



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Rautaoksidien vetypelkistys

Timo Antero Hannila

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Tammikuu 2018



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

Rautaoksidien vetypelkistys

Timo Antero Hannila

Ohjaaja: Eetu-Pekka Heikkinen

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Tammikuu 2018

TIIVISTELMÄ

OPINNÄYTETYÖSTÄ Oulun yliopisto Teknillinen tiedekunta

Koulutusohjelma (kandidaatintyö, diplomityö) Prosessitekniikan koulutusohjelma		Pääaineopintojen ala (lisensiaatintyö)	
Tekijä Hannila, Timo		Työn ohjaaja yliopistolla Heikkinen E, TkT	
Työn nimi Rautaoksidien vetytelkistys			
Opintosuunta Prosessitekniikka	Työn laji Kandidaatintyö	Aika Maaliskuu 2018	Sivumäärä 25 s.
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä kandidaatintyö on kirjallisuustutkielma, jonka tavoitteena on tutkia magnetiitin (Fe_3O_4) sekä hematiitin (Fe_2O_3) vetytelkistysprosesseja ja niihin vaikuttavia tekijöitä termodynamiikan, reaktiokinetiikan ja pelkistymisreaktioissa esiintyvien reaktiomekanismien sekä niihin vaikuttavien tekijöiden näkökulmasta.</p> <p>Vetytelkistysreaktioiden tarkastelu näistä näkökulmista on oleellista, koska niitä kaikkia tarvitaan muun muassa prosessidynamiikkaa kuvaavien mallien muodostamiseen. Samalla saadaan dataa myös esimerkiksi reaktorisuunnittelua varten. Lisäksi esimerkiksi termodynamiikan ja reaktiokinetiikan avulla päästään analysoimaan reaktioiden fysikaalisia perusteita.</p> <p>Aihe on erittäin ajankohtainen, koska terästeollisuudessa pyritään tälläkin hetkellä kehittämään yhä energiatehokkaampia sekä pienemmät CO_2-päästöt omaavia raudan- sekä teräksenvalmistusprosesseja, joihin vetytelkistys tarjoaa mahdollisen vaihtoehdon. Mahdollisuuksia vety- ja suorapelkistysprosessien käyttöönottoon ollaankin tällä hetkellä selvittämässä laajasti.</p>			
Muita tietoja -			

SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto	5
2 Vetypelkistysreaktion termodynamiikka	7
3 Vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikka.....	12
3.1 Magnetiitin (Fe_3O_4) vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikka.....	12
3.2 Hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikka	15
4 Vetypelkistysreaktion reaktiomekanismit.....	19
4.1 Magnetiitin (Fe_3O_4) vetypelkistysreaktion reaktiomekanismit.....	19
4.2 Hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktion reaktiomekanismit	21
5 Lähdeluettelo.....	24

1 JOHDANTO

Tässä työssä käsitellään rautaoksidien vetytelkistysprosesseja vetytelkistysreaktion termodynamiikan, kinetiikan sekä reaktiomekanismien näkökulmasta. Aihe on erittäin ajankohtainen, koska terästeollisuudessa pyritään tälläkin hetkellä kehittämään yhä energiatehokkaampia sekä pienemmät CO₂-päästöt omaavia raudan- sekä teräksenvalmistusprosesseja, joihin vetytelkistys tarjoaa mahdollisen vaihtoehdon.

Maailman raakarautatuotannosta yli 90 % suoritetaan tällä hetkellä masuuniprosessien avulla, lopun rautatuotannosta tapahtuessa vaihtoehtoisilla valmistusprosesseilla kuten esimerkiksi DRI- eli suorapelkistysmenetelmillä. Masuuniprosessia suosii muun muassa sillä saavutettava korkea tuotantokapasiteetti, mutta sen suurimpia haittapuolia ovat sen korkea energiankulutus sekä korkeat CO₂-päästöt. Vetytelkistysprosessilla voitaisiin mahdollisesti eliminoida myös masuuniprosessiin liittyvät sintraus tai pelletointi sekä koksivalmistus, jotka luonnollisesti kasvattavat raudanvalmistuksen kokonaisenergiankulutusta sekä CO₂-päästöjä. (Chen ym. 2015, s. 1133)

Hiilidioksidipitoisuuden kasvaminen troposfäärissä aiheutuu esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden polttamisesta, minkä on todettu olevan yksi tekijöistä, joiden on tutkittu vaikuttavan ilmastonmuutokseen. Tämän johdosta eurooppalaiset teräsvalmistajat ovat käynnistäneet erilaisia tutkimusohjelmia, joiden tarkoituksena on kehittää vaihtoehtoisia valmistusprosesseja, joiden tavoitteena on alentaa raudanvalmistusprosessien hiilidioksidipäästöjä ainakin 50 % tämänhetkisestä tasosta. Vedyn käyttäminen pelkistysaineena raudanvalmistuksessa onkin suuren tutkinnan kohteena, koska se on puhtaampi ja energiatehokkaampi raudanvalmistusmenetelmä. Puhtaan vedyn käyttäminen pelkistysprosesseissa mahdollistaisi jopa nollapäästöt hiilidioksidin ja hiilimonoksidin osalta, koska tällöin ilmakehään vapautuisi ainoastaan vesihöyryä. (Ranzani da Costa ym. 2012, s. 27)

Vetytelkistyksellä saavutettavia hyötyjä olisivat esimerkiksi suhteellisen kalliista koksipelkistimestä eroon pääseminen, tuotetun raudan suhteellisen alhainen hiilipitoisuus sekä em. CO- ja CO₂-päästöjen täydellinen eliminointuminen

kaasukoostumuksen muuttuessa. Vetypelkistysreaktioihin liittyy myös joitakin negatiivisia puolia, kuten esimerkiksi se, että muodostuva rauta on niin tiivistä, että se hidastaa pelkistymisnopeutta. Joissain tilanteissa muodostuva rauta voi olla pyroforista. Myöskään vedyn valmistuskustannukset eivät ole tällä hetkellä alhaiset. (Pineau ym. 2006, s. 89)

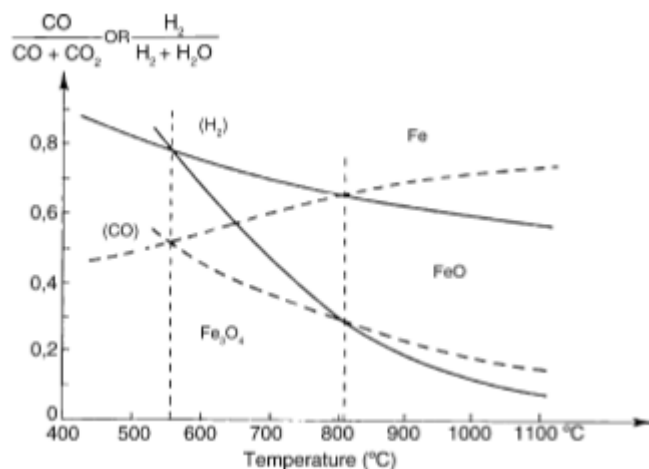
Tämän työn tarkoituksena on tutkia magnetiitin (Fe_3O_4) ja hematitiin (Fe_2O_3) vetypelkistysprosesseja pelkistymisreaktioiden termodynamiikan, kinetiikan, mekanismien sekä niihin vaikuttavien tekijöiden näkökulmista.

