

Tristan P. M. van Kaam

Hvordan Ilmenitt Reduksjon med Hydrogengass Endres ved Introduksjon av Vanndamp

How Ilmenite Reduction by Hydrogen Gas is Affected by the Introduction of Water Vapour

Bacheloroppgave i Materialteknologi

Veileder: Stephen Lobo, Merete Tangstad

Mai 2020

Hvordan Ilmenitt Reduksjon med Hydrogengass Endres ved Introduksjon av Vanndamp

How Ilmenite Reduction by Hydrogen Gas is Affected by the Introduction of Water Vapour

Tristan P. M. van Kaam

19. mai 2020

Veiledere: Stephen Lobo, Merete Tangstad

Gradering: Åpen

Prosjektnummer: IMA-B-22-2020

Signatur:



Forord

Denne bacheloroppgaven er skrevet i samarbeid med bedriften TiZir Titanium & Iron AS, hvor min kontaktperson har vært Stephen Lobo. Oppgaven vil havne inn under prosjektet KPN: Reduced CO₂ emissions in metal production. Ledet av Eli Ringdalen og kommer under Arbeidspakke 2 "Bruk av gasser". Eksperimentene ble gjennomført ved NTNU under oppsyn og veiledning av Nicholas Smith-Hanssen. Jeg vil gjerne takke han for veiledningen og for gjennomføring av det siste eksperimentet. XRD-analysen ble gjennomført av Kristin Høydalsvik Wells. Jeg vil gjerne takke henne for å ha tatt tiden til å forberede og analysere prøvene. Mine veiledere gjennom prosjektet har vært Merete Tangstad og Stephen Lobo. Jeg vil takke Merete for å ha gitt meg muligheten til å jobbe innenfor dette fagfeltet og jeg vil gjerne takke Stephen for den gode veiledningen og hjelpen gjennom hele prosjektet.

Sammendrag

I dette prosjektet ble det gjennomført to forsøk. Begge forsøkene ble gjort for å undersøke reduksjonen av ilmenitt ved 900°C. Startproduktet var for-oksidert sandilmenitt fra Mosambik. Test 1 brukte 100% hydrogengass i innstrøm, mens Test 2 hadde en blanding mellom hydrogen og vanndamp bestående av henholdsvis 95 og 5%. Forsøkene ble gjennomført i en vertikal retortovn med termogravimetrisk analyse (TGA). Volumstrømmen ble satt til $8 \frac{l}{min}$. Den totale konverteringen til Test 1 og 2 etter reduksjonsperioden ble henholdsvis 103 og 57%.

Reaksjonsforløpet til Test 1 så ut som forventet i henhold til forsøk gjort tidligere. Det første trinnet, reduksjonen av pseudobrokitt, hadde en veldig høy reaksjonsrate. Det andre trinnet, reduksjonen av ilmenitt, hadde en avtagende reaksjonsrate, før det siste trinnet, reduksjonen av titandioksid.

Test 2 så ut til å ha samme reaksjonsrate for reduksjonen av pseudobrokitt som Test 1. For det andre trinnet i reduksjonen var det en betydelig forskjell i reaksjonsrate. Den var lavere og mer konstant enn Test 1. To mulige årsaker er forklart i diskusjonen. Den første var en endring i drivkraft for reaksjonen. Ved å introdusere vanndamp i innstrøm vil man nærme seg likevektskomposisjonen for gassfasen slik at drivkraften for å danne produktgass blir lavere. Dette kan resultere i en lavere reaksjonsrate. Den andre årsaken har grunnlag i konverteringskurvens lineærhet. Dette tydet på en endring i hastighetsbestemmende trinn og det ble antatt at diffusjon gjennom gassdiffusjonssjiktet hadde blitt hastighetsbestemmende. Ut fra forklaringer av krympende kjernemodellen vil dette trinnet ha en konstant motstand over hele reduksjonsperioden og derfor føre til en lineær konverteringskurve.

En XRD-analyse ble gjennomført på sluttproduktene. Test 1 viste til store mengder jern og titandioksid. Det ble også funnet mindre mengder ilmenitt, selv om konverteringsgraden kom over 100%. Grunnen til en konverteringsgrad over 100% vil være reduksjon av titandioksid, men om det er Magnéli-faser som har blitt dannet eller om det er ikke-støkiometrisk rutil var vanskelig å påstå. Test 2 hadde mindre jern i sluttproduktet og det ble funnet større mengder ilmenitt. Det var ikke en overraskelse ettersom den kun hadde en konvertering på 57%. Det ble også funnet titandioksid i prøven, men ingen tegn på at lavere titanoksider hadde blitt dannet. På grunn av den lave forurensningskonsentrasjonen i prøvene ble det heller ikke observert en stabilisering av M_3O_5 -fasen.

