutos = tulovirtauksen ainemäärä (n_{in}) - lähtövirtauksen ainemäärä (n_{out}) + reaktiossa syntynyt ainemäärä (n_r)



Metaania ja vettä kuluu reaktioissa, joten ainetaseeseen kirjoitetaan reaktiossa syntynyt ainemäärä negatiivisena.

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{dt} = n_{\text{CH}_4\text{in}} - n_{\text{CH}_4} - k_1 n_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

$$\frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = n_{\text{H}_2\text{Oin}} - n_{\text{H}_2\text{O}} - k_1 n_{\text{CH}_4} - k_2 n_{\text{CO}} \quad (2)$$

Häkkää syntyy reaktiossa R7 ja kuluu reaktiossa R8, joten kirjoitetaan reaktiossa 7 syntynyt ainemäärä positiivisena ja reaktiossa 8 kulunut ainemäärä negatiivisena.

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{dt} = n_{\text{COin}} - n_{\text{CO}} + k_1 n_{\text{CH}_4} - k_2 n_{\text{CO}} \quad (3)$$

Vetyä syntyy reaktioissa R7 ja R8, joten kirjoitetaan molemmissa reaktioissa syntynyt ainemäärä positiivisena. Reaktiossa R7 syntyneelle ainemäärälle tulee kerroin 3 stökiometriian mukaan.

$$\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = n_{\text{H}_2\text{in}} - n_{\text{H}_2} + 3k_1 n_{\text{CH}_4} + k_2 n_{\text{CO}} \quad (4)$$

Hiilidioksidia syntyy reaktiossa R8, joten kirjoitetaan syntynyt ainemäärä positiivisena.

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = n_{\text{CO}_2\text{in}} - n_{\text{CO}_2} + k_2 n_{\text{CO}} \quad (5)$$

Tehdään staattinen malli, jolloin oletetaan ainemäärän muutos nolaksi. Tällöin saadaan ratkaistuksi lähtövirtauksen ainemäärä tasapainotilassa.

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{n_{\text{CH}_4\text{in}}}{1 + k_1} \quad (6)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{Oin}} - k_1 n_{\text{CH}_4} - k_2 n_{\text{CO}} \quad (7)$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{COin}} + k_1 n_{\text{CH}_4}}{1 + k_2} \quad (8)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2,in} + 3k_1 n_{CH_4} + k_2 n_{CO} \quad (9)$$

$$n_{CO_2} = n_{CO_2,in} + k_2 n_{CO} \quad (10)$$

3.1.2 Dynaaminen malli

Reaktorin malli muodostetaan ainetaseisiin perustuen. Aineen häviämättömyyden perusteella voidaan kirjoittaa komponenteille ainetaseet. Ainetaseet voidaan ilmaista yleisessä muodossa /7, s.20/:

Ainemäärän muutos = tulovirtauksen ainemäärä (n_{in}) - lähtövirtauksen ainemäärä (n_{out}) + reaktiossa syntynyt ainemäärä (n_r)

Differentiaaliyhtälömuodossa ainetase saadaan seuraavasti /7, s.21/:

$$\frac{dn_i}{dt} = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + VR, \quad (11)$$

missä n_i on komponentin i ainemäärä,
 \dot{n} on moolivirtaus,
 V on tilavuus ja
 R on reaktionopeus.

Korvataan moolivirtaukset tilavuusvirtauksella F ja konsentraatiolla C ; $n_i = VC_i$. Oletetaan, että $F_{in} = F_{out} = F$. Huomioidaan, että

$$\frac{dn_i}{dt} = V \frac{dC_i}{dt}. \quad (12)$$

Ainetase saadaan muotoon:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{F}{V} (C_{i,in} - C_{i,out}) + R_i \quad (13)$$

Reaktionopeuden oletetaan yleensä noudattavan yhtälöä /7, s.40/:

$$R = kC_i^\alpha, \quad (14)$$

missä R on reaktionopeus,
 k on reaktionopeusvakio,
 C_i on reaktion lähtöaineen i konsentraatio ja
 α on stoikiometrinen kerroin.

Edellä reaktionopeusvakion oletetaan noudattavan Arrheniuksen yhtälöä /7, s.39/:

$$k_i = k_{0i} e^{\frac{E_i}{RT}}, \quad (15)$$

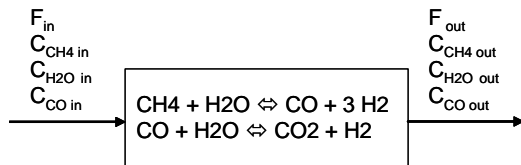
missä E on aktivaatioenergia
 R on yleinen kaasuvakio,
 T on lämpötila [K] ja
 $k_{0,i}$ on vakio.

3.1.2.1 Mallinnettava reaktori

Kuvassa 1 on esitetty simuloitu höyryreformoinnin reaktori [8,9]. Tapahtuvat reaktiot ovat aiemmin esitetyt R1 ja R5:



Reaktioiden oletetaan etenevän vain yhteen suuntaan.



Kuva 1. Simuloitu höyryreformoinnin reaktori.

Edellä esitetyn perusteella komponenteille voidaan johtaa ainetaseet:

$$\frac{dC_{\text{CH}_4\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{CH}_4\text{in}} - C_{\text{CH}_4\text{out}}) - R_1 \quad (16)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{Oout}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{H}_2\text{Oin}} - C_{\text{H}_2\text{Oout}}) - R_1 - R_2 \quad (17)$$

$$\frac{dC_{\text{COout}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{COin}} - C_{\text{COout}}) + R_1 - R_2 \quad (18)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{H}_2\text{in}} - C_{\text{H}_2\text{out}}) + 3R_1 + R_2 \quad (19)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{CO}_2\text{in}} - C_{\text{CO}_2\text{out}}) + R_2 \quad (20)$$

Reaktionopeuksiksi saadaan:

$$R_1 = k_1 C_{\text{CH}_4 \text{ out}} C_{\text{H}_2\text{O out}} \quad (\text{R9})$$

$$R_2 = k_2 C_{\text{CO out}} C_{\text{H}_2\text{O out}} \quad (\text{R10})$$

Vastaavia reaktioita on tutkittu ja raportoitu /8,9/. Myös muita samankaltaisia sovelluksia on raportoitu /1,10,11/. Näissä tutkimuksissa reaktionopeuksille on johdettu hyvinkin tarkkoja lausekkeita. Yleisesti reaktionopeus voidaan kuvata lähtöaineiden konsentraatioiden ja lämpötilan funktiona:

$$R = f(C_i, T) \quad (21)$$

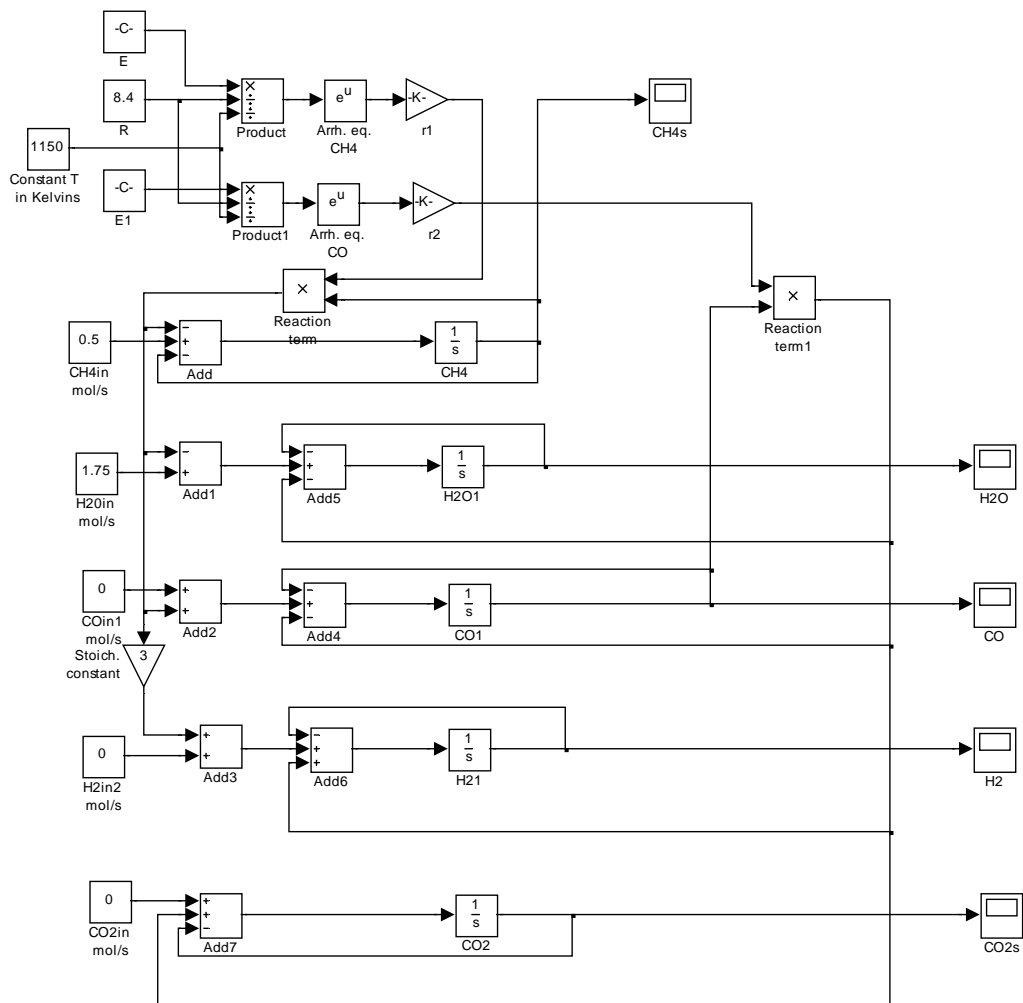
Reaktionopeuden lauseke voidaan tarkentaa tilanteen mukaan kokeellisesti /1, 8/. Tällä tavoin voidaan huomioida esimerkiksi katalyytin vaikutus reaktionopeuteen /9/. Käytetyt Arrheniuksen yhtälön kertoimet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Simulointimalleissa käytetyt Arrheniuksen yhtälön kertoimet /1/.

	k_{0i}	E_i
Yhtälö 1	$2,62 \cdot 10^5$	106900
Yhtälö 2	$2,45 \cdot 10^2$	54500

3.1.3 Höyryreformointi

Höyryreformoinnin simulointi tehtiin reaktiolämpötiloissa 750, 850, 950, 1050, 1073, 1150 ja 1160 K. Veden ja metaanin moolimäärien suhde oli alkuperäisissä koeajoissa noin 1,5 /1, 8/. Näissä simulointikokeissa käytettiin vesi-metaani –suhteina arvoja 1,5, 2,5 ja 3,5 kussakin tarkastelulämpötilassa. Kaasukomponenttien arvot on esitetty käyräparvina ajan ja lämpötilan avulla. Saadut arvot on interpoloitu tasavälisiksi. Höyryreformoinnin Simulink-malli on esitetty kuvassa 2.



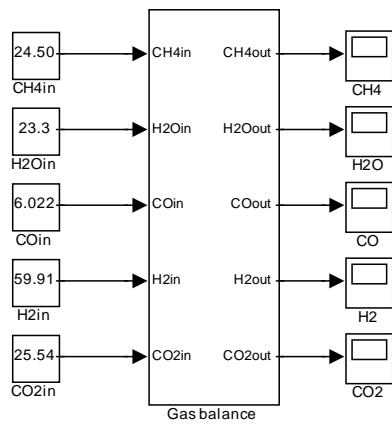
Kuva 2. Höyryreformoinnin Simulink-malli.