2 VETYPELKISTYSREAKTION TERMODYNAMIIKKA

Rautaoksidien termodynaamisen datan määrittäminen on ollut jo pitkään suuren mielenkiinnon kohteena etenkin metallurgisessa tutkimuksessa, jossa sitä on tutkittu esimerkiksi tasapaino- ja kalorimetrimittausten avulla. Tämän johdosta raudanoksidien pelkistysreaktioita koskeva termodynaaminen data tunnetaan nykyisin varsin hyvin. Pohjimmiltaan kysymys on ollut siitä, soveltuuko olemassa oleva termodynaaminen data vetypelkistysreaktioiden mallinnukseen, vai esiintyykö siinä liikaa epätarkkuutta näiden em. reaktioiden mallintamiseen. (Rau, 1972, s. 57)

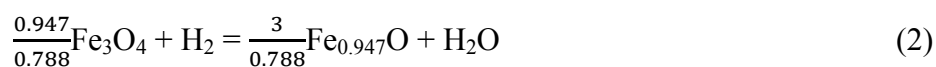
Sastrin ym. (1982, s. 951) mukaan hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktion ensimmäisen reaktiovaiheen, jossa hematiitti pelkistyy magnetiitiksi (Fe_3O_4), on havaittu olevan eksoterminen, kun pelkistyssysteemin lämpötila on alle $570\text{ }^\circ\text{C}$. Toisen reaktiovaiheen, jossa magnetiitti (Fe_3O_4) pelkistyy raudaksi (Fe), on taas havaittu olevan endoterminen. Pineau ym. (2006, s. 90) mukaan hematiitin (Fe_2O_3) pelkistysprosessi etenee kolmen reaktiovaiheen kautta, kun lämpötila on suurempi kuin $570\text{ }^\circ\text{C}$ ja kahdessa vaiheessa lämpötilan ollessa alle $570\text{ }^\circ\text{C}$.

Pelkistyminen voi tapahtua siis kahdella eri mekanismilla. Yksi reaktiomekanismeista on 2-vaiheinen pelkistymisreaktio, jossa hematiitti (Fe_2O_3) muuttuu välituotteena magnetiitiksi (Fe_3O_4) ja pelkistyy sen kautta raudaksi (Fe). Toinen reaktiomekanismi on 3-vaiheinen, jossa hematiitti (Fe_2O_3) muuttuu välituotteena magnetiitiksi (Fe_3O_4) ja tämä pelkistyy edelleen wüstiitiksi (FeO), jonka jälkeen muodostuu rautaa (Fe). Reaktiomekanismin riippuvuus lämpötilasta nähdään mm. Bellin diagrammista.



Kuva 1. Bellin diagrammi Fe-C-O ja Fe-H-O tasapainotiloille normaalissa ilmanpaineessa. (Pineau ym. 2006, s. 90)

Wüstiitin on havaittu olevan epästabiili oksidiyhdiste alle 570 °C:n lämpötilassa. Kuvasta 1 voidaan kuitenkin lukea, että wüstiitti on mahdollinen välituote hematiitin vetypelkistyksessä, kun pelkistyssysteemin lämpötila on korkeampi kuin 570 °C. (Pineau ym. 2006, s. 90) Rautaoksidien vetypelkistysreaktioiden termodynamiikkaa voidaan tutkia yhtälöissä (1)–(4) esitettyjen pelkistysreaktioiden tasapainovakioiden sekä tarkasteltavan systeemin kaasufaasin tasapainovetyypitoisuuden lämpötilariippuvuuden perusteella. (Demidov ym. 2010, 232)

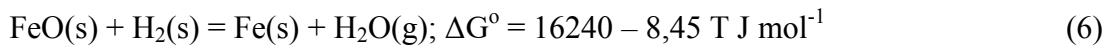
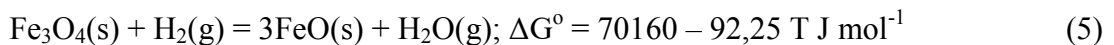


Taulukko 1. Tasapainovakioiden arvot reaktioissa (1)–(4) sekä vedyn tasapainon mukainen mooliosuus kaasufaasissa (mukaiillen Demidov ym., 2010, 233).

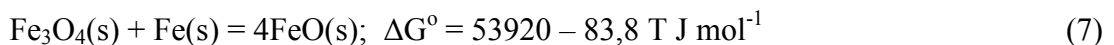
	Reaktio 1		Reaktio 2		Reaktio 3		Reaktio 4	
T,K	lnK _p	X _{H2}	lnK _p	X _{H2}	lnK _p	X _{H2}	lnK _p	X _{H2}
298	11,78	0,000008					-9,94	0,99
300	11,77	0,000008					-9,84	0,99
400	11,43	0,000011					-6,19	0,99
500	11,13	0,000015					-4,09	0,98
600	10,91	0,000018					-2,77	0,94
700	10,77	0,000021					-1,89	0,87
800	10,72	0,000022					-1,28	0,78
900	10,74	0,000022	-0,55	0,63	-0,93	0,72		
1000	10,67	0,000023	0,28	0,43	-0,74	0,68		
1100	10,55	0,000026	0,95	0,28	-0,56	0,64		
1200	10,44	0,000029	1,49	0,18	-0,42	0,6		
1300	10,33	0,000033	1,95	0,13	-0,3	0,58		
1400	10,24	0,000036	2,33	0,09	-0,21	0,55		
1500	10,15	0,000039	2,67	0,06	-0,14	0,54		
1600	10,06	0,000043	2,97	0,05	-0,09	0,52		