For å kunne sammenligne det eksperimentelle hydrogenforbruket, metalliseringen og konverteringsgraden med teoretiske verdier ble det satt opp massebalanser. Den teoretiske ble satt opp ved hjelp av reaksjonsgraden til reduksjonen av henholdsvis pseudobrokitt og ilmenitt, mens den eksperimentelle massebalansen ble satt opp ved å benytte massetapet fra forsøkene. Ved å først se på reduksjonen av pseudobrokitt. Her ble det ikke sett noe avvik mellom den teoretiske og den eksperimentelle massebalansen og ved total konvertering av pseudobrokitt var H_2 forbruket 0,54 mol. Dette ble tatt med videre for det totale forbruket. For reduksjonen av ilmenitt til jern og titandioksid var de eksperimentelle verdiene større enn de teoretiske, dette kan komme av titandioksid reduksjon eller andre reduksjoner som ikke er tatt i betraktning av flytskjema. En konklusjon som kan bli tatt med videre fra denne sammenligningen er at ved en introduksjon av

vanndamp ble hydrogengassen brukt mindre effektivt enn når det ikke var vanndamp tilstedet. Hva dette betyr fra et industrielt synspunkt er vanskelig å si, men det vil være av interesse å forske videre på kostnaden knyttet til integreringen av hydrogengass i industrien noe som massebalanser kan bidra med.

Abstract

During this project two experiments were conducted. Both of the experiments were on the reduction of ilmenite at 900°C, with a start product of pre-oxidized sand ilmenite from Mozambique. Test 1 used 100% hydrogen gas and Test 2 used a mixture of 95% hydrogen and 5% water vapour. The experiments were conducted in a vertical retort furnace with thermogravimetric analysis(TGA) and the total gas flow was through the furnace was set to 8 $\frac{l}{min}$. The total conversion for Test 1 was 103% while Test 2 only came to 57%.

For Test 1 the conversion curve was as expected compared to similar experiments. For the first step of the reaction, pseudobrookite gets reduced. The reaction rate was observed to be fast, while the second stage, where ilmenite gets reduced, an descending reaction rate was observed. The last step of the reaction is the reduction of titanium dioxide to lower oxides.

For the first step of the reduction Test 2 appeared to have the same reduction rate as in Test 1. For the second step in the reduction process there was a big difference. Two possible causes are discussed. The first was a change in the driving force behind the reaction. By introducing water vapour in the inlet, the gas composition will get closer to the equilibrium composition of the reaction. This will result in a lower potential to create products, which can show up as a lower reaction rate. The other possible cause, or a combination of the two, might be a change in the rate determining step. By looking at the linearity of the conversion curve, the diffusion through the gas layer surrounding the pellets was assumed to be the new rate determining step. The theory behind the shrinking core model suggests that this step has a constant resistance, which results in a constant reaction rate and a linear conversion curve.

XRD-analysis was conducted on the final products. Test 1 showed large amounts of iron and titanium oxides. The analysis found small amounts of ilmenite even though the conversion got over 100%. The reason behind the conversion going above 100% is due to the reduction of titanium oxides. It was inconclusive if there are Magnéli-phases present or non-stoichiometric titanium dioxide. Test 2 had less iron in the final product and greater amounts of ilmenite. This came as no surprise since the conversion degree only got to 57%. Titanium dioxide amounts were less than Test 1 and lower titanium oxides were not found. A stabilisation of the M_3O_5 -phase was not found. This was due to the impurity concentration being fairly low.

To compare the experimental values found for hydrogen usage, metallisation and conversion degree with theoretical, mass balances were calculated. The theoretical mass balance was calculated using the reaction degree for the reduction of pseudobrookite and ilmenite accordingly, while the experimental values were calculated using the mass loss recorded during the experiments. If we first take a look at the reduction of pseudobrookite. For this reduction there wasn't any deviation from the theoretical values and when total conversion of pseudobrookite was reached hydrogen usage was found to be 0.54 mol for both values. The reduction of ilmenite, the hydrogen usage was a little higher than theoretical values. The reduction of titanium dioxide would explain why this would be the case. A conclusion that can be drawn from the mass balances is that the introducing of water vapour will lead to a less effective use of hydrogen. What this will mean from an industrial standpoint is difficult to conclude. Further studies are needed, and

discussions about the cost of integrating hydrogen into the industry should be held and the mass balances created could help the discussion along.