3.1.4 Koksamokaasu + CO₂-syöttö

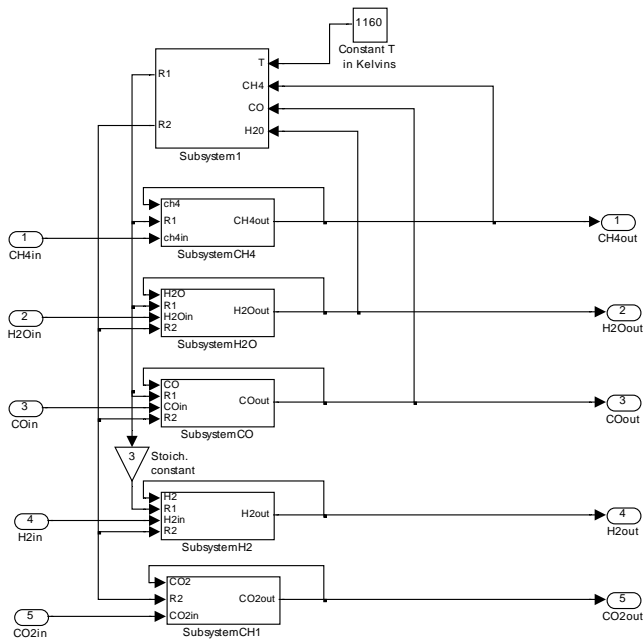
Ainemäärän muutos = tulovirtauksen ainemäärä (n_{in}) - lähtövirtauksen ainemäärä (n_{out}) + reaktiossa syntynyt ainemäärä (n_r).

Koksamokaasun koostumus vaihtelee hieman terästedhaskohtaisesti, mutta tärkeimmät komponentit ovat vety, metaani, typpi, hiilimonoksidi ja hiilidioksidi.

Reformeriin lisättiin koksamokaasusyötteen lisäksi 23,8 % hiilidioksidia, jotta saadaan vertailtua samanlaisen koostumuksen aiempia tuloksia /4/ tämän raportin tuloksiin. Hiilidioksidin lisäyksen tavoitteena on suurentaa muodostuvan synteesikaasun määrää.



Kuva 3. Koksamokaasu + hiilidioksidin (23,8 %) syöttö- ja ulostulokaasujen Simulink[®] -malli.

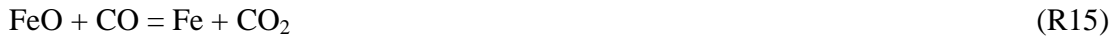


Kuva 4. Simulink[®] -alamalli reformoinnille koksamokaasu + hiilidioksidi.

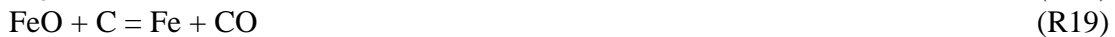
3.2 Pelkistysprosessi

Pelkistys voi olla suora ja epäsuora. Rauta valmistetaan oksideistaan pelkistämällä yleensä hiilen avulla. Epäsuora pelkistys alkaa 400°C ja suora pelkistys 750°C lämpötilassa. /14, s.395–397/

Epäsuora pelkistys:



Suora pelkistys:



Boudouard-reaktio:



Vesikaasureaktio:



Ainetaseet:

$$\frac{dC_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{in}} - C_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{out}}) - 3R_1 - 3R_2 - 3R_7 \quad (22)$$

$$\frac{dC_{\text{Fe}_3\text{O}_4,\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{Fe}_3\text{O}_4,\text{in}} - C_{\text{Fe}_3\text{O}_4,\text{out}}) + 2R_1 + 2R_2 - R_3 - R_4 + 2R_7 - R_8 \quad (23)$$

$$\frac{dC_{\text{FeO},\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{FeO},\text{in}} - C_{\text{FeO},\text{out}}) + 3R_3 + 3R_4 - R_5 - R_6 + 3R_8 - R_9 \quad (24)$$

$$\frac{dC_{\text{Fe},\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{Fe},\text{in}} - C_{\text{Fe},\text{out}}) + R_5 + R_6 + R_9 \quad (25)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2,\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}) - R_1 - R_3 - R_5 + R_7 + R_8 + R_9 + R_{10} + R_{11} \quad (26)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2,\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{CO}_2,\text{in}} - C_{\text{CO}_2,\text{out}}) + R_1 + R_3 + R_5 - R_{10} \quad (27)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2,\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{H}_2,\text{in}} - C_{\text{H}_2,\text{out}}) - R_2 - R_4 - R_6 + R_{11} \quad (28)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} - C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}}) + R_2 + R_4 + R_6 - R_{11} \quad (29)$$

$$\frac{dC_{\text{C},\text{out}}}{dt} = \frac{F}{V} (C_{\text{C},\text{in}} - C_{\text{C},\text{out}}) - R_7 - R_8 - R_9 - R_{10} - R_{11} \quad (30)$$

Reaktionopeuden lausekkeet:

$$R_1 = k_1 \cdot C_{\text{Fe}_2\text{O}_3,\text{out}}^3 \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R22)$$

$$R_2 = k_2 \cdot C_{\text{Fe}_3\text{O}_4,\text{out}}^2 \cdot C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}} \quad (R23)$$

$$R_3 = k_3 \cdot C_{\text{FeO},\text{out}}^3 \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R24)$$

$$R_4 = k_4 \cdot C_{\text{FeO},\text{out}}^3 \cdot C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}} \quad (R25)$$

$$R_5 = k_5 \cdot C_{\text{Fe},\text{out}} \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R26)$$

$$R_6 = k_6 \cdot C_{\text{Fe},\text{out}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}} \quad (R27)$$

$$R_7 = k_7 \cdot C_{\text{Fe}_3\text{O}_4,\text{out}}^2 \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R28)$$

$$R_8 = k_8 \cdot C_{\text{FeO},\text{out}}^3 \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R29)$$

$$R_9 = k_9 \cdot C_{\text{Fe},\text{out}} \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \quad (R30)$$

$$R_{10} = k_{10} \cdot C_{\text{CO}_2,\text{out}} \cdot C_{\text{C},\text{out}} \quad (R31)$$

$$R_{11} = k_{11} \cdot C_{\text{H}_2\text{O},\text{out}} \cdot C_{\text{C},\text{out}} \quad (R32)$$

Taulukkoon 4 on koottu reaktioissa käytettyjä Arrheniuksen yhtälön parametreja /13/. Kirjallisuudessa on suuria eroja kokeellisesti määriteltyjen kertoimien välillä samoille reaktioille. Tässä raportissa on käytetty yhden kattavan tutkimuksen arvoja, jotta kertoimet olisivat mahdollisimman hyvin vertailukelpoisia toisiinsa nähden.

Taulukko 4. Arrheniuksen yhtälön parametrit./13/.

Reaktio	Reaktion numero	k_0 [m ³ /kg s]	E_a [J/mol]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	3	30	69648
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 3\text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	4	133	54048
$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$	5	59	76887
$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	6	214	65414
$\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$	10	45780	172401
$\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$	11	64,25	99814

Raudan pelkistyksessä seurataan pelkistuksen edistymistä ns. pelkistysasteen avulla. Pelkistysaste α määritellään seuraavasti:

$$\alpha = \frac{\text{Fe}_{,\text{out}} - \text{Fe}_{,\text{in}} [\text{mol}]}{\sum n \text{Fe}_n \text{O}_{m,\text{in}} [\text{mol}]} \quad (31)$$

=>

$$\alpha = \frac{\text{Fe}_{,\text{out}} - \text{Fe}_{,\text{in}} [\text{mol}]}{2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_{3,\text{in}} + 3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_{4,\text{in}} + \text{FeO}_{,\text{in}} [\text{mol}]} \quad (32)$$

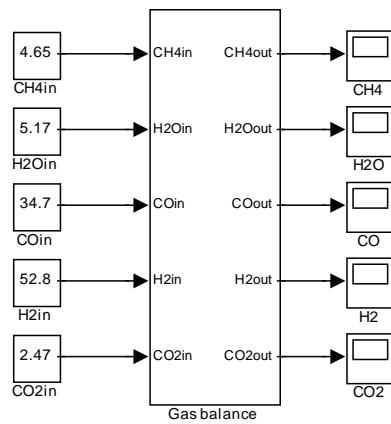
Pelkistysprosessin mallintamista on maailmanlaajuisesti tehty melko paljon. Tässä pelkistuksen simuloinnissa on käytetty apuna mm. Midrex-tyyppistä (<http://www.midrex.com/>) pelkistysreaktiota /10/.

CO on tehokkaampi pelkistäjä kuin H₂, joten CO saavuttaa yhtä suuren reaktionopeuden alemmalla konsentraatiolla. Taulukossa 5 on esitetty simulointimalleissa käytetyt Arrheniuksen yhtälön kertoimet.

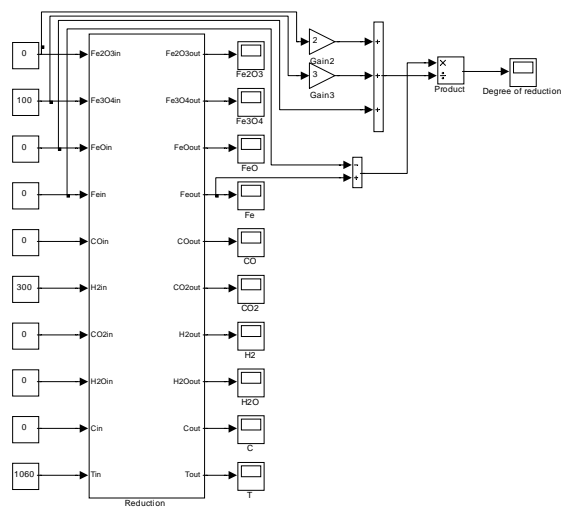
Taulukko 5. Simulointimalleissa käytetyt Arrheniuksen yhtälön kertoimet.

	k_{0i}	E_i
Yhtälö 1	0,225	14700
Yhtälö 2	0,65	28100

Kuvassa 5 on esitetty sisäänmenovirtausten kaasuosuudet. Mallin periaate on samanlainen kuin reformointiprosesseissa. Kuvassa 6 on esitetty kirjallisuuden avulla /10/ tehty Simulink[®]-malli pelkistysprosessille.



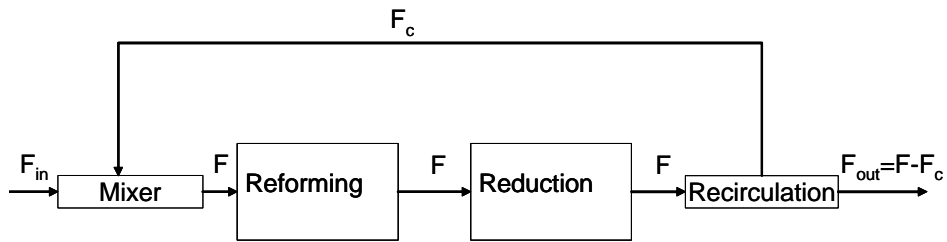
Kuva 5. Simulink[®] -malli pelkistysprosessin kaasuille.



Kuva 6. Simulink[®] -malli pelkistysprosessille.

3.3 Kierrätys

Yksinkertaistettu esitys kaasuvirtauksen kierrätyksestä on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Kaasuvirtauksen kierrätys.

$$F = F_{in} + F_c \quad (33)$$

F_{in} on vakio

Kierrätysaste = x (saa arvoja 0...1)

$$F_c = x F \quad (34)$$

saadaan

$$\Rightarrow F = \frac{F_{in}}{1 - x} \quad (35)$$

$$\Rightarrow F_c = \frac{x}{1 - x} F_{in} \quad (36)$$

Esimerkki kierrätysuhteella 0,1:

$$x = 0,1$$

$$F_c = 0,1F$$

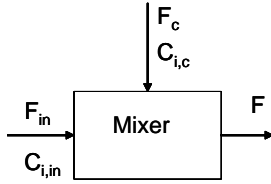
F_{in} = vakio

saadaan

$$\Rightarrow F = F_{in} + F_c = F_{in} + 0,1F \quad (37)$$

$$\Rightarrow F = \frac{F_{in}}{0,9} \quad (38)$$

Virtauksien yhdistäminen voidaan kuvata yksinkertaistettuna kuvan 8 mukaisesti.