Taulukossa 1 olevan datan perusteella voidaan todeta, että reaktioiden (2)–(4) määrittämät vedyn tasapainopitoisuudet leikkaavat likimain lämpötilassa 850 K. Samankaltaista oletusta ei voida tehdä reaktion 1 osalta, koska edellä esitetystä taulukosta havaitaan, että vedyn tasapainopitoisuudet ovat kaikissa lämpötiloissa merkittävästi matalammat kuin reaktioille (2)–(4). Matalissa lämpötiloissa magnetiitin vetypelkistysreaktiossa pelkistyminen on yksivaiheinen reaktio, jossa magnetiitti reagoi suoraan raudaksi (Fe). Kun pelkistysprosessi suoritetaan korkeammassa lämpötilassa, pelkistysreaktio muuttuu 2-vaiheiseksi. Ensimmäisenä magnetiitti reagoi wüstiitiksi, minkä jälkeen pelkistyminen etenee wüstiitin (FeO) pelkistymisreaktiolla metalliseksi raudaksi (Fe). Lämpötilan kasvattaminen tarkasteltavassa systeemissä vaikuttaa reaktioihin (2)–(4) siten, että vedyn mooliosuus kaasufaasissa pienenee, jolloin reaktiotasapaino siirtyy oikealle kohti reaktiotuotteita. (Demidov et al. 2010, s. 233)

Kuila ym. (2016, s. 9265) ovat esittäneet magnetiitin (Fe_3O_4) vetypelkistymisen reaktiot yhtälöissä (5)–(6) esitetyissä muodoissa. Tässäkin yhteydessä magnetiitin pelkistymisreaktio on 2-vaiheinen FeO :n ollessa välituote reaktiossa. Näille reaktioyhtälöille voidaan määrittää Gibbsin vapaaenergian muutokset magnetiitin vetypelkistysreaktiossa, jossa magnetiitti (Fe_3O_4) pelkistyy ensiksi wüstiitiksi (FeO) ja lopulta raudaksi (Fe).



Lisäksi voidaan määrittää lämpötila, jossa esiintyy samanaikaisesti kolme kiinteää faasia, kaksi oksidiyhdistettä (Fe_3O_4 , FeO) sekä rauta (Fe). Tämä saadaan selville yhdistämällä yhtälöt (5) ja (6). (Kuila ym. 2016, s. 9265)



Kaikki faasit ovat vakiotiloissa, joten lämpötila, jossa kolme faasia esiintyvät samanaikaisesti on $\frac{53,920}{83,8} = 643 \text{ K}$ ($370 \text{ }^\circ\text{C}$). Tästä voidaan päätellä, että Fe -kylläisessä systeemissä magnetiitti (Fe_3O_4) on stabiili lämpötilan ollessa alhaisempi kuin 643 K . Vastaavasti wüstiitti (FeO) on stabiili faasi lämpötilan ollessa korkeampi kuin 643 K . Tämän tiedon perusteella voidaankin ennustaa osittain pelkistymisreaktion käyttäymistä. Käytännössä rautaoksidien pelkistys kuitenkin suoritetaan yleisesti korkeammilla lämpötiloilla kuin 643 K . (Kuila ym. 2016, s. 9265) Kuilan ym. (2016) määrittämä wüstiitin alhaisin stabiilisuustempötila on merkittävästi alhaisempi kuin kirjallisuudessa perinteisesti ilmoitettu $570 \text{ }^\circ\text{C}$. Tämä on seurausta eroista heidän käyttämissään termodynaamisissa taulukkoarvoissa.

Magnetiitin vetypelkistymisen termodynaamista tehokkuutta määritettäessä voidaan asiaa lähestyä analysoimalla, kuinka suuri ainemäärä mooleina vetyä tarvitaan, kun halutaan tuottaa yksi mooli wüstiittia (FeO). Tämä lähestymistapa soveltuu analyysiin, koska viimeinen ja termodynaamisesti tärkeä pelkistymisvaihe liittyy wüstiitin pelkistymiseen raudaksi. Tarkastelussa tarvitaan tasapainovakion arvo reaktiolle, jossa esiintyy em.

kemialliset komponentit, joten otetaan tarkasteluun yhtälö (6). Kuila ym.(2016, s. 9266) ovat käyttäneet tasapainovakion arvon määrittämisessä lämpötila-arvona 1273 K, joka tuottaa tasapainovakion arvoksi yhtälön (6) avulla 0,6. Toisin sanoen:

$$K = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = 0,6 \quad (8)$$

missä p_i on komponentin i osapaine

n_i on komponentin i ainemäärä

Tällöin yhden wüstiittimoolin pelkistämiseen tarvittavan vedyn määräksi saadaan 2,67 mol (tasapainossa olevat 1,67 mol vetyä vesihöyrymoolia kohden sekä pelkistykseen tarvittava 1 mol), jonka avulla voidaan määrittää vetytelkistuksen tehotason olevan $100 \% \cdot (1/2,67) = 37,4 \%$. Tehokkuuteen pystytään vaikuttamaan esimerkiksi lämpötilan kohottamisella systeemissä, koska vetytelkistysreaktio on endoterminen reaktio. Jos otetaan vertailuun hiilimonoksidin (CO) avulla suoritettava pelkistys esimerkiksi masuunissa, voidaan arvioida että tarvitaan noin 12 mol hiilimonoksidia, jos halutaan pelkistää yksi mooli magnetiittia (Fe_3O_4). Vedylle vastaava arvo olisi suuruusluokkaa 10,68 mol, joten etenkin suuressa mittakaavassa pelkistävää komponenttia tarvittaisiin huomattavasti vähemmän vetytelkistysprosessissa. (Kuila ym. 2016, s. 9266)

3 VETYPELKISTYSREAKTION REAKTIOKINETIIKKA

Kineettinen mallintaminen on erittäin tärkeää esimerkiksi siitä näkökulmasta, että sen perusteella voidaan arvioida raudan oksidien pelkistymisreaktion reaktionopeutta, kun tunnetaan pelkistyssysteemin termodynaaminen tila. Kinetiikan tutkimisella saatua dataa voidaan hyödyntää suoraan esimerkiksi reaktion fysikaalisen perustan arvioimiseen, minkä lisäksi se tarjoaa tarvittavia työkaluja ja tietoa myös esimerkiksi reaktorisuunnitteluun. (Barde ym. 2016, s. 10107)

Sintrattujen pellettien pelkistäminen kaasulomuodossa olevalla pelkistimellä, kuten vetykaasulla, on datan perusteella havaittu sisältävän kolme päävaihetta. Näistä vaihteista ensimmäinen on aineensiirto kaasufaasissa. Toinen vaihe on aineensiirto tuotekerroksen läpi ja kolmas eli viimeinen vaihe on kemiallinen reaktio tuotteen tai oksidiyhdisteen rajapinnalla. (Kanzemi ym. 2017, s. 1116) Pelkistysreaktiokinetiikkaa käsitellään seuraavaksi magnetiitin ja hematiitin osalta omissa luvuissaan.