Innhold

Forord	ii
Sammendrag	iii
Abstract	v
Figurliste	ix
Symbolliste	x
1 Innledning	1
1.1 Ilmenitt	1
1.2 Tyssedalprosessen	1
1.3 Bruksområder	2
1.4 Tidligere arbeid og problemstilling	2
2 Teori	4
2.1 Fasediagram og fastløslighet	4
2.1.1 Fe-O-Ti fasediagram	4
2.1.2 M_3O_5	6
2.1.3 M_2O_3	7
2.2 For-oksidering av ilmenitt	8
2.3 Reduksjonsparametere	9
2.3.1 Temperatur	9
2.3.2 Hydrogen-prosent	9
2.3.3 Reaktant/produkt forhold	10
2.4 Sentrale reaksjoner i reduksjonsforløpet	12
2.4.1 For-oksidert ilmenitt (Trinn 1)	12
2.4.2 Ilmenitt(Trinn 2)	13
2.4.3 Titandioksid (Trinn 3)	13
2.5 Krypende kjernemodellen	14
3 Metode	18
3.1 Ovn	19
3.2 Massebalansen	21
3.3 XRD	22
4 Resultat	24
4.1 Konverteringsgrad	24
4.2 XRD-analysen	25
5 Diskusjon	26
5.1 Reduksjon	26
5.2 XRD resultater	26
5.3 Forskjeller i konverteringrate	27
5.4 Massebalansen	28

5.5 Feilkilder	28
5.6 Videre studier	29
6 Konklusjon	31
Bibliografi	32
A Utregninger	35
B Termodynamikk	36
C Utstyrs teori	37
D Hydrogen: Titanoksidets grønne hjelper	38
E Risikovurdering av TGA ovn	40

Figurliste

1.1	Flytskjema for Tyssedalprosessen, tegnet av Solheim[5]	2
2.1	Mol% oksygen plottet mot partialtrykk til oksygen[20]	4
2.2	Fasediagram av Fe-Ti-O-systemet ved 900°C[20]	5
2.3	Fasediagram av Fe-Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -systemet ved 950°C[14]	5
2.4	Fasediagram av Fe-Ti-O-systemet ved 900°C med partialtrykket til oksygen og reduksjonsforløp[20]	6
2.5	Fasediagram av $Ti_3O_5 - Fe_2TiO_5$ systemet, gjenntegnet av Lobo[15], basert på funnene til Rosenqvist[21] og Merritt[22]	6
2.6	Fasediagram av $Ti_2O_3 - Fe_2O_3$ systemet, hentet fra Rosenqvist[21], gjenntegnet av Lobo[15]	7
2.7	Oksideringen av ilmenitt og pseudorutil over og under 800°C[27]	8
2.8	Reduksjon av Otanmäki ilmenitt konsentrat ved bruk av hydrogen og karbonmonoksid ved ulike temperaturer[13]	9
2.9	Reduksjon av ilmenitt konsentrat ved 900°C med varierende mengder H_2 [29]	10
2.10	Likevekts komposisjonen til gassfasen(H_2, H_2O) for reduksjon av ilmenitt, data hentet fra HSC chemistry 9	10
2.11	Likevekts komposisjonen til gassfasen(H_2, H_2O) for reduksjon av pseudobrokitt, data hentet fra HSC chemistry 7 og Lobo[15]	11
2.12	Fasediagram av TiO ₂ -Ti ₂ O ₃ -systemet[33]	14
2.13	Krympende kjernemodellen illustrert av Octave Levenspiel[34]	14
2.14	Illustrasjon av de ulike stegene i krympende kjernemodellen	15
2.15	Reaksjonsrate plottet mot volumstrøm av karbondioksid, delt i tre deler, gjenntegnet av Rosenqvist[35]	16
2.16	Oversikt over krympende kjernemodellen tilpasset reduksjonen av ilmenitt, hentet fra Lobo[15]	17
3.1	For-oksiderert ilmenitt	18
3.2	Vertikal retortovn med TGA muligheter	19
3.3	Temperatur endringer under forsøket	19
3.4	Flytskjema for den teoretiske massebalansen	21
3.5	XRD-analyse for startprodukt	22
4.1	Sluttproduktet for forsøk	24
4.2	Massetapet for forsøket	24
4.3	Endringen i konverteringsgrad(Z) over tid	25
4.4	XRD-analyse for Test 1 med 100% H_2	25
4.5	XRD-analyse for Test 2 med 95-5% H_2-H_2O	25
C.1	Skjematisk tegning av en XRD analyse	37
D.1	Illustrasjonsfoto, metallindustri	38
D.2	Smelteverket i Tyssedal	38
D.3	Hvitmaling, en av de største forbrukerne av titandioksid pigment	39