Kuva 8. Yksinkertaistettu esitys virtauksien yhdistämisestä

$$\frac{dn_i}{dt} = 0 = F_{in} C_{i,in} + F_c C_{i,c} - F C_{i,out} \quad (39)$$

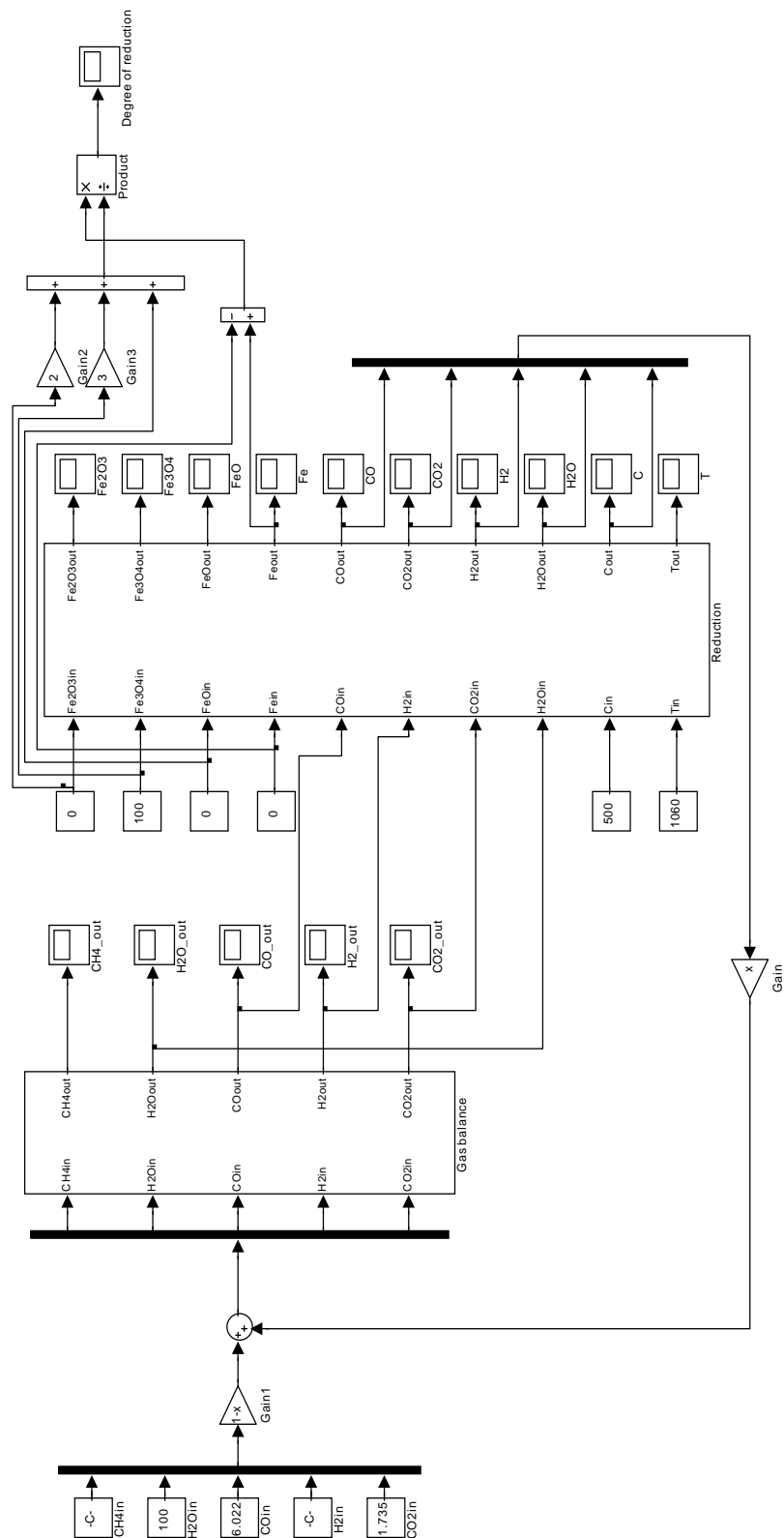
$$F_c = \frac{x}{1-x} F_{in} \quad (40)$$

$$F = \frac{1}{1-x} F_{in} \quad (41)$$

$$C_{i,out} = \frac{F_{in}}{F} C_{i,in} + \frac{x}{1-x} \frac{F_{in}}{F} C_{i,c} = \frac{F_{in}}{\frac{1}{1-x} F_{in}} C_{i,in} + \frac{x}{1-x} \frac{F_{in}}{\frac{1}{1-x} F_{in}} C_{i,c} \quad (42)$$

$$= (1-x) C_{i,in} + x C_{i,c} \quad (43)$$

Kuvassa 9 on esitetty simulointikuva koko prosessista, joka sisältää reformoinnin, pelkistyksen ja kierrätyksen.



Kuva 9. Koko prosessin simulointikuva; sisältää reformoinnin, pelkistysten ja kierrätyksen /16/.

4 TULOKSET

4.1 Reformointiprosessi

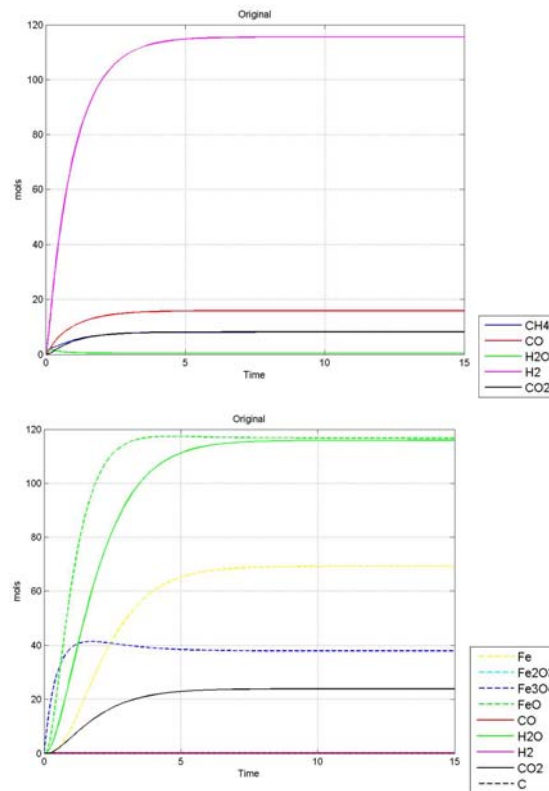
Simuloinnissa alkuarvoina sisääntuloille käytettiin terästehtaalta saatuja arvoja, jotka olivat seuraavat:

$\text{CH}_4 = 24,497 \text{ mol}$
 $\text{H}_2\text{O} = 23,3 \text{ mol}$
 $\text{CO} = 6,022 \text{ mol}$
 $\text{H}_2 = 59,914 \text{ mol}$
 $\text{CO}_2 = 1,735 \text{ mol}$

Alkuoletuksena oli, että virtaus sisään tapahtuu täydellä putkiston kapasiteetilla ilman kierrätystä eli

$F_{in} = 1$
 $V = 1$ ja
 $X = 0$

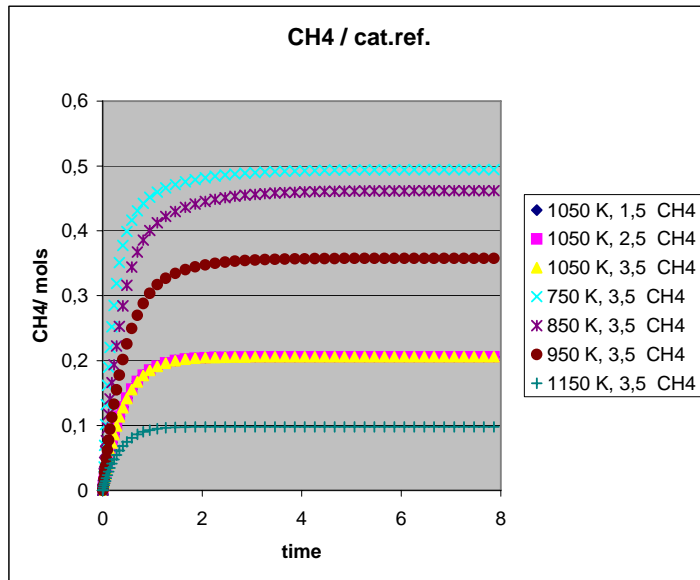
Kuvassa 10 on esitetty alkuperäisillä arvoilla saadut reformoinnin ja pelkistyksen simulointien kuvaajat.



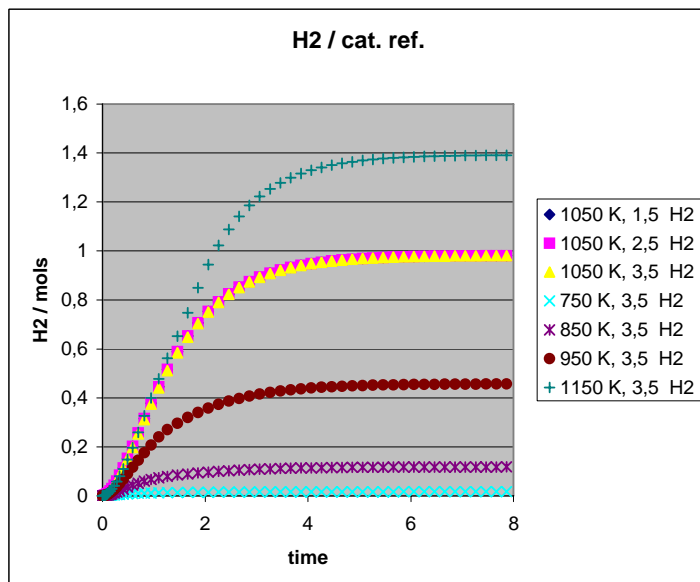
Kuva 10. Simulointi alkuperäisillä arvoilla.

4.1.1 Höyryreformointi

Eri vesi-/metaanisuhteilla ja lämpötiloilla saadut metaanin lähtövirtauksen määrät on esitetty kuvassa 11 ja vastaavat arvot vedylle on esitetty kuvassa 12.