3.1 Magnetiitin (Fe₃O₄) vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikka

Magnetiitin vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikkaa voidaan lähestyä tarkastelemalla yhtälössä (9) esitettyä reaktiota (Barde ym. 2016, s. 10108).



Yksivaiheinen pelkistymisreaktio, joka edellä on esitetty, on kuitenkin epätarkka kuvaamaan riittävän tarkasti pelkistymisreaktion kinetiikkaa. Tämä johtuu siitä, että tutkimustulosten perusteella magnetiitin vetypelkistysreaktion reaktiomekanismi on 2-vaiheinen. Pelkistymisreaktion välitilassa muodostuu välituotteena wüstiittiä (FeO), joka sitten pelkistyy viimeisessä reaktiovaiheessa raudaksi (Fe). Edellinen reaktioyhtälö (8) voidaan korvata kahdella reaktioyhtälöllä, jossa esiintyy välituote FeO. Ensimmäisessä reaktiossa magnetiitti (Fe₃O₄) pelkistyy wüstiitiksi (FeO). Toisessa vaiheessa wüstiitti (FeO) pelkistyy raudaksi (Fe). (Barde ym. 2016, 10108)



Nämä kaksi reaktiota tapahtuvat samanaikaisesti, mutta niiden reaktion edistymisasteessa, reaktionopeudessa ja reaktiodynamiikassa esiintyy eroja. Reaktioiden (10)–(11) reaktionopeuksia voidaan kuvata seuraavalla yhtälöllä, kun kemiallinen reaktio tapahtuu kiinteässä olomuodossa olevassa systeemissä.

$$r_j = k_{o,i} \exp(-E_{a_i}/RT) f(x_i) C_j^n \quad (12)$$

missä r_j on reaktionopeus [$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$]

$k_{o,i}$ on taajuustekijä [$(\text{mol}/\text{m}^3)^{(1-n)}/\text{s}$]

E_{a_i} on aktivoitumisenergia [J/mol]

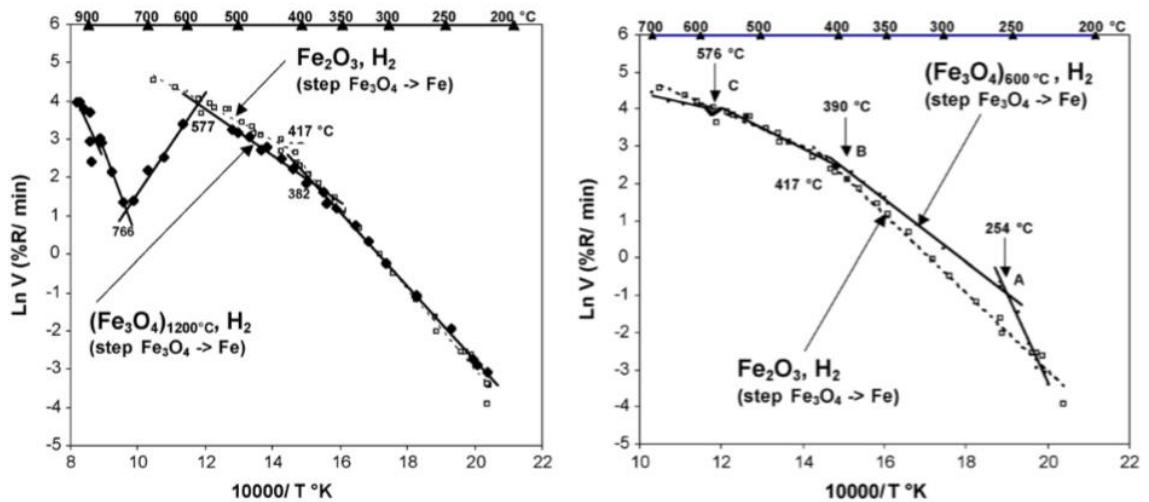
$f(x_i)$ on dimensioton funktio, joka kuvaa reaktiomekanismia

x_i on reaktiivisen materiaalin suhteellinen konversio

C_j on moolikonsentraatio [mol/m^3]

Yhtälössä (12) alaindeksi $j=1$ viittaa vetyyn ja $j=2$ viittaa vesihöyryyn. Vastaavasti alaindeksi i viittaa tarkasteltavaan rautaoksidifaasiin siten, että $i=1$ viittaa magnetiittiin ja $i=2$ viittaa wüstiittiin. Yläindeksi n taas tarkoittaa reaktion astelukua, joka kuvaa kemiallisten komponenttien moolikonsentraatioiden vaikutusta reaktionopeuteen. (Barde ym. 2016, s.10113) Tärkeimpiä kineettisiä parametreja magnetiitin vetytelkistyksen kuvaamisessa ovat aktivoitumisenergia (E_{a_i}), taajuustekijä ($k_{o,i}$) sekä reaktion asteluku (n).

Pineaun ym. (2007, s. 85) mukaan magnetiitin vetytelkistysreaktion aktivoitumisenergiassa tapahtuu muutos, joka on havaittavissa kuvassa 2 esitetystä Arrheniuksen diagrammista. He ovat käyttäneet tarkastelussaan kahdessa eri lämpötilassa valmistettua magnetiitti-raaka-ainetta, $\text{Fe}_3\text{O}_4(600^\circ\text{C})$ sekä $\text{Fe}_3\text{O}_4(1200^\circ\text{C})$.



Kuva 2. Arrheniuksen diagrammien vertailu hematitiin (Fe_2O_3) sekä magnetiitin eri näytteiden $\text{Fe}_3\text{O}_4(600^\circ\text{C})$ sekä $\text{Fe}_3\text{O}_4(1200^\circ\text{C})$ vetypelkistykselle (Pineau ym. 2007, s. 87).