Symbolliste

Symbol	Navn	Forklaring
N_{Ti}	Titanfraksjon	$N_{Ti} = \frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + n_{Fe}}$, Ved å se på forholdene mellom titan og jern kan et reduksjonsforløp bli plottet inn i fasediagrammet
S	$(Fe_3O_4 + Fe_2TiO_4)_{ss}$	Fastløslighet mellom magnetitt og ulvöspinell
α	$(Fe_2O_3 + FeTiO_3)_{ss}$	Fastløslighet mellom hematitt og ilmenitt
R	TiO_2	Rutil
W	$Fe_{1-x}O$	Wustitt
k_1	Likevektskonstant for Reaksjon 2.G	Uttrykt ved hjelp av partialtrykk til vanddamp og hydrogen ($k = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$)
k_2	Likevektskonstant for Reaksjon 2.H	Uttrykt ved hjelp av partialtrykk til oksygen ($k_2 = (p_{O_2})^{\frac{1}{2}}$)
$p_{O_2(s)}$	Partialtrykk til oksygen i den fastefasen	
$p_{O_2(g)}$	Partialtrykk til oksygen i gassfasen	
C_{Bulk}	Bulkgass konsentrasjon	Konsentrasjonen av reaktantgass i bulkgassen
$C_{Overflate}$	Overflatekonsentrasjon	Konsentrasjonen ved pellet overflaten
t_{tot}	Total tid for reaksjonen	Tiden det tar for at hele pelleten er blitt gjort om til produkt
R_0	Original radius	Radiusen til pelleten før reaksjonen startet
ρ_B	Tettheten til reaktant B	Tettheten til den solide reaktanten
k_g	Masseoverføringskoeffisient	
D_e	Effektive diffusjonskoeffisient	
k''	Hastighetskonstanten til kjemisk reaksjon	
Δm	Massetap	Målt massetap under reduksjonen
$m_{O_{xII}}^O$	Totale massen av oksygen knyttet til jern	Massen til oksygenet som er knyttet til jern
$m_{Fe^{2+}}^O$	Oksygen knyttet til divalent jern	Beregnet ved hjelp av den kjemiske analysen og startvekten til prøven
$m_{Fe^{3+}}^O$	Oksygen knyttet til trivalent jern	Beregnet ved hjelp av den kjemiske analysen og startvekten til prøven
m_{start}	Startvekt til prøven	Notert ned før pellets blir lastet inn i digel
m_{slutt}	Sluttvekt til prøven	Notert ned etter reduksjonen er fullført
Z	Konverteringsgrad	Konverteringsgraden til pellets underveis i reduksjonen
n	Mol	Brukt for å beregne molmengder i massebalansen
ξ	Reaksjonsgrad	Brukt i massebalansen for å vite hvor mye av startproduktet som blir gjort om