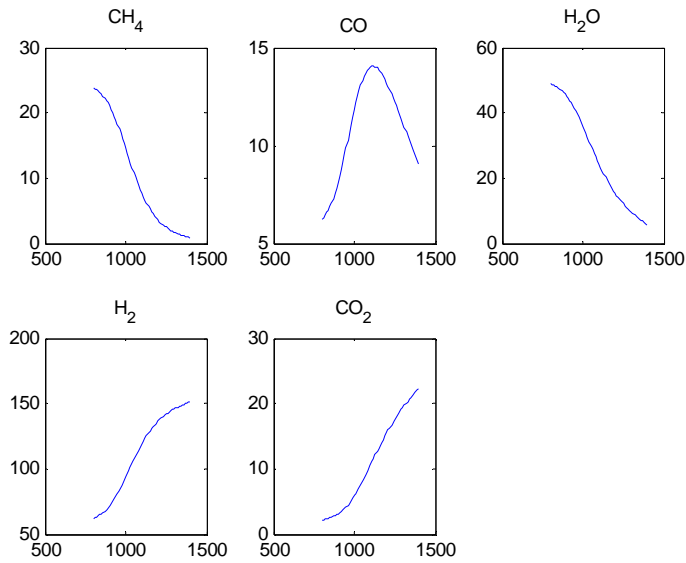


Kuva 11. CH₄-pitoisuus ajan funktiona eri lämpötiloissa ja eri veden ja metaanin moolimäärien suhteilla



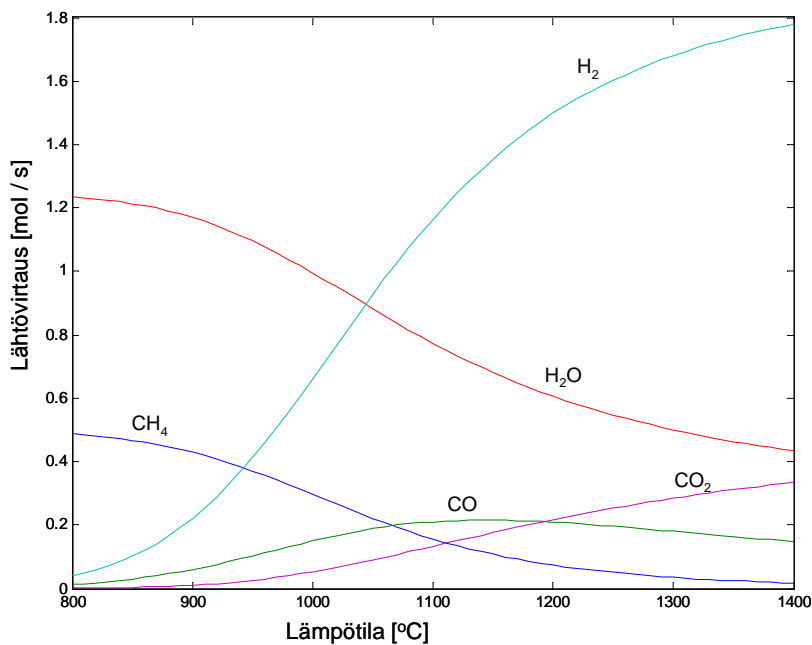
Kuva 12. H₂-pitoisuus ajan funktiona eri lämpötiloissa ja eri veden ja metaanin moolimäärien suhteilla

Kuvassa 13 on esitetty kaasupitoisuuksien muutos lämpötilan funktiona, kun $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -suhde on 2. Lämpötila-asteikko on 800 – 1400 °C.



Kuva 13. Kaasupitoisuuksien muutos lämpötilan funktiona, kun $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -syöttösuhde on 2.

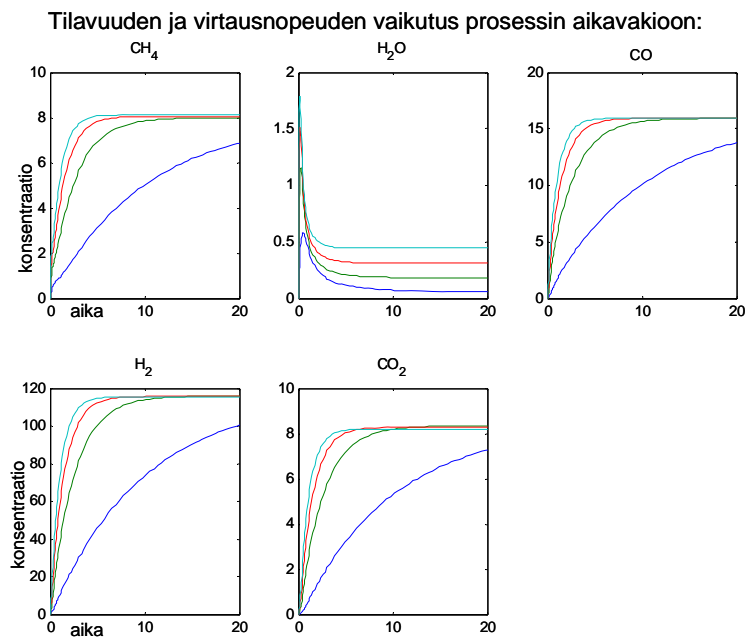
Lämpötilan vaikutusta tuotteiden määrään lähtövirtauksessa on esitetty kuvassa 14. Kuvan avulla voidaan suunnitella prosessin ajoa niin, että saadaan toivottu tuotejakauma.



Kuva 14. Lämpötilan vaikutus tuotteiden lähtövirtaukseen.

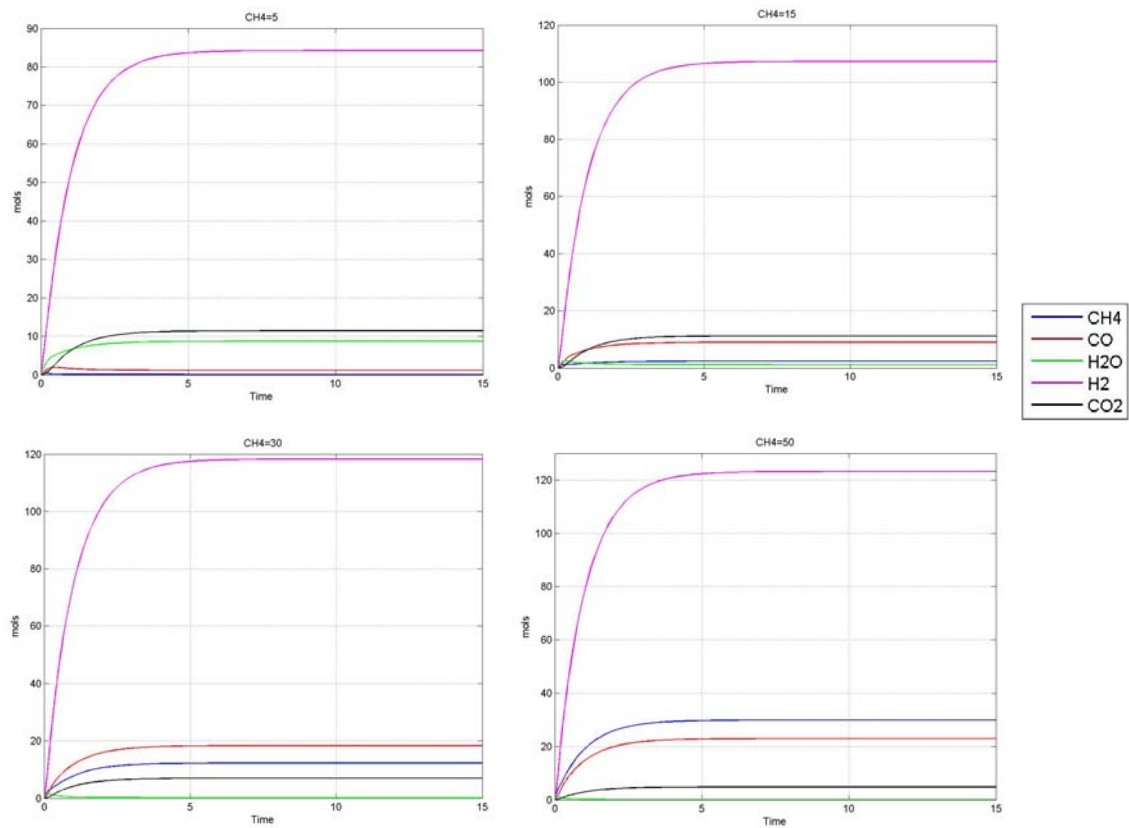
Kuvasta 14 nähdään, että lämpötilassa noin 1140 °C on CO-pitoisuus suurimmillaan. Kuvasta nähdään, miten syöttöveden määrää voidaan ja kannattaa säädellä. Syöttöveden optimaalinen määrä on saatu kokeilemalla. Kaikkia reaktioon vaikuttavia olosuhteita (V, p) ei ole otettu huomioon. Painemuutokset on oletettu vähäisiksi.

Kuvassa 15 nähdään tilavuuden V ja virtausnopeuden F vaikutus prosessin aikavakioon. Kuvan 15 simuloinnissa tilavuus pidettiin vakioarvossa 1 virtausnopeuden ollessa 0,1, 0,4, 0,7, ja 1,0. Kuvan 15 kuvaajaa voidaan käyttää valittaessa sopivaa virtausmäärää.



Kuva 15. Tilavuuden V ja virtausnopeuden F vaikutus prosessin aikavakioon

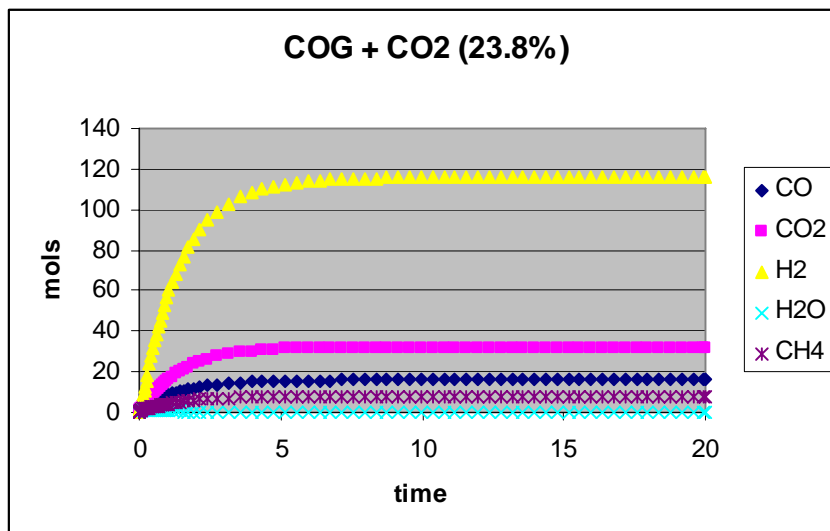
Kuvassa 16 on esitetty eri metaanin määrien vaikutusta reformerin ulostuloon. Pienillä metaanilisäyksillä kaikki metaani ehtii reagoida. Vesi muodostuu rajoittavaksi tekijäksi suuremmilla virtauksilla. Veden lisäys parantaa vedyn muodostumista.



Kuva 16. Reformerin ulostulot metaanin arvoilla 5, 15, 30 ja 50.

4.1.2 Koksaamokaasu + CO₂-syöttö

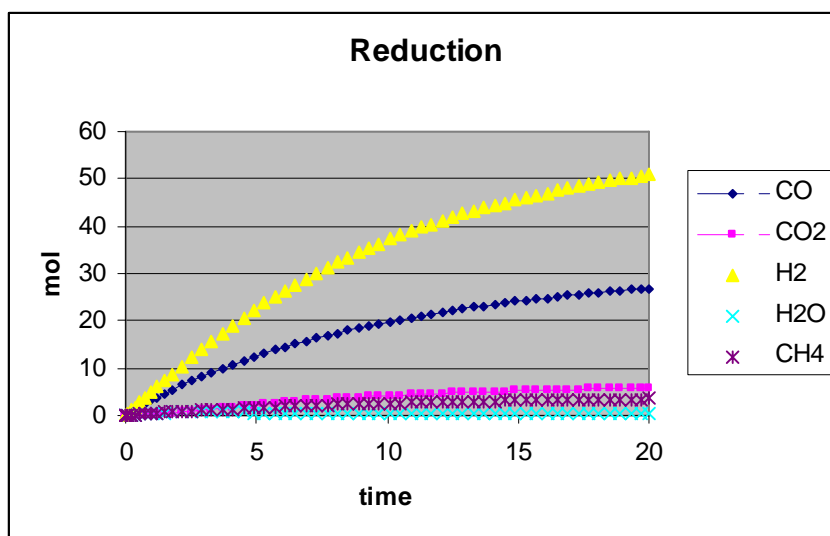
Kuvassa 17 on esitetty koksaamokaasun ja lisätyn CO₂-syötön kaasukomponenttien ainemäärät ajan funktiona. Kuvan 17 simuloinnissa käytettiin lämpötilaa 1160 °C.



Kuva 17. Koksamokaasu + CO₂-syöttö kaasukomponenttien ainemäärät ajan funktiona. T=1160°C.