Arrheniuksen diagrammin perusteella määritetty pelkistymisreaktion aktivoitumisenergia E_a laskee arvosta 200 kJ/mol likimain arvoon 71 kJ/mol, kun lämpötilaa nostetaan 250°C :sta 390°C :een. Vielä tätä korkeammassa lämpötiloissa tapahtuu pelkistymistuotteiden osittaista agglomeroitumista sekä sintrautumista, kun pelkistyssysteemin lämpötila kasvaa. Tällöin pelkistymisreaktion aktivoitumisenergia laskee jopa arvoon 44 kJ/mol. Nämä kineettiset muutokset liittyvät mahdollisesti magnetiitin (Fe_3O_4) ja reaktiossa muodostuvien pelkistymistuotteiden sisäisten fysikaalisten ominaisuuksien eli rakenteen muuttumiseen. (Pineau ym. 2007, s. 87)

Pineau ym. (2007) mukaan kineettiset muutokset vaikuttavat lämpötilan funktiona myös vetypelkistysreaktiossa välituotteena muodostuvan wüstiitin (FeO) stoikiometriseen rakenteeseen siten, että $390\text{--}570^\circ\text{C}$ lämpötilavälillä muodostuva wüstiitti on stoikiometrisessa muodossa. Lämpötilan ollessa suurempi kuin 570°C reaktiossa muodostuva wüstiitti on ei-stoikiometrisessä muodossa. Toisaalta tällä hetkellä on olemassa suhteellisen vähän dataa liittyen em. ilmiöihin. Myöskään magnetiitin sisältämien protonien ja hydroksyyliiryhmien vaikutusta esiintyviin kidevirheisiin ei tunneta tällä hetkellä. (Pineau ym. 2007, s. 87) Itse pelkistysreaktioiden

reaktionopeuksien lisäksi kokonaisreaktionopeuksiin vaikuttavat myös muiden pelkistymisreaktioissa esiintyvien ilmiöiden nopeudet.

Vetykaasun on todettu olevan termodynaamisesti tehokkaampi pelkistäjä wüstiitin pelkistysreaktiossa kuin masuuniprosesseissa yleisesti käytetty hiilimonoksidi, kun lämpötila pelkistyssysteemissä on korkeampi kuin 821 °C. Tämä perustuu siihen, että vedyn molekyylikoko on pienempi verrattuna hiilimonoksidin molekyylikokoon. Tämä mahdollistaa sen tehokkaamman diffuusion rautapellettien sisäosiin verrattuna hiilimonoksidin diffuusioon. (Kempainen, 2015, s. 70)

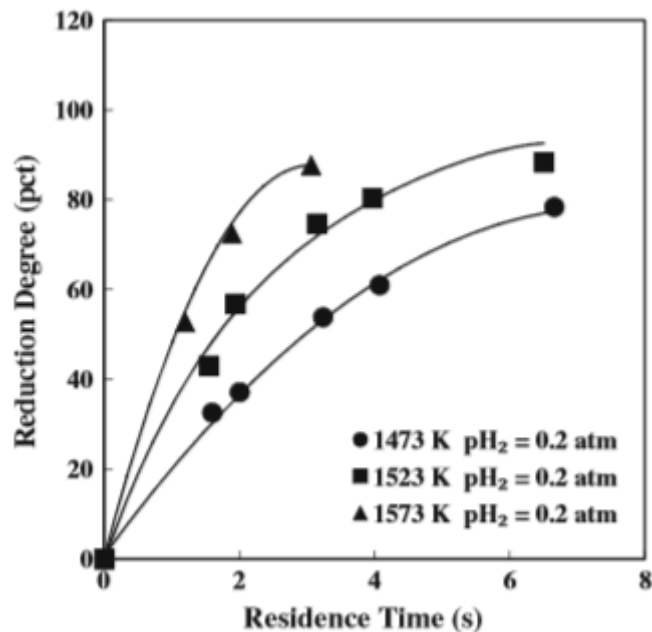
Puhdas vety onkin erittäin tehokas pelkistin pelkistymisreaktion alkuvaiheessa, mutta pelkistymistason kasvaessa pelkistymisnopeus laskee. Tämä aiheutuu ainakin osittain siitä, että pelkistymisreaktion aikana muodostuu tiheä ei-huokoinen rautakuori pelkistyvän rautaoksidin pinnalle. Tällöin vetykaasun höyrynpaine ei riitä muodostuvan kuoren rikkomiseen, mikä johtaa pelkistymisnopeuden laskemiseen. (Kempainen, 2015, s. 70)

3.2 Hematiitin (Fe₂O₃) vetypelkistysreaktion reaktiokinetiikka

Hematiitin pelkistymisnopeutta eri lämpötiloissa ovat tutkineet mm. Chen ym. (2015), joiden määrittämiä hematiitin pelkistymisasteita kolmessa eri lämpötilassa on esitetty kuvassa 3. Heidän mukaansa hematiittirikasteesta valmistetuille partikkeleille on mahdollista saavuttaa 1573 K:n lämpötilassa yli 90-prosenttinen pelkistymistaso vetypelkistysprosessin avulla jo kolmen sekunnin viipymääjän jälkeen. Tämän perusteella voidaan arvioida, että hematiittirikaste voisi soveltua äkkipelkistysprossiin (eng. flash reduction process), jota on tähän mennessä suunniteltu pääasiassa magnetiittikonsentraateille. Hematiitin (Fe₂O₃) vetypelkistysreaktio tunnetaan hyvin. Pelkistysreaktion vaikuttavia tekijöitä on useita ja monilla niistä on suuri kokonaisvaikutus pelkistymisreaktion etenemiseen. (Chen ym. 2015, s. 1133)

Hematiitin ja magnetiitin vetypelkistysreaktioiden reaktionopeuksissa on havaittu eroavaisuuksia. On havaittu, että hematiittipartikkeleiden vetypelkistymisreaktio on nopeampi kuin magnetiittipartikkeleiden. Korkeissa lämpötiloissa hematiitin (Fe₂O₃)

vetypelkistysreaktio tapahtuu kahden reaktiovälivaiheen kautta, joita ovat pelkistyminen magnetiitiksi (Fe_3O_4) sekä wüstiitiksi (FeO). Lisäksi on todettu, että pelkistymisreaktion ja sen reaktionopeuden välillä vallitsee 1. kertaluvun riippuvuus, ja että hematiitin vetypelkistysreaktion aktivoitumisenergian sekä reaktiolämpötilan välillä vallitsee suhteellisen voimakas riippuvuus. Hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktion aktivoitumisenergian on havaittu olevan alhaisempi kuin magnetiitin vetypelkistysreaktion aktivoitumisenergia. Hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistymisreaktion aktivoitumisenergia on suuruusluokaltaan noin 214 kJ/mol, kun taas magnetiitille vastaava arvo on suuruusluokaltaan noin 463 kJ/mol. (Chen ym. 2015, s.1133)



Kuva 3. Hematiitin pelkistymisaste viipymääjan funktiona kolmessa eri lämpötilassa (Chen ym. 2015, s. 1137).