1 Innledning

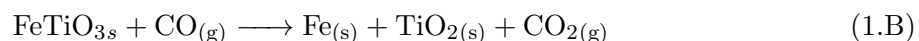
1.1 Ilmenitt

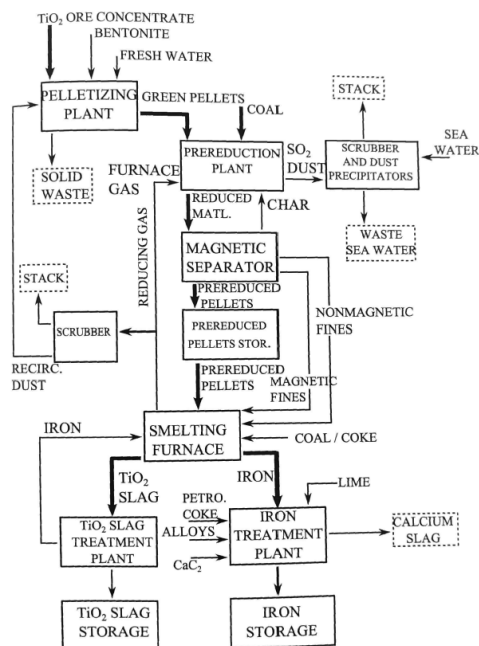
Ilmenitt($FeTiO_3$) er et vanlig tilleggs mineral hos magmatiske og sedimentære bergarter[1]. Krystallstrukturen vil være veldig lik til den av hematitt(Fe_2O_3), og det vil som oftest være mengder hematitt sammen med ilmenitt i fastløslighet eller for seg selv[1]. Vanlige forurensinger kan være oksider av magnesium, mangan, silisium og vanadium. Disse vil ha en høy fastløslighet og erstatte jern i krystallstrukturen[2]. Den kjemiske formelen for to av de mest vanligste forbindelsene er $MnTiO_3$ og $MgTiO_3$ [1]. Sandilmenitt vil være den mest vanlige kilden for ilmenitt og jern innholdet vil være lavere enn i steinilmenitt. Dette er på grunn av at sanden ligger åpen for naturens påvirkning. Regn- og grunnvann vil løse opp jern og vaske det bort. Denne effekten heter "weathering". Sandilmenitt gruver vil blant annet finnes i Australia og Sør-Afrika. Disse to landene er også de største produsentene av ilmenitt. Det er også funnet større mengder av denne typen ilmenitt på månen, noe som førte til en rekke forskningsartikler for å benytte dette til oksygenproduksjon på månens overflate[3][4]. Gruven i Rogaland utvinner steinilmenitt og var en av de største av denne typen i Europa[5]. Tyssedal melteverk har pleid å bruke dette som råvare for sin prosess. Quebec har gruver som utvinner samme type.

1.2 Tyssedalprosessen

Ilmenitt inneholder store mengder jern. Det vil være ønskelig å fjerne dette og en måte å gjøre det på er Tyssedalprosessen. Flytskjema for prosessen er representert i Figur 1.1, hentet fra Solheims artikkel om verket[5]. Sluttproduktet er titandioksidslag(TiO_2) og høy kvalitets støpejern. Prosessen benytter karbon for reduksjon.

Pelletene vil bli for-oksidert før de blir for-reduert sammen med karbon. Karbonet vil reagere etter Reaksjon 1.A for å danne reduksjonsmiddelet, karbonmonoksid(CO). Gassen vil redusere ilmenitten til titandioksid og metallisk jern etter Reaksjon 1.B. Rundt 70-75%[5] av jernet vil bli redusert i løpet av prosessen. Pelletene vil da bli ført inn i en lysbueovn hvor gjenværende jern blir redusert og smeltet før slagget blir tappet og jernet blir støpt i barrer.





Figur 1.1: Flytskjema for Tyssedalprosessen, tegnet av Solheim[5]

For-reduksjon

På grunn av det høye jern innholdet og fastløsligheten av hematitt i ilmenitt vil for-reduksjonen av ilmenitt minne veldig mye om fastfase reduksjonen av jernmalm.

”Direct iron reduction”[6] eller fastfase reduksjon, benytter en reduserendegass som syngass. Dette vil være en blanding av karbonmonoksid og hydrogen, fremstilt av naturgass. Metalliseringen av jern vil skje under smeltetemperaturen. Ved å bruke hydrogengassblandinger vil man produsere mindre miljøskadelige gasser[7]. Prosessen vil være mer miljøvennlig enn den mer tradisjonelle masovnen som benytter oppvarming av jernoksid, koks og kalkstein for å produsere jern[8].

For ilmenitt vil for-reduksjonen metallisere største andelen av jernet. En andel vil fremdeles være bundet opp i form av oksider. Dette gir en nødvendighet for å benytte en lysbueovn for å danne det titanrike slagget og jernet.

1.3 Bruksområder

Den største andelen av titanforbruket i verden, inkludert oksider, vil komme fra ilmenitt[9]. Slagget fra prosessen blir prosessert videre til titandioksid, gjennom sulfat- eller kloridprosesser. TiO_2 er et hvitt, inert og et svært reflekterende materiale. Ved å knuse det til et fint pulver kan det bli brukt til pigmenter for å få hvitfargen til papir, tannkrem eller maling[1]. Pigmentindustrien er den største konsumenten av titandioksid og kun rundt 5% vil bli gjort om til titanmetall[1]. Metallene blir produsert gjennom Krollprosessen[10], hvor den største forbrukeren er romfarts- eller flyindustrien. Dette vil være på grunn av metallens høye styrke, lave tetthet[11] og svært gode korrosjonsegenskaper, noe som gjør det attraktivt i legeringer og bruk i korrosive miljøer som for eksempel varmevekslere eller oljeraffinering[10].