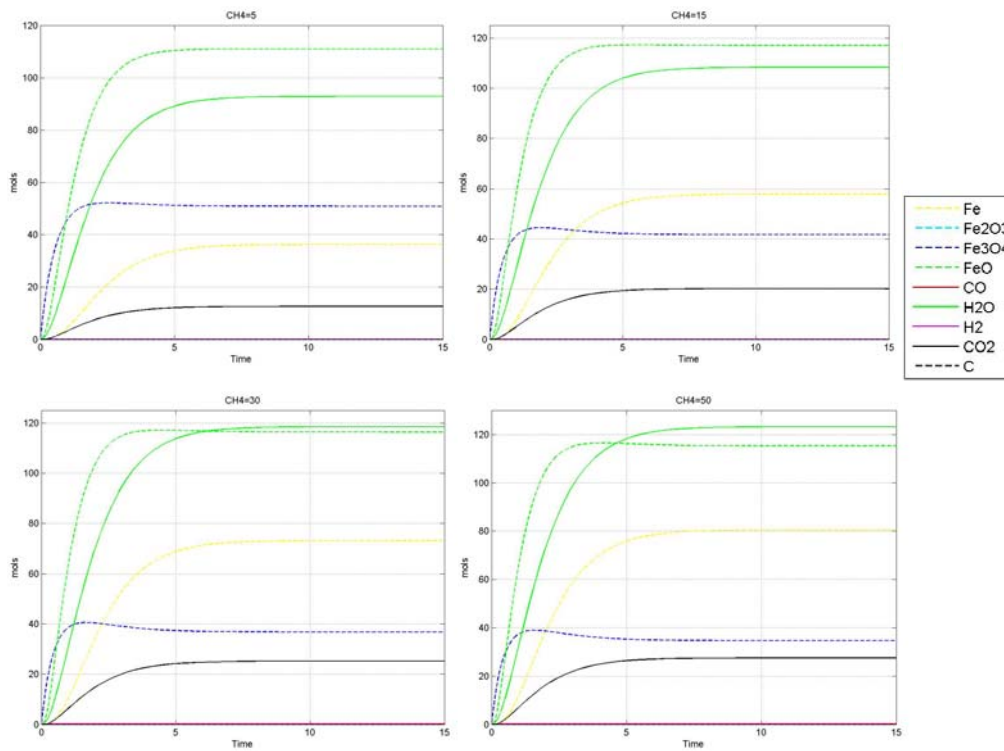
4.2 Pelkistysprosessi

Pelkistysprosessin mallina on käytetty kirjallisuudesta löytyviä malleja /10/, joita on modifioitu tämän projektin tarpeisiin. Kuvassa 18 on esitetty pelkistykseen kaasuosuudet ajan funktiona lämpötilassa 1430 K.

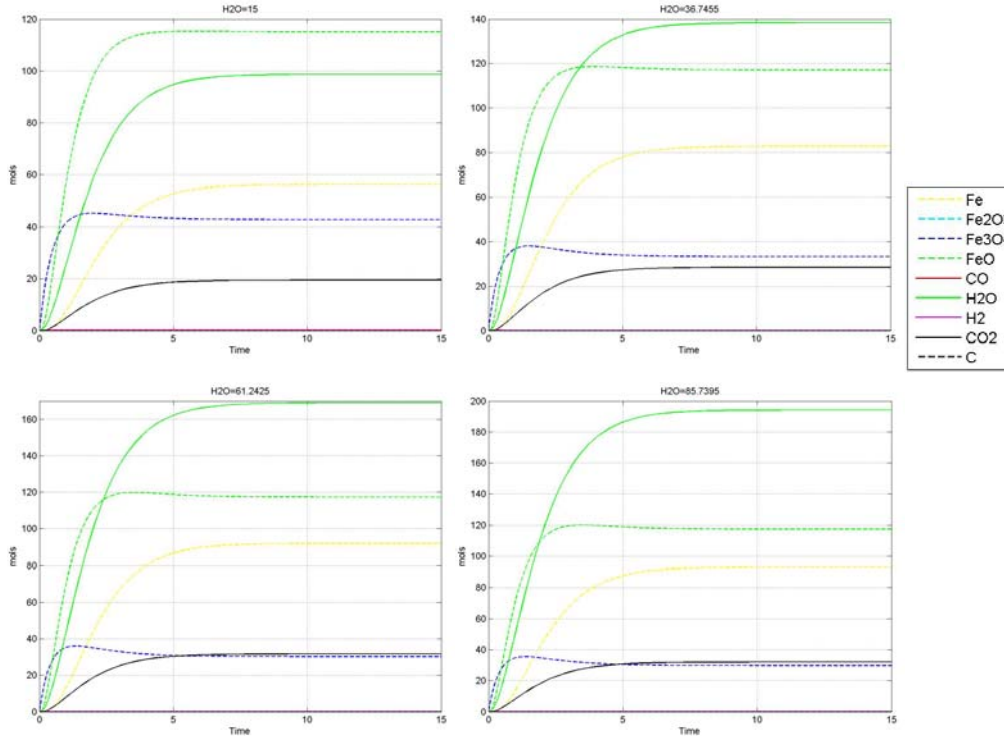


Kuva 18. Pelkistykseen kaasuosuudet ajan funktiona lämpötilassa 1430 K eli 1157°C

Pelkistykseen ulostulot metaanin arvoilla 5, 15, 30 ja 50 on esitetty kuvassa 19 ja pelkistykseen ulostulot eri veden arvoilla on esitetty kuvassa 20 ja taulukossa 6.



Kuva 19. Pelkistykseen ulostulot metaanin arvoilla 5, 15, 30 ja 50.

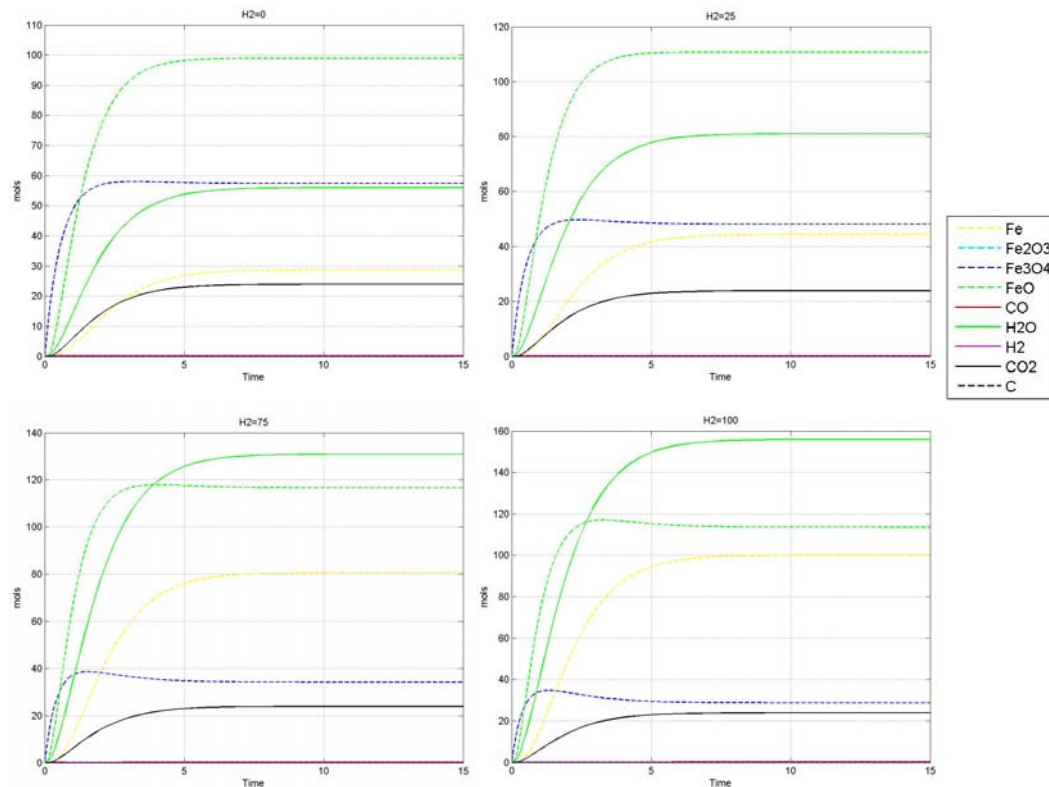


Kuva 20. Pelkistykseen ulostulot veden arvoilla 15, 36.7455, 61,2425 ja H₂O=85,7395.

Taulukko 6. Pelkistuksen simulointitulokset eri veden syötteillä taulukoituna /16/.

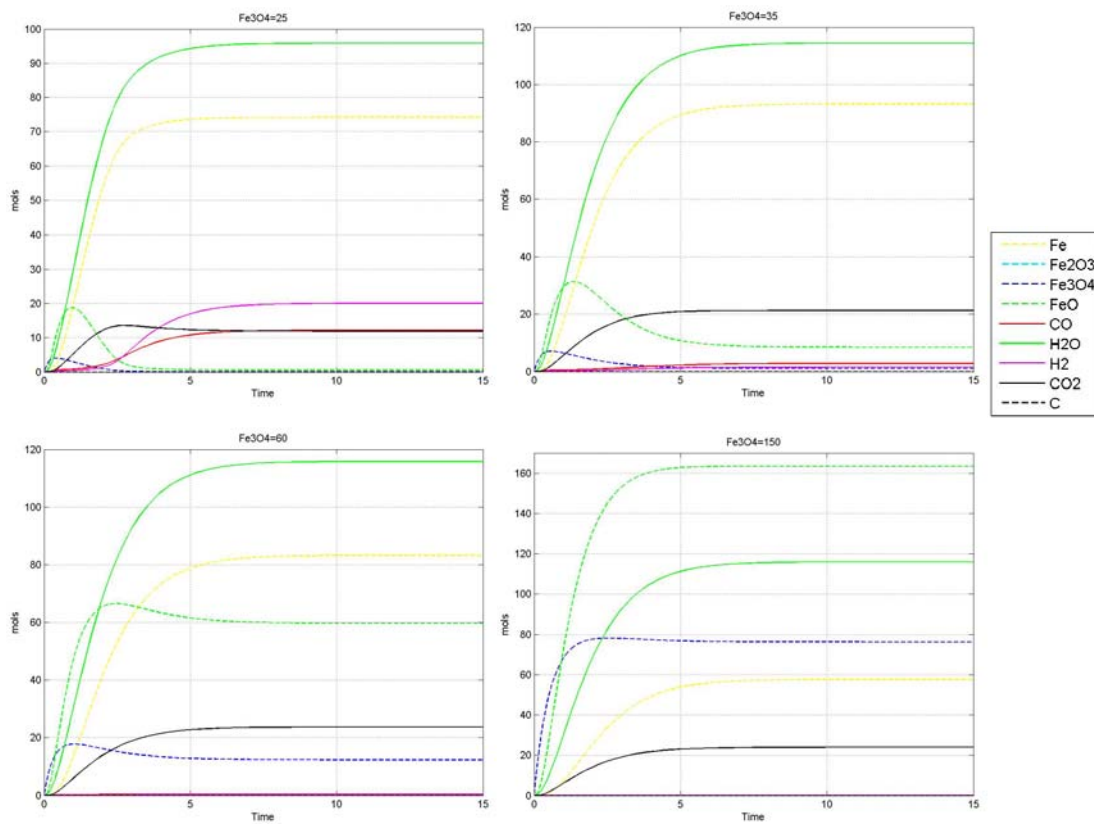
	H ₂ O=15	H ₂ O=36,7455	H ₂ O=61,2425	H ₂ O=85,7395
Fe	56,249	82,734	91,943	92,988
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0
Fe ₃ O ₄	42,869	33,383	30,243	29,866
FeO	115,142	117,117	117,329	117,413
CO	0,183	0,161	0,0387	0,013
CO ₂	19,497	28,515	31,700	32,075
H ₂ O	98,694	138,396	168,996	194,189
H ₂	0,065	0,102	0,124	0,127
C	0	0	0	0

Veden lisäys lisäsi raudan tuotantoa, koska vedyn määrä lisääntyy syötteessä. Pelkistykseen ulostulot vedyn eri arvoilla on esitetty kuvassa 21.



Kuva 21. Pelkistys vedyn arvoilla 0, 25, 75 ja 100.