Chen ym. (2015) ovat myös havainneet, että hematiitin pelkistymisreaktion kinetiikan mallintamiseen soveltuu pelkistymisreaktion aikana muodostuvien kidealkioiden ja niiden kasvunopeuden mallintamiseen soveltuva yhtälö, jossa esiintyy Avramin parametri. Mekanistisesta näkökulmasta vetykaasulla suoritettavan hienojakoisen hematiittikonsentraatin pelkistämisen on havaittu yleisesti noudattavan tätä edellä

mainittua kidealkioiden muodostumista ja niiden kasvamista vetypelkistysreaktion aikana. (Chen ym. 2015, s. 1137)

Kidealkioiden kinetiikkaan liittyy vetykaasun absorboituminen aktiivisiin kohtiin, joissa se reagoi hapen kanssa. Tämän reaktion tuotteena muodostuu rautaytimiä (Fe), jotka kasvavat vetypelkistysreaktion edetessä. Etenkin pienikokoisilla partikkeleilla kidealkioiden muodostumista ja kasvamista tapahtuu koko ajan konversion kasvaessa reaktion edetessä. (Chen ym. 2015, s. 1137) Kun verrataan magnetiitin (Fe_3O_4) sekä hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktioiden aktivoitumisenergioita tehdään kinetiikan kannalta tärkeä havainto.

Eroavaisuudet reaktiokinetiikassa liittyvät todennäköisesti myös em. oksidiyhdisteiden erilaisiin kiderakenteisiin. Hematiitin (Fe_2O_3) kiderakenteessa happiatomit ovat järjestäytyneet tiiviiseen heksagonaaliseen(6-kulmaiseen) rakenteeseen, kun taas magnetiitin (Fe_3O_4) sekä wüstiitin (FeO) kiderakenteissa happiatomit ovat järjestäytyneet pintakeskisesti kuutiolliseen rakenteeseen. Pelkistysreaktion, jossa hematiitti pelkistyy magnetiitiksi, aikana tämä kiderakenne järjestäytyy voimakkaasti uudelleen, mistä aiheutuu halkeilemista, joka taas johtaa kiteiden turpoamiseen ja niiden tilavuuden kasvamiseen. (Chen ym. 2015, s. 1142)

Happiatomien muodostama sidosrakenne ei kuitenkaan muutu magnetiitin (Fe_3O_4) pelkistyessä wüstiitiksi (FeO), vaikka itse rautaoksidin kiderakenne muuttuu jälleen. Eli happiatomit säilyttävät saman 3D-sidosrakenteen, vaikka oksidin pintarakenne kidenäkökulmasta ja ulkonäöltään muuttuukin. Tämä onkin yksi tekijä sille, miksi magnetiitin pelkistyyvyys on alhaisempi verrattuna hematiittiin. Suuret morfologiset eli rakenteelliset muutokset vetypelkistysreaktion aikana ovat mahdollisesti osatekijä siihen, miksi hematiitin ja magnetiitin pelkistymisreaktioiden kuvaamisessa käytettävässä yhtälössä Avramin parametrissa esiintyy eroavaisuus. (Chen ym. 2015, s. 1142)

Yksi mielenkiintoinen näkökulma liittyy vetypelkistysreaktion kinetiikkaan, jos pelkistettävä raaka-aine sisältää epäpuhtauskomponentteja tai noin 2,5-7,5 % vettä. Vesi (H_2O) kasvattaa pelkistysreaktion reaktionopeutta huomattavasti johtuen vedyn

ohivuoto-ilmiöstä, jossa absorboituneet vetyatomit aktivoivat pinnan hiukkasten kulkeutumista. Tässä tilanteessa reaktionopeuteen vaikuttavaksi tekijäksi on tutkimusten perusteella määritetty veden desorptio.

Jos pelkistettävä rautaoksidi taas sisältää epäpuhtauksina esimerkiksi muita oksideja kuten esimerkiksi alumiinioksidia (Al_2O_3), aiheutuu reaktiokinetiikan hidastuminen, joka pohjimmiltaan aiheutuu rakenteellisista tekijöistä. Rautaoksidin pinnalle muodostuu kerros, kun hematiitti (Fe_2O_3) sisältää epäpuhtauksina esimerkiksi alumiinioksidia. Tällä kerroksella on erilainen rakenne sekä erilainen reaktiomekanismi, mitkä yhdessä aiheuttavat sen, että hematiitin (Fe_2O_3) pelkistymisreaktion kinetiikka muuttuu huomattavasti. (Pineau ym. 2005, s. 91)

4 VETYPELKISTYSREAKTION REAKTIOMEKANISMIT

Pelkistyksen raaka-aineella, esimerkiksi rautapelletillä, on vaikutusta vetypelkistysreaktion reaktiomekanismiin. Riippuvuus määräytyy sen perustella, millainen raudanoksidi on kyseessä. On havaittu, että tekijät kuten raaka-aineen raekoko, huokoisuus ja erilaiset pintaominaisuudet muuttavat reaktiomekanismia. Reaktiomekanismin muodostaminen vetypelkistysreaktiolle ja sen analysoiminen vaatiikin raaka-aineen laadun, kemiallisen koostumuksen, kemiallisten potentiaalien sekä reaktiolämpötilojen tuntemista. Toisaalta on myös tunnettava, millaisia aineensiirtoprosesseja sekä –mekanismeja esiintyy sekä kaasufaasissa että kiinteässä faasissa pelkistyssysteemissä. (Kazemi ym. 2017, s. 1121)

Nämä ovat edellytyksinä toimivan prosessimallin muodostamiselle suorapelkistysprosessille. (Kazemi ym. 2017, s. 1115) Ilman reaktiomekanismien tuntemista esimerkiksi reaktorien dynaaminen ohjaaminen olisi käytännössä mahdotonta, koska ei tiedettäisi, millainen pelkistymisaste saavutetaan tietyllä operoinnilla. Tämä taas johtaisi esimerkiksi laatuongelmiin sekä reaktorien epätasaiseen operointiin ja käymiseen. (Kazemi ym. 2017, s. 1114)

4.1 Magnetiitin (Fe_3O_4) vetypelkistysreaktion reaktiomekanismit

Kim ym. (2013, s. 4196) aloittavat magnetiitin vetypelkistysreaktion reaktiomekanismien käsittelyn esittämällä ns. jyvämallin, joka soveltuu hyvin pelkistymisreaktion ja reaktiomekanismien tutkimiseen. Malli soveltuu heterogeenisille kaasu-kiinteä-reaktiosysteemeille, joten sitä voidaan soveltaa tarkasteltavaan tilanteeseen. Mallista voidaan johtaa yksinkertaistettuja matemaattisia yhtälöitä, joilla vallitsevaa reaktiomekanismia pystytään analysoimaan. Reaktiomekanismin perusteella määritetyn reaktionopeuden esittäminen ajan funktiona johtaa tässä menetelmässä lineaariseen kuvaajaprofiiliin, mikäli kyseessä on pääreaktiomekanismi.