1.4 Tidligere arbeid og problemstilling

Reduksjonen av ilmenitt er mye studert[12][13][14]. Det er gjennomført forskning på reduksjon ved bruk av karbonmonoksid[15][16], som er hovedmetoden for produksjon idag, og bruk av

hydrogen(H_2)[17][18][3]. Sistnevnte har blitt vurdert som oksygenproduksjon på månensoverflate[3][4]. I nyere tid har det blitt nødvendig å senke klimagassutslipp betraktelig for mange industrier. Dette har ført til lanseringen av prosjektet: KPN Reduced CO_2 emissions in metal production[19]. Denne oppgaven vil være en del av prosjektet og blir gjennomført i samarbeid med TiZir Titanium & Iron AS (TTI). Eksperimentenes oppsett baserer seg mye på forsøk gjort av Lobo[15], hvor noen av forsøkene undersøkte reduksjon av ilmenitt ved bruk av $CO/CO_2/H_2/H_2O$ -gassblandinger. Bacheloroppgaven vil være fokusert rundt hvordan ilmenitt reduksjon med hydrogengass endres når det er vanndamp tilstedet.

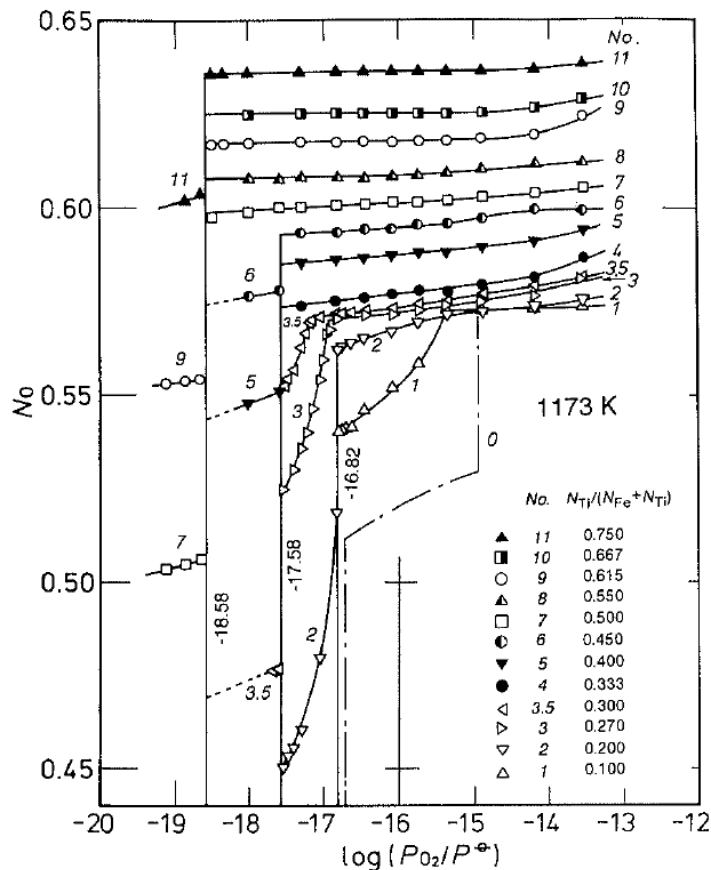
2 Teori

2.1 Fasediagram og fastløslighet

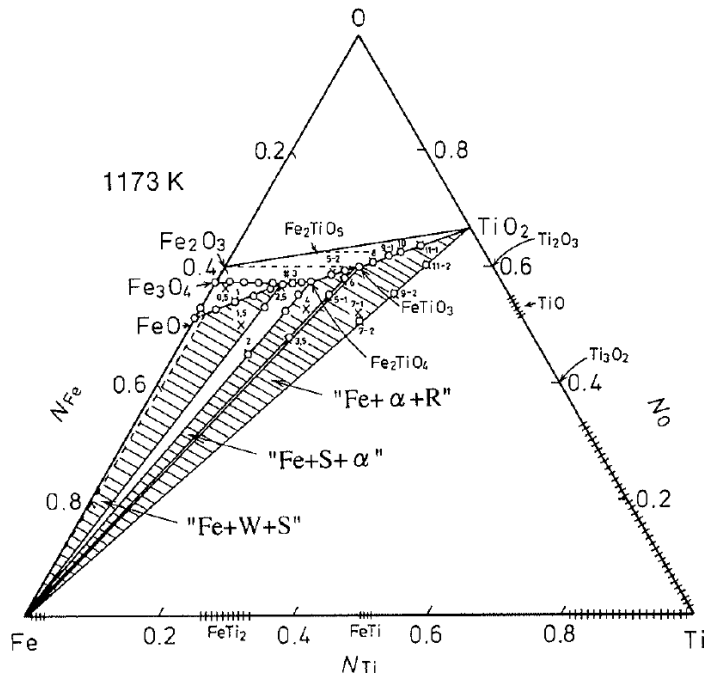
For å forstå reaksjonsforløpet til for-oksidert ilmenitt er det viktig å ha en forståelse for fasediagrammet i tre-komponent systemet, Fe-Ti-O. I dette kapitelet vil fasediagrammet bli gjennomgått samt gitt en forklaring på M_3O_5 - og M_2O_3 -faser som kan bli dannet i det samme systemet.

2.1.1 Fe-O-Ti fasediagram