Magneetiitti Fe₃O₄ on tässä tutkimuksessa tärkein lähtöaine raudan valmistuksessa. Kuvassa 22 on esitetty simulointitulokset eri Fe₃O₄ määrillä.

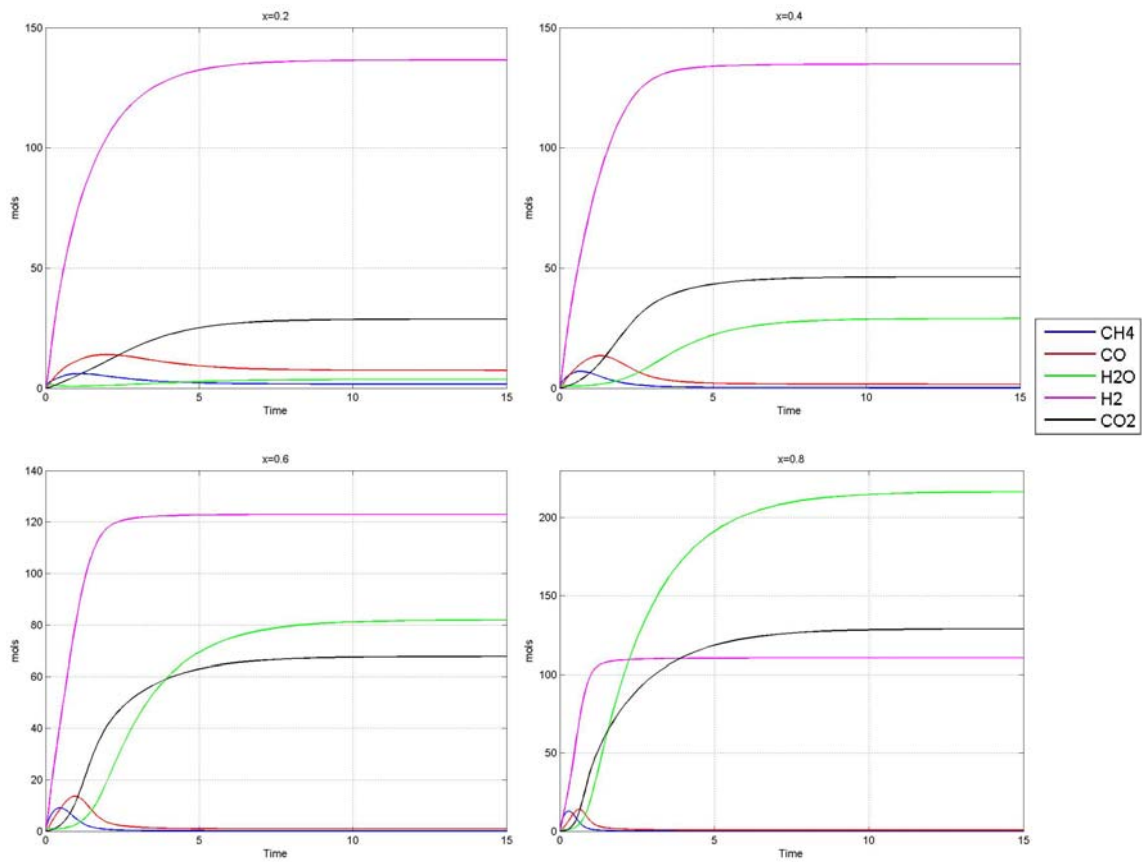


Kuva 22. Simulointi tulokset Fe_3O_4 määrillä 25, 35, 60 ja 150.

Raudan tuotantomäärät ovat suurimmillaan magnetiitin arvoilla 25...35. Magnetiitin määrää lisättäessä yli 35:n, magnetiitti ei ehdi täysin reagoimaan, vaan kulkee prosessin läpi ilman osallistumista kemialliseen reaktioon.

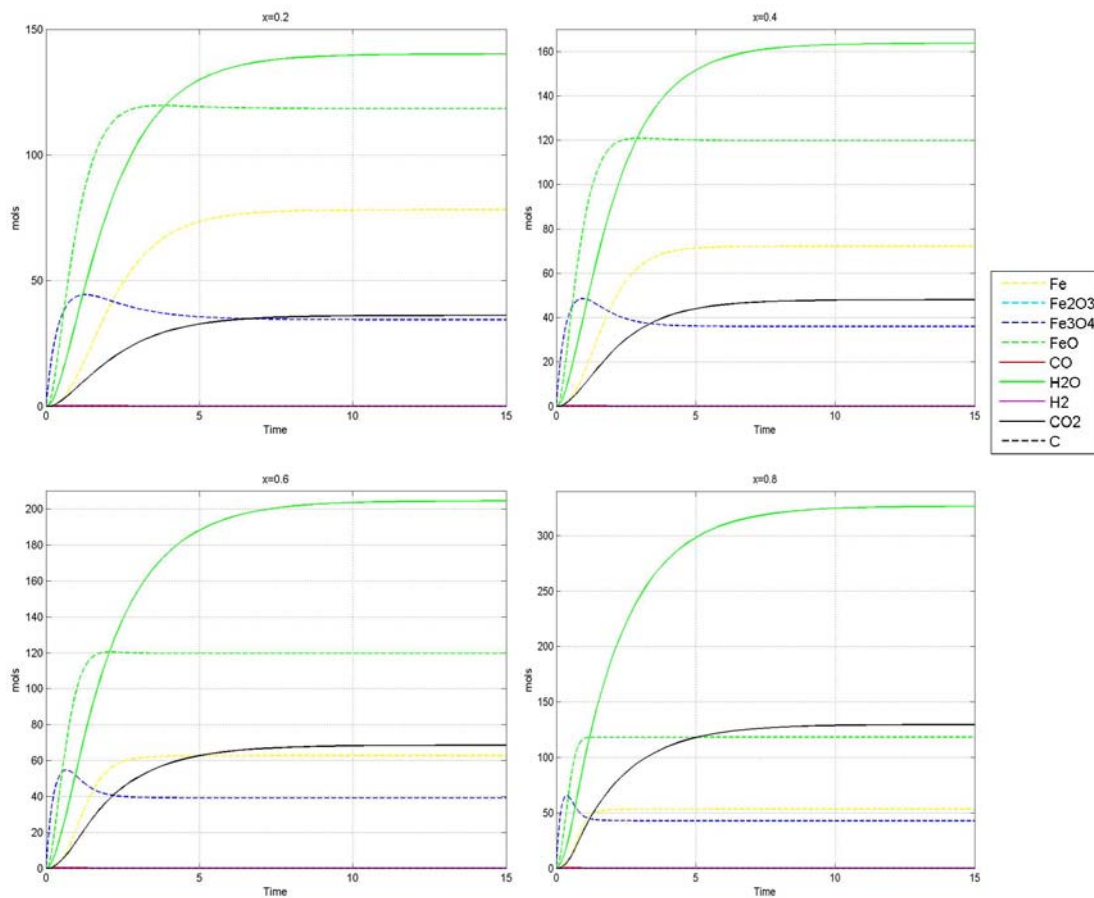
4.3 Kaasujen kierrätys

Kaasujen kierrätysuhdetta kuvaa muuttuja x . Arvo $x=0,2$ tarkoittaa, että 20 % kaasusta on kierrätetty. Kuvassa 23 on esitetty eri kaasujen kierrätysuhdeiden, 0,2, 0,4, 0,6 ja 0,8, vaikutusta reformoinnin ulostuloon.



Kuva 23. Kaasujen kierrätysuhteiden vaikutus reformoinnin ulostuloon.

Veden määrä kasvoi ja vedyn väheni voimakkaasti kierrätysprosenttia lisättäessä. Metaanin lisäys parantaa kaasujen pelkistyspotentiaalia.



Kuva 24. Kaasujen kierrätysuhteiden vaikutus pelkistykseen ulostuloon.

Hiilidioksidin määrä kasvoi kierrätystä lisättäessä. Hiilidioksidi ei kulu reaktiossa, joten se kannattaisi erottaa kierrätyskaasusta. Kierrätys luonnollisesti huonontaa kaasun pelkistyspotentiaalia, mutta saatavaa lämmintä kaasua voidaan käyttää esimerkiksi kaasujen esilämmittämiseen ja näin parantaa energiataloudellisuutta. Tehdyssä simulointimallissa ei ole tehty lämpöasetarkastelua.

5 TULOSTEN TARKASTELU

Tässä raportissa esitetyt simuloinnit on tehty Matlab Simulink[®]-ohjelmistolla. Simuloinnilla on vaikeata, ellei lähes mahdotonta, tarkkaan huomioida muiden kuin prosessien pääreaktioiden vaikutus. Tässä tutkimuksessa, joka sisältää kaasujen reformoinnin, raudan pelkistyksen sekä kaasujen kierrätyksen mallintamista, muiden kuin pääreaktioiden vaikutus prosessin kulkuun on kuitenkin todennäköisesti vähäinen. Sen sijaan pääreaktioiden reaktionopeuksien ja aktivoitumisenergioiden arvioinnin tarkkuudella on suuri merkitys simulointitulosten oikeellisuuteen.

Tässä vaiheessa ReGenGas-projektia ei ole vielä saatavilla tarkempia reaktiokinetiikan tietoja. Tästä johtuen simuloinnit joudutaan yksinkertaistamaan, eli oletamaan, että prosessit tapahtuvat vakio-olämpötiloissa ja että reaktiot ovat ensimmäistä kertalukua. Tämä on edellytys, jotta reaktioiden perusymmärtäminen pysyisi tässä vaiheessa mallintamista varmemmin oikeana ja tulokset luotettavina.

Höyryreformointi perustuu kahteen laajasti käytettyyn perusyhtälöön, joissa ensimmäisessä metaanista ja vedestä muodostuu hiilimonoksidia ja vetyä sekä toisessa hiilimonoksidi ja vesi reagoivat hiilidioksidiksi ja vedyksi. Höyryreformoinnissa saadaan tuotteina pelkistäviä kaasuja hiilimonoksidia ja etenkin voimakkaan pelkistyspotentiaalinen omaavaa vetyä. Eri reformointimenetelmät ovat paljon tutkittuja ja raportoituja, joten reformoinnin malleissa käytetyt parametrit ovat melko luotettavia. Näissä simuloinneissa käytettiin alkuperäisenä reformerin kaasukoostumuksena terästehtaalta saatua potentiaalista syöttökoostumusta. Case-tapauksena käytetty hiilidioksidin lisäys höyryreformointiin antoi aiemmin muissa tutkimuksissa raportoitujen kaltaisia tuloksia. Hiilidioksidin lisäys reformointiin huononsi odotetusti pelkistyskaasujen potentiaalinen kehittymistä.

Virtauksen vaikutusta ulostuloon verrattiin muuttamalla syöttövirtausmäärän suuruutta, eli jos virtaus tapahtuu vajaana eikä täydellä putkiston leveydellä. Suurin osa simuloinneista tehtiin suurimmalla tilavuusvirtausmäärällä.

Reformoidessa alkuperäiseen koostumukseen nähden pienillä metaanilisäyksillä kaikki metaani ei ehtinyt reagoita ja metaania pääsi reagoimattomana ulostuloon sitä enemmän mitä sitä oli syötteessä. Vesi muodostui rajoittavaksi tekijäksi suuremmilla virtauksilla. Veden lisäys paransi kaasun pelkistyspotentiaalia.

Alkuperäiseen koostumukseen nähden pieni metaanin ja veden lisäys paransi merkittävästi kaasun tehokkuutta eli pelkistyspotentiaalia. Liian suuret veden ja metaanin lisäykset mahdollistivat kylläkin vedyn tuotannon lisäämisen, mutta samalla osa vedestä/metaanista kulki reaktion läpi ehtimättä ottaa osaa kemialliseen reaktioon.