Pelkistymisreaktiossa esiintyviä reaktiomekanismeja ovat esimerkiksi kaasufaasin aineensiirto (eng. gaseous mass transport), jota esiintyy lisäksi pelkistysreaktiossa

muodostuvan tuotekerroksen läpi. Kolmas reaktiomekanismeista on faasien välisillä rajapinnoilla esiintyvä kemiallinen reaktio (eng. interfacial chemical reaction). Mekanismit voivat myös esiintyä yhtä aikaa erilaisina kombinaatioina. Magnetiitin vetypelkistysreaktion reaktiomekanismin voidaan havaita olevan riippuvainen reaktiolämpötilasta siten, että lämpötilan ollessa suhteellisen korkea, vallitseva reaktiomekanismi on kaasufaasin aineensiirron ja rajapinnan välillä tapahtuvan kemiallisen reaktion kombinaatio. (Kim ym. 2013, s. 4196)

Vallitseva reaktiomekanismi muuttuu reaktion edetessä siten, että rautaoksidin pinnalle muodostuva tuotekerros kasvattaa kaasufaasin aineensiirron vastusta. Kun magnetiitti-rautaoksidin pelkistymisaste alkaa olla yli 89 %, kombinaatio-mekanismi alkaa heikkenemään, mikä viittaa siihen, että todennäköisesti kolmas reaktiomekanismi osallistuu pelkistysreaktioon tässä vaiheessa. Kyseessä oleva mekanismi voisi mahdollisesti sisältää hapen kiinteän faasin diffuusiota wüstiitin (FeO) tai raudan (Fe) rajapinnalta raudan (Fe) tai kaasufaasin rajapinnalle. (Kim ym. 2013, s. 4196)

Kim. ym. (2013, s. 4197) mukaan tämä aineensiirto-operaatio tapahtuisi käytännössä suhteellisen tiheän rautakerroksen läpi, joka muodostuu wüstiitipartikkeleiden (FeO) pinnalle. Pelkistymisreaktion nopeuden on havaittu huomattavasti laskevan, kun hapen diffuusio kiinteän faasin läpi on vallitseva reaktiomekanismi. Tämä perustuu siihen, että ajava voima hapen diffuusiolle on suhteellisen heikko. Tämä aiheutuu hapen huonosta liukoisuudesta ja alhaisesta diffuusiosta rautafaasiin tasapainotilassa.

Barde ym. (2016, s. 10110) esittävät magnetiitin vetypelkistysreaktion reaktiomekanismien jakamista kolmeen kategoriaan: diffuusion avulla tapahtuvaan aineensiirtoon, rajakerrosmekanismiin sekä satunnaisesti tapahtuvaan ytimien muodostumiseen pelkistyssysteemissä. Kokeellisen datan perusteella on analysoitu, että pelkistymisreaktion reaktionopeudessa tapahtuu äkillinen muutos, kun lähestytään mekanismien siirtymätilaa, jossa tapahtuu vallitsevan reaktiomekanismin muutos. Ennen tätä siirtymätilaa magnetiitin 2-vaiheisen pelkistymisreaktion, jossa magnetiitti (Fe₃O₄) konvertoituu wüstiitiksi (FeO) ja sen kautta raudaksi (Fe), on havaittu pääasiassa tapahtuvan juuri ytimien muodostumismekanismeilla.

Siirtymätilan jälkeen ensimmäisen reaktiovaiheen reaktiomekanismi muuttuu tämänhetkisen tiedon perusteella yksimolekyyliseksi reaktiomekanismiksi. Tämä johtuu siitä, että suhteellisen suuri määrä magnetiittia on pelkistynyt siihen mennessä, kun siirtymätila saavutetaan. Jäljellä oleva magnetiitti voi muodostaa ohuita kerroksia oksidiyhdisteen pinnalle, mikä suosii juuri yksimolekyylistä reaktiomekanismia (eng. unimolecular decay). (Barde ym. 2016, s. 10117) Toisen reaktiovaiheen reaktiomekanismi taas näyttäisi muuttuvan ns. sylinterimäiseksi reaktiomekanismiksi. Edellä mainitun reaktiomekanismin nimi juontuu oksidiyhdisteen sylinterimäisestä rakenteesta pelkistymisreaktion aikana tässä tietyssä vaiheessa (Barde ym. 2016, s. 10117).

Matalammissa pelkistymislämpötiloissa ei kokeellisen datan analysoinnin perusteella muodostu samankaltaista tiheää rautakerrosta oksidiyhdisteen pinnalle. Tämä on siis ehkä yksi suurimmista eroista verrattuna korkeammassa lämpötilassa suoritettavaan vetypelkistysprosessiin, jossa ko. kerros muodostuu. Lisäksi muodostunut rauta sisältää huomattavan paljon mikrohuokosia, joiden seurauksena vedyn permeabiliteetti tuotekerroksen läpi kasvaa ja hapen kiinteän faasin diffuusio ei muodostu kokonaisreaktiota rajoittavaksi tekijäksi. Vallitseva reaktiomekanismi onkin rajapinnalla tapahtuva kemiallinen reaktio ja myöhemmin pelkistymisasteen ja pelkistymisreaktion edetessä kaasufaasin aineensiirron ja em. mekanismin muodostama kombinaatio. (Kim ym. 2013, s. 4197)

4.2 Hematiitin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktion reaktiomekanismit

Kazemi ym. (2017, s. 1116) ovat lähestyneet hematiitipellettien vetypelkistysreaktioiden reaktiomekanismeja tutkimalla kolmea erilaista pellettityyppiä, joista kaksi on valmistettu teollisuudessa ja yksi laboratoriossa. Teollisuudessa valmistettujen pellettinäytteiden kohdalla havaitaan, että pelkistymisreaktion jälkeen pellettien uloimmalle pinnalle muodostuu rautakerros ja pelletin sisäosa sisältää kolme erilaista aluetta.

Kerrokset sisältävät erilaisia faaseja, minkä perusteella voidaan arvioida, että pelkistymisreaktiota ohjaa sekä sisäinen kaasufaasin aineensiirto diffuusion avulla että kemialliset reaktiot faasien rajapinnoilla ja niiden läheisyydessä. Laboratoriossa valmistettujen pellettinäytteiden kohdalla taas havaitaan neljä erilaista kerrosta, jotka koostuvat pääasiallisesti raudasta, wüstiitista, magnetiitista ja hematiitista. Em. kerrokset ovat järjestäytyneet luetellun järjestyksen mukaisesti eli rautafaasi sijaitsee pelletin ulkopinnalla ja hematiittifaasi pelletin sisäosassa.