Itoh[20] har beskrevet fasediagrammet til Fe-Ti-O systemet fra 900 til 1100°C. Ved å benytte Gibbs-faseregulering for et tre-komponent system, vist i Vedlegg B, kommer det frem at tre-fase områder i systemet har 1 frihetsgrad og kan derfor bli uttrykt med konstante partialtrykk for oksygen. Ved å plote mol% oksygen mot partialtrykket for oksygen vil tre-faseområder komme frem som vertikale linjer i diagrammet (se Figur 2.1). Ved å kombinere dette med fraksjon titan og jern blir det mulig å danne fasediagrammet (se Figur 2.2).

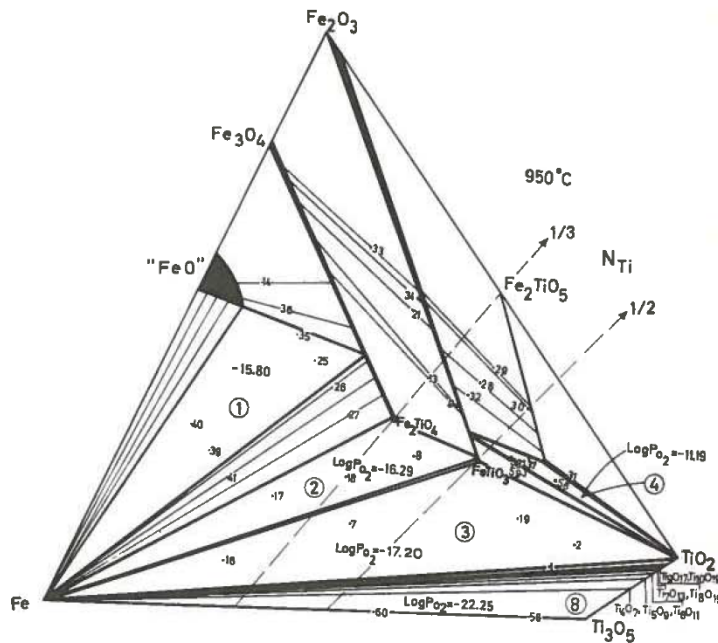


Figur 2.1: Mol% oksygen plottet mot partialtrykk til oksygen[20]



Figur 2.2: Fasediagram av Fe-Ti-O-systemet ved 900°C[20]

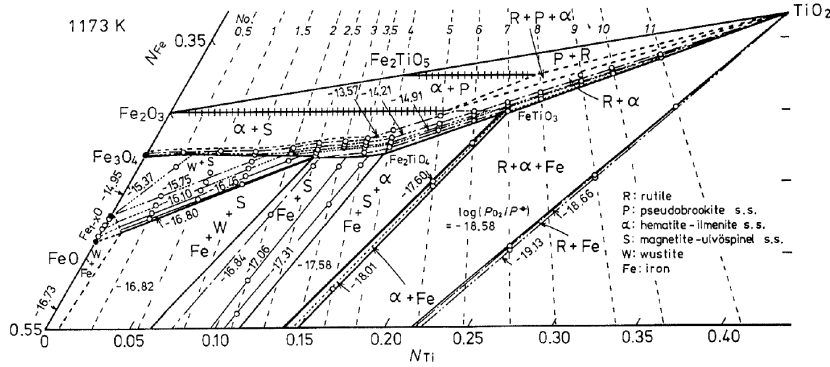
I Figur 2.2 vil "S" være en fastløsning mellom magnetitt(Fe_3O_4) og ulvöspinell(Fe_2TiO_4), "α" vil være en fastløsning mellom hematitt og ilmenitt, "R" er rutil, "W" vil være wustitt($Fe_{1-x}O$). På diagrammet er det merket tre større tre-faseområder og sirklene representerer faseovergangen registrert i Figur 2.1. Forsøk gjort av Borowiec og Rosenqvist[14] viser at det er flere tre-faseområde. En bestående av "α + pseudobrokitt + R" som ligger mellom ilmenitt og ferri-pseudobrokitt(Fe_2TiO_5) og flere mellom jern og lavere titanoksider. Et av fasediagrammene de kom frem til er vist i Figur 2.3.



Figur 2.3: Fasediagram av Fe-Fe₂O₃-TiO₂-systemet ved 950°C[14]

Når ilmenitt blir oksidert eller redusert vil fraksjon titan og jern forbli konstant. Dette gjør at

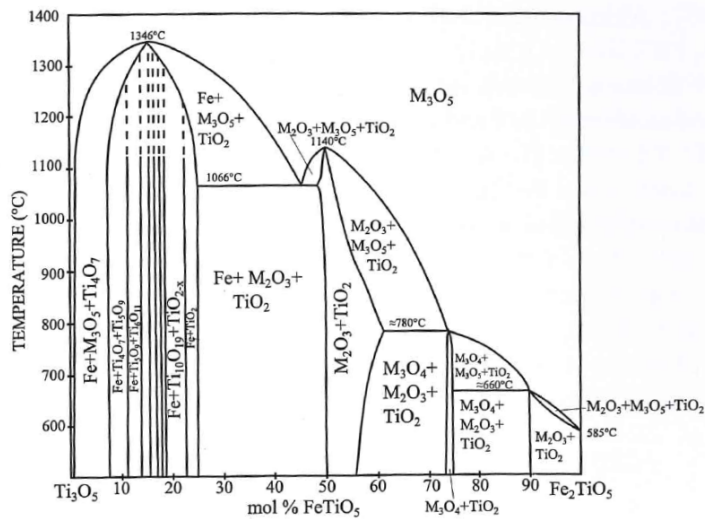
man kan tegne inn mulige reduksjonsforløp i fasediagrammet. Figur 2.4 er et fasediagram for Fe-Ti-O-systemet ved 900°C. Hver av de stiplede linjene i diagrammet kan bli sett på som ulike reduksjonsforløp med ulike sammensetninger. Ved å variere molfraksjon titan i prøven kan man kartlegge hvordan reduksjonen blir påvirket av endringer i sammensetning. Sammensetningen for prøve 7 vil ha en titanfraksjon på 0,5, noe som vil være tilfellet for støkiometrisk ilmenitt.



Figur 2.4: Fasediagram av Fe-Ti-O-systemet ved 900°C med partialtrykket til oksygen og reduksjonsforløp[20]

2.1.2 M_3O_5

Fasene ferri- og ferro-pseudobrokkitt (Fe_2TiO_5 - $FeTi_2O_5$) kan bli dannet under oksidering av ilmenitt og ut fra fasediagrammet (se Figur 2.5) kommer det frem at forbindelsene har en stor fastløslighet, ved større jernfraksjon og høye temperaturer, i form av en M_3O_5 -fase. Fasediagrammet ser på fasene dannet mellom Ti_3O_5 og Fe_2TiO_5 . Ferro-pseudobrokkitt vil være en mellomfase i diagrammet[21].

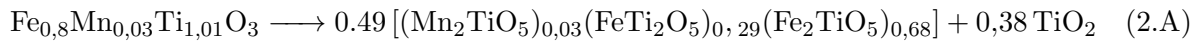


Figur 2.5: Fasediagram av $Ti_3O_5 - Fe_2TiO_5$ systemet, gjenntegnet av Lobo[15], basert på funnene til Rosenqvist[21] og Merritt[22]

Forsøk gjort av Jones[12] viser til en stabilisering av M_3O_5 -fasen mot slutten av reduksjonsprosessen for temperaturer rundt 1000°C. Han begrunner dette ved å se på endringen i avstanden mellom atomlagene over reduksjonsforløpet. Denne stabiliseringen kan komme fra integreringen av metallioner i gitterstrukturen og noen av disse metallionene kan være Mg