Simuloinneissa saatiin haluttua tietoa prosessin alustavasta käyttäytymisestä sekä tietoa mahdollisuuksista kierrättää terästehtaan kaasuja /12/. Dynaamisia simulointituloksia verrattaessa projektikonsortion aiemmassa CO₂H₂-projektissa Outokummun HSC Chemistry for Windows[®]-ohjelmalla saatuihin staattisiin simulointituloksiin huomattiin, että varsinkin höyryreformoinnin osalta tulokset olivat hyvin lähellä toisiaan. Myös koksamo-

kaasun ja hiilidioksidin syötölle reformoinnissa saatiin samansuuntaisia tuloksia kuin staattisissa malleissa.

Hiilimonoksidin määrä jäi hieman odotettua alhaisemmaksi reformoinnin dynaamisessa simuloinnissa. Tämä johtunee yhtälön 15 (Arrheniuksen yhtälö) kertoimien erilaisista arvioinneista. Käytetyissä malleissa Arrheniuksen yhtälön kertoimet perustuivat kokeellisesti määritettyihin arvoihin. Vedyn ja muidenkin kaasukomponenttien osalta tulokset olivat dynaamisessa ja staattisessa mallintamisessa hyvin lähellä toisiaan. Kaikkia aiempia staattisten simulointien tuloksia on pidetty pohjatiетoina uusiin simulointeihin, ja tuloksia on jatkuvasti vertailtu toisiinsa.

Pelkistysreaktioiden kaikkien yhtälöiden kertoimia oli vaikea luotettavasti löytää, koska kaikkia reaktioita ei ollut aiemmissa tutkimuksissa raportoitu tai eri tutkimusten välillä oli suuria eroja eri vakioiden suuruudessa. Kulloisetkin koeolosuhteet vaikuttavat merkittävästi mm. reaktionopeuteen. Reaktioille, joille ei löydetty aiempaa reaktioyhtälöiden määrittystä, arvioitiin reaktionopeus- ja aktiivisuuskertoimet. Arviot voivat olla hyvinkin kaukana todellisista arvoista, mutta kokeellisten määrittysten jälkeen nähdään arvioiden tarkkuus. Pelkistuksen pääreaktioille kertoimet pystyttiin kuitenkin määrittelemään. Näissä käytettiin samaa lähdeostea, jolloin arvot ovat paremmin toisiinsa verrattavia. Muiden kuin pääreaktioiden vaikutus pelkistysprosessin kulkuun on todennäköisesti melko vähäinen, joten koko pelkistysprosessin reaktionopeusvakioiden yhteisvaikutus pysynee hyvänä ja siten mallien kokonaistarkkuus hyvänä. Kokeellisen tarkastelun jälkeen voidaan simulointimalleja päivittää saatujen tulosten mukaisiksi sekä lisätä tarvittaessa malliin muuttujia.

Pelkistysreaktion osalta simulointitulokset ovat epäluotettavampia kuin reformerin simuloinnit. Reaktioiden määrä on huomattavasti suurempi pelkistyksessä kuin reformoinnissa ja mm. reaktionopeudet vaikeammin ja epäluotettavammin määriteltävissä. Pelkistystutkimuksia on julkaistu paljon vähemmän kuin reformeritutkimuksia, ja niissäkin syötön koostumukset ja toimintaolosuhteet vaihtelevat enemmän kuin reformeritutkimuksissa.

Syötteessä veden lisäys lisäsi raudan tuotantoa, koska samalla vetyatomien määrä lisääntyi. Samalla lisääntyi kuitenkin myös veden määrä lähtövirtauksessa. Myös metaanin ylimääräisyttö pelkistimeen lisäsi raudan tuotantoa, mutta samalla veden ja rautaoksidin (FeO) muodostuminen lisääntyi voimakkaasti. Vedyn lisäys lisäsi odotetusti raudan muodostumista, mutta ylimäärän käyttö ei ole taloudellisesti kannattavaa.

Pelkistävien kaasujen, vedyn ja hiilimonoksidin, määrä pitää olla riittävä suhteessa pelkistettävän materiaalin määrään, jotta pelkistystä tapahtuu riittävän paljon ja nopeasti. Esimerkiksi siis metaanisyyttömäärän lisäys reformeriin lisää vedyn muodostumista ja edelleen parantaa kaasukoostumuksen pelkistyspotentiaalia.

Raudan tuotantomäärät olivat suurimmillaan magnetiitin arvoilla 25 - 35. Magnetiitin määrän ylittäessä 35:n kaikki magnetiitti ei ehtinyt täysin reagoida kemiallisessa reaktiossa, vaan kulki prosessin läpi reaktioimatta.

Kierrätyksen toimivuutta testattiin eri kaasujen kierrätysuhteella. Kierrätysuhteen lisääminen heikensi odotetusti kaasun pelkistyspotentiaalia, koska hiilidioksidin ja veden osuus kaasussa kasvoi ja samalla vedyn ja hiilimonoksidin määrä väheni. Hiilidioksidin vähentämiseen, ja siten kasvihuonekaasupäästöjen vähentämiseen, kierrätyksestä on vähän apua, koska hiilidioksidi ei reagoi pelkistyksessä, mutta mm. energiateknisesti hiilidioksidin kierrättäminen saattaa olla kannattavaa. Tehdyissä simulointimalleissa ei ole tehty lämpöasetarkastelua Tarkasteltavien prosessien hiilidioksidipäästöjen vähentäminen oli yksi tämän projektin tärkeimmistä tavoitteista. Kierrätys lisäsi myös muodostuvan veden määrää, mutta vesi on edullisesti poistettavissa tuotekaasusta.

Kaikki muutokset mallin syöttöarvoissa, jotka lisäävät vedyn muodostumista parantavat pelkistyspotentiaalia ja näin ollen lisäävät raudan tuotantoa. Magnetiitti Fe_3O_4 :n ja hematitiitti Fe_2O_3 :n määrä pitää optimoida niin, että ne ehtivät pelkistyä kokonaan raudaksi eivätkä tule ”raakana läpi” tai ferro-oksidiin (FeO). Projektin aikana tehtävissä laboratoriolaitteiston kokeissa käytetään pelkistettävänä materiaalina magnetiittia. Tästä johtuen simuloinneissa pääpaino on ollut magnetiitissa hematitiitin sijaan.

Raudan pelkistyksessä seurataan pelkistymistä ns. pelkistysasteen avulla, josta nähdään, kuinka suuri osuus raudan oksideista on pelkistynyt raudaksi. Korkeimmat pelkistysasteet (0,99 eli 99%) saavutettiin magnetiitin Fe_3O_4 arvolla 25, jolloin myös vettä oli lisätty alkuperäiseen koostumukseen verrattuna. Alkuperäisen syötekoostumuksen pelkistymisasteen arvo oli 0,231. Alhaisimmat pelkistysasteen (noin 0,1) arvot saatiin erittäin pienillä vedyn ja metaanin syöttöarvoilla sekä korkeilla (yli 120) magnetiitin syötönmäärillä, koska silloin pelkistyskaasujen suhde pelkistettävään materiaaliin oli liian alhainen. Hiilidioksidin syötömäärä ei vaikuttanut pelkistysasteeseen, koska se ei osallistunut pelkistysreaktioon.

Simuloinnit perustuvat ideaalisiin tapauksiin, jolloin reaktioiden oletetaan tapahtuvan vain yhteen suuntaan ja loppuun asti. Kokeellisten tulosten perusteella simulointimallia tarkennetaan lähemmäksi todellista reaktioiden kulkua. Malleja voidaan päivittää saatujen mittaustietojen perusteella tarkemmaksi ja samalla simuloiden testata uusia reaktioolosuhteita esimerkiksi lämpötilan suhteen.

Koelaitteiston lämmityksen säätö reformerissa on niin tarkka, että vakiolämpötilaoletus pitänee hyvin paikkansa. Pelkistimen lämpötilan säätö on tarkka sekä syöteen että ulostulon kohdalla, mutta pelkistimeen ehtii muodostua lämpötilaprofiilia niin, että pelkistimen keskikohta on alhaisemmassa lämpötilassa kuin reaktorin päät. Pelkistimen keski-osassa ei ole lämmitystä. Tehdyissä simuloinneissa on oletettu koko pelkistimen olevan samassa lämpötilassa.

6 YHTEENVETO

Dynaamisella simuloinnilla saatiin tukea projektikonsortion aiempiin staattisiin simulointituloksiin. Tässä vaiheessa Matlab Simulink[®]:llä tehdyissä simuloinneissa pääpaino on ollut toimivan reformeri- ja pelkistysmallin yhteisvaikutuksen kuvaamisella. Koko prosessin ja kaasujen kierrätysten kattavan mallin kehittämistä jatketaan koelaitteistosta saatavien mittaustulosten perusteella.

Simuloinneissa saatiin haluttua tietoa prosessin alustavasta käyttäytymisestä sekä tietoa mahdollisuuksista kierrättää terästehtaan kaasuja /12/. Dynaamisia simulointituloksia verrattaessa projektikonsortion aiemmassa CO₂H₂-projektissa Outokummun HSC Chemistry for Windows[®] -ohjelmalla saatuihin staattisiin simulointituloksiin huomataan, että varsinkin höyryreformoinnin osalta tulokset ovat hyvin lähellä toisiaan. Myös koksaamokaasun ja hiilidioksidin syötölle reformoinnissa saatiin samansuuntaisia tuloksia kuin staattisissa malleissa. Hiilimonoksidin määrä jäi odotettua alhaisemmaksi dynaamisessa simuloinnissa. Tämä johtunee Arrheniuksen yhtälön kertoimien virheellisestä arvioinnista. Vedyn, ja muidenkin kaasukomponenttien osalta, tulokset olivat dynaamisessa ja staattisessa mallintamisessa hyvin lähellä toisiaan.

Simuloinneissa käytetyt reaktionopeuskertoimet ja aktivoitumisenergiat perustuvat kirjallisuudesta saatuihin arvoihin. Arvojen soveltaminen hieman erilaiselle kaasukoostumukselle aiheuttaa todennäköisesti epätarkkuutta mallien toimivuuteen. Projektin aikana tehtävät laboratoriokoeajot antanevat lisäselvyyttä prosessin kemiallisesta kinetiikasta.

Jatkotutkimuksissa voidaan kehitettyä simulointimallia soveltaa uusiin tutkimuskohteisiin. Mahdollisissa jatkotutkimuksissa kaasukoostumuksille voidaan tehdä ainetasemallin lisäksi energiatasemallit. Myös prosessin säätömahdollisuuksia voidaan testata simuloinnilla.

LÄHDELUETTELO

1. Goto S., Tagawa T., Assabumrungrat S., Praserttham P.: Simulation of membrane microreactor for fuel cell with methane feed. *Catalysis Today*, 82(2003), 223-232.
2. Lu, G.Q and Wang, S. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. *Energy & Fuels*, 10(1996), 896-904.
3. Halmann, M.M and Steinberg, M.. Greenhouse gas carbon dioxide mitigation. New York: Lewis Publishers. (1999). 568 p
4. Turpeinen, E., Mäki, T., Angerman, M., Ruuska, J. Closed Gas Loop Principles in Reduction and Combustion Processes. Part I: Gas Reforming Principles and Case Studies with Steel Plant Process Gases. 88 p. University Press of Oulu. Oulu, Finland.
5. Rostrup-Nielsen J., Sehested, J. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. *Advances in catalysis*, 47(2002), 65-139.
6. Bitter, J.H. Platinum base bifunctional catalysts for carbon dioxide reforming of methane. Activity, stability and mechanism. Available from <http://www.ub.utwente.nl/webdocs/ct/1/t0000001.pdf> (2002) [Accessed 29 January 2006]
7. Luyben W.L.: Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers. McGraw-Hill Book Company, New York, 1973, 558 p.
8. Jahn H-J., Schroer W.: Dynamic simulation model of a steam reformer for a residential fuel cell power plant. *Journal of Power Sources* 150(2005), 101-109.
9. Levent M., Budak G., Karabulut A.: Estimation of concentration and temperature profiles for methane-steam reforming reaction in a porous catalyst. *Fuel Processing Technology*, 55(1998), 251-263.
10. Parisi D.R., Laborde M.A.: Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore. *Chemical Engineering Journal*, 104(2004) 35-43.
11. Garrido-López D., Sarkar S.: Effects of imperfect premixing coupled with hydrodynamic instability on flame propagation. *Proceedings of the Combustion Institute* 30(2005), 621-628.
12. Mäki, T., Ruuska, J. Simulation of a steel factory's closed gas circulation. *Proceedings of SIMS2005 - Scandinavian Conference on Simulation and Modeling*. October 13-14, 2005. Trondheim, Norja. s. 199-206.
13. Coetsee T., Pistorius P.C., de Villiers E.E.: Rate-determining steps for reduction in magnetite-coal pellets. *Minerals Engineering*, 15(2002), 919-929.
14. Lindroos V., Sulonen M., Veistinen M.: Uudistettu Miekk-ojan Metallioppi. Kustannusosakeyhtiö Otava, Keuruu, 1986, 841s.
15. Roura, D. Design of a fuzzy logic controller for an industrial process. Barcelona, Spain, 2006, 107 s.
16. Mäki, T., Mäyrä, O., Ruuska, J., Leiviskä, K. Simulation of reforming and reduction of iron oxides. *Proceedings of SIMS2006 – The 47th Conference on Simulation and Modelling*. September 27-29, 2006. Helsinki, Suomi. s. 276-281.

17. Electrowatt-Ekono. Selvitys terästuotannon energiankulutuksesta ja CO₂-päästöistä – case Rautaruukki Oyj. Lahden tiede- ja yrityspuisto Oy ja Rautaruukki Oyj. 2005
18. Lungen, HB; Schmöle, P.: Hochofenbetrieb ohne Koks und Kohlenstoff? Stahl und Eisen (2004), Nr. 11.

ISBN 951-42-7250-1

ISSN 1238-9404

Oulun yliopisto

Säätötekniikan laboratorio - Sarja B - <http://ntsat.oulu.fi/> [research] > [reports] > [series b]

Toimittaja: Leena Yliniemi – leena.yliniemi@oulu.fi

11. **Jaako J**, Yksinkertaisia prosessimalleja. Syyskuu 1999. 73 s. ISBN 951-42-5353-1.
12. **Jaako J**, MATLAB-ohjelman käyttö eräissä prosessiteknisissä laskuissa. Syyskuu 1999. 61 s. ISBN 951-42-5354-X.
13. **Jaako J**, Säätötekniikan laboratorion opetuskokeiluja I – Portfoliomuotoisen kurssin toteutus ja tulokset. Helmikuu 2000. 28 s. ISBN 951-42-5544-5.
14. **Ahola T, Ruuska J, Juuso E & Leiviskä K**, Paperikoneen katkoherkkyyssindikaattori. Helmikuu 2000. 33 s. ISBN 951-42-5563-1.
15. **Ylikunnari J**, InTouch valvomo-ohjelmiston implementointi lämmönsiirron identifiointiprosessiin (PS II:n harjoitustyölaiteisto). Maaliskuu 2000. ISBN 951-42-5568-2.
16. **Mäki T & Juuso E**, Tapahtumapohjainen sumea lingvistinen yhtälöjärjestelmä lääkevalmisteiden koostumusten ja valmistusprosessien tutkimuksessa. Kesäkuu 2000. ISBN 951-42-5678-6.
17. **Jaako J**, Säätötekniikan laboratorion opetuskokeiluja II – Apuopettaja opettajan apuna. Elokuu 2000. 22 s. ISBN 951-42-5742-1.
18. **Sivonen J**, Johdatus säätötekniikkaan, opetuslaitteiston suunnittelu ja toteutus. Syyskuu 2000. 20 s. ISBN 951-42-5795-2.
19. **Mutka P**, Neuraalilaskenta ja epälineaarinen dynamiikka komponenttien kulutus- ja myyntiennusteiden laatimisessa. Joulukuu 2000. 41 s. ISBN 951-42-5873-8.
20. **Komulainen K & Juuso E**, Vikatietojen hyödyntäminen funktionaalisessa testauksessa. Joulukuu 2000. 22 s. ISBN 951-42-5874-6.
21. **Ikäheimonen J, Juuso E, Leiviskä K & Murtovaara S**, Sulfaatisellun menetelmät, keiton ohjaus ja massan pesu. Joulukuu 2000. 48 s. ISBN 951-42-5875-4.
22. **Ikäheimonen J, Juuso E, Leiviskä K, Murtovaara S & Sutinen R** (2000) Keittoliipeä- ja massa-analyysi sellun keitossa ja pesussa. Joulukuu 2000. 35 s. ISBN 951-42-5876-2.
25. **Rahikka L & Juuso E** (2000) Sulfaattisellun eräkeittoprosessin jatkuvatoiminen analysointi. Joulukuu 2000. 36 s. ISBN 951-42-5879-7.
26. **Pirttimaa M & Leiviskä K** (2000) Tilastollinen prosessinohjaus: Pastapainoprosessin tehdaskokeet. Joulukuu 2000. ISBN 951-42-5884-3.
27. **Jaako J & Nelo S** (2001) Prosessi- ja ympäristötekniikan opetuksen tulevaisuuden haasteita. Tammikuu 2001. 25 s. ISBN 951-42-5889-4.
28. **Näsi J, Isokangas A & Juuso E** (2001) Klusterointi kuorimon puuhäviöiden mallintamisessa. Tammikuu 2001. ISBN 951-42-5894-0
29. **Mäki T & Juuso E** (2001) Lingvistinen yhtälöjärjestelmä lääkevalmisteiden rakeistusprosessin dynaamisessa simuloinnissa. Tammikuu 2001. ISBN 951-42-5895-9
31. **Joensuu P** (2001) Vikadiagnostiikka sulatuksen laadun-ohjauksessa: Syherön syntyminen ja siihen vaikuttavat tekijät. Tammikuu 2001. ISBN 951-42-5893-2
32. **Ikäheimonen J, Leiviskä K & Ruuska J** (2001) Jatketiilen tukkeentumisen mallintaminen neuroverkoilla. Helmikuu 2001. ISBN 951-42-5906-8
33. **Ikäheimonen J, Leiviskä K & Ruuska J** (2001) Sulkutangon asennon ja valunopeuden käyttö jatketiilen tukkeentumisen ennustamisessa. Maaliskuu 2001. ISBN 951-42-5946-7
34. **Ruuska J & Leiviskä K** (2001) LD-KG-konvertterin lämpötilamalli. Toukokuu 2001. ISBN 951-42-6411-8
35. **Ainali I, Juuso E & Sorsa A** (2001) Vesikemikaalien annostelutyökalun kehittäminen: Flotaation perusteet, koejaksot ja mallinnus. Marraskuu 2001. ISBN 951-42-6589-0
36. **Näsi J & Sorsa A** (2002) Jatkuvatoimisen liuospuhdistuksen Pilot-prosessin mallinnus ja prosessikehitys. Helmikuu 2002. ISBN 951-42-6626-9
37. **Ikäheimonen J & Leiviskä K** (2002) Syherödatan analysointi histogrammeja käyttäen. Maaliskuu 2002. ISBN 951-42-6678-1

38. **Ikäheimonen J & Leiviskä K** (2002) Neuroverkot ja lingvistiset yhtälöt jatketiilen tukkeuman ennustuksessa. Huhtikuu 2002. ISBN 951-42-6700-1
39. **Posio J** (2002) Malliprediktiivinen säätö. Marraskuu 2002. ISBN 951-42-6887-3
40. **Jaako J** (2003) Säätötekniikan laboratorion opetuskokeiluja III - Opettajien perehdyttämiskoulutus. Helmikuu 2003. ISBN 951-42-6955-1
41. **Ruuska J, Peltonen J & Leiviskä K** (2003) LD-KG-konvertterin dynaaminen ohjaus. Helmikuu 2003. ISBN 951-42-6956-X
42. **Ruuska J & Leiviskä K** (2003) LD-KG-konvertterin lämpötila- ja lisääinemallit. Helmikuu 2003. ISBN 951-42-6957-8
44. **Näsi J & Niemelä P** (2003) Hydrometallurgisen prosessin tutkimuskohteita osa 2: Raman analytiikan käyttömahdollisuudet. Huhtikuu 2003. ISBN 951-42-7041-X
46. **Heikkinen E-P & Jaako J** (2003) Koulutuksen laatuysikköhakemus ja pedagoginen johtajuus. Elokuu 2003. ISBN 951-42-7091-6
47. **Jaako J** (2003) Tekniikan pedagogiikka - Väitöskirjat ja tutkijakoulutus prosessi- ja ympäristötekniikan osastolla. Syyskuu 2003. ISBN 951-42-7137-8
48. **Jaako J** (2003) Tekniikan pedagogiikka – Perusteita. Marraskuu 2003. ISBN 951-42-7212-9
49. **Isokangas A, Juuso E & Leiviskä K** (2003) Kuorintaprosessin analyysi ja mallintaminen. Joulukuu 2003. ISBN 951-42-7250-1.
50. **Auvinen A & Jaako J** (2004) Tekniikan pedagogiikka- Muuntokoulutus ja tuutorointi. Helmikuu 2004. ISBN 951-42-7282-X.
51. **Mäki T & Posio J** (2004) Savukaasumittaukset. Maaliskuu 2004. ISBN 951-42-7333-8.
52. **Jaako J** (2004) Tekniikan pedagogiikka – Muutosvastarinta ja muutos. Lokakuu 2004. ISBN 951-42-7497-0
53. **Tenku H & Ruuska J** (2004) Kirjallisuusselvitys eräiden mittausten soveltuvuudesta LD-KG-konvertterin ohjaukseen. Joulukuu 2004. ISBN 951-42-7619-1
54. **Sorsa A & Näsi J** (2005) Lähi-infrapunamittauksen erälineaarinen kalibrointi neuroverkoilla ja neurosumeilla menetelmillä. Tammikuu 2005. ISBN 951-42-7633-7
55. **Hartikka M** (2005) Paperikoneen retentiopolymeerin konsentraation UV-absorptioon perustuva mittaaminen. Maaliskuu 2005. ISBN 951-42-7679-5
56. **Isokangas A, Hyvönen A, Pöllänen K, Tuomaranta M & Laitinen O** (2005) Unikuha –projektin loppuraportti. Elokuu 2005. ISBN 951-42-7828-3
57. **Osmo Kauppila (2005)** PYO tutkimuksen laadun pilottiyksikkönä – EFQM-mallin sovellus tutkimuksen laadun itsearviointiin. Elokuu 2005. ISBN 951-42-7832-1
58. **Jaako J (2005)** Tekniikan pedagogiikka – Metakognitiivisten taitojen kehittyminen ja kehittäminen tekniikan opiskelijoilla. Lokakuu 2005. ISBN 951-42-7874-7
59. **Posio J** (2005) Mittaussarjoista saatavan tiedon kehittäminen - SCOAP-lämpötilaprofiilin esikäsittely. Marraskuu 2005. ISBN 951-42-7899-2
60. **Posio J** (2005) Strip Temperature Toolbox - Lämpötilaprofiilien piirteet ja analyysit. Marraskuu 2005. ISBN 951-42-7901-8
61. **Posio J, Ruuska J** (2005) Strip Temperature Toolbox: Käyttöliittymätyökalu kuumanauhan lämpötilanalyysiin. Marraskuu 2005. ISBN 951-42-7903-4
62. **Sorsa A, Saarela U, Ruuska J** (2005) Mittaussarjoista saatavan tiedon kehittäminen - SCOAP-lämpötilaprofiilin pakkaus ja purku. Marraskuu 2005. ISBN 951-42-7905-0
63. **Mäki T, Mäyrä O** (2006) Reformointi- ja pelkistysprosessien kaasuvirtausten simulointi ReGenGas-projektissa. Tammikuu 2006. ISBN 951-42-8012-1

ISSN 1238-9404

Säätötekniikan laboratorio – Sarja B