Aineensiirron vastus on korkeampi johtuen pelletin suuremmasta tiheydestä, mikä vaikeuttaa kaasuvirtauksen kulkeutumista eli aineensiirtoa pelletin reaktiivisiin osiin pelkistymisreaktion aikana. Vedyn osapaine pellettien sisäpuolella vaikuttaa siihen, että pelkistymisreaktio tapahtuu ilmeisimmin erilaisten välitilojen kautta, joissa välituotteina esiintyvät jo aikaisemminkin käsitellyt magnetiitti (Fe_3O_4) ja wüstiitti (FeO).

Yleisesti tunnetaan, että sintrattujen pellettien pelkistäminen kaasulomuodossa olevalla pelkistimellä, tässä tapauksessa vetykaasulla, sisältää kolme erilaista pääreaktiovaihetta, joihin liittyy tiettyjä reaktiomekanismeja. Ensimmäiseksi vaiheeksi on määritelty aineensiirto kaasufaasissa, toiseksi aineensiirto muodostuvan tuotekerroksen läpi ja kolmanneksi kemiallinen reaktio, joka tapahtuu tuotteen tai oksidiyhdisteen rajapinnalla. Näiltä osin hematiitin vetypelkistys vaikuttaakin sisältävän samankaltaisia reaktio- ja aineensiirtomekanismeja kuten magnetiitin vetypelkistysreaktio. (Kazemi ym. 2017, s. 1116)

5 YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli tarkastella magnetiitin (Fe_3O_4) ja hematitiin (Fe_2O_3) vetypelkistysreaktioita ja niihin vaikuttavia tekijöitä termodynamiikan, reaktiokinetiikan ja pelkistymisreaktioissa esiintyvien reaktiomekanismien sekä niihin vaikuttavien tekijöiden näkökulmasta. Vetypelkistysreaktion termodynamiikan havaittiin olevan olennainen tekijä esimerkiksi vetypelkistysprosessien mallintamisen sekä reaktorisuunnittelun näkökulmasta. Pelkistymisreaktioille määritettyjä termodynaamisia ja kineettisiä parametreja voidaan hyödyntää määritettäessä esimerkiksi vetypelkistysreaktioiden energiankulutustasoja, pelkistyksen tehokkuutta sekä pelkistymisnopeuksia osana reaktorimallinnusta ja -suunnittelua. Lisäksi se tarjoaa myös työkaluja vetypelkistysreaktion fysikaalisen luonteen tutkimiseen.

Reaktiomekanismien kohdalla käsiteltiin vetypelkistysreaktioiden reaktiomekanismeja ja niihin vaikuttavia tekijöitä, kuten esimerkiksi rautapelletin pintaominaisuuksien sekä kemiallisten potentiaalien vaikutusta. Toinen tärkeä reaktiomekanismien analysoimisen osa-alue oli siinä esiintyvien aineensiirtoprosessien ja –mekanismien tunnistaminen. Tästäkin analysoinnista saatavaa dataa voidaan hyödyntää esimerkiksi pelkistysprosessin prosessimallin muodostamisessa, mutta lisäksi sitä voidaan hyödyntää muun muassa reaktorien dynaamisessa ohjaamisessa.

Vetypelkistysprosessi voi tarjota tekniikan kehittyessä ja vetytuotantomenetelmien kehittyessä hyvän vaihtoehdon korvaamaan tällä hetkellä hyödynnettävän masuuniprosessin.

6 LÄHDELUETTELO

Barde, A.A., Klausner, J.F., Mei, R., 2016. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41: Solid state reaction kinetics of iron oxide reduction using hydrogen as a reducing agent, issue 24, Elsevier Ltd, s. 10103-10119 [viitattu 17.1.2018]. Saatavilla: [https://www.sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0360319915305425](https://www.sciencedirect.com/pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0360319915305425)

Chen, F., Jiang, T., Mohassab, Y., Sohn, H-Y., 2015. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 46: Hydrogen Reduction Kinetics of Hematite Concentrate Particles Relevant to a Novel Flash Ironmaking Process, issue 3. Springer US, s. 1133-1145. [viitattu 11.1.2018]. Saatavissa: <https://link-springer-com.pc124152.oulu.fi:9443/article/10.1007/s11663-015-0332-z>

Demidov, A.I., Markelov I.A., 2010. Russian Journal of Applied Chemistry, Volume 83: Thermodynamics of formation of iron oxides and their hydrogen reduction, issue 2. Pleiades Publishing, Ltd, s. 232-236. [viitattu 17.1.2018]. Saatavissa PDF-dokumenttina: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070427210020084>

Kazemi, M., Pour, M.S., Sichen D., 2017. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 48: Experimental and Modeling Study on Reduction of Hematite Pellets by Hydrogen Gas, issue 2. Springer US, s. 1114-1122. [viitattu 25.1.2018]. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-016-0895-3>

Kemppainen, A., 2015. Limiting phenomena related to the use of iron ore pellets in a blast furnace. [verkkodokumentti]. Väitöskirja. Oulun yliopisto. Teknillinen tiedekunta. 92 s. [viitattu 17.1.2018]. Saatavissa PDF-tiedostona: <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526209548.pdf>

Kim, W-H., Seungmoon, L., Kim, S-M., Min, D-J., 2013. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 38: The retardation kinetics of magnetite reduction using H₂ and H₂-H₂O mixtures, issue 10. Elsevier Ltd, s. 4194-4200. [viitattu 6.2.2018].

Saatavissa: <https://www.sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0360319913002565#!>

Kuila, S-K., Chatterjee, R., Ghosh, D., 2016. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 41: Kinetics of hydrogen reduction of magnetite ore fines, issue 22, Elsevier Ltd, s. 9256-9266. [viitattu 17.1.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915319832>

Patisson, F., Ranzani da Costa, A., Wagner, D., 2013. Journal of Cleaner Production, Volume 46: Modelling a new, low CO₂ emissions, hydrogen steelmaking process, Elsevier Ltd, s. 27-35. [viitattu 17.1.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652612003836>

Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I., 2006. Thermochemica Acta, Volume 447: Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite, issue 1. Elsevier Ltd, s. 89-100. [viitattu 17.1.2018]. Saatavilla: <https://www.sciencedirect-com.pc124152.oulu.fi:9443/science/article/pii/S0040603105005058>

Pineau, A., Kanari, N., Gaballah, I., 2007. Thermochemica Acta, Volume 456: Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part II. Low temperature reduction of magnetite, issue 2. Elsevier Ltd, s. 75-88. [viitattu 17.1.2018]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060310700024X>

Sastri, M.V., Viswanath, R.P., Viswanathan, B., 1982. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 7: Studies on the reduction of iron oxide with hydrogen, Pergamon Press Ltd, s. 951-955. [viitattu 25.1.2018]. Saatavissa: http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=F6pj7r4MUnAdHXDvC5j&page=1&doc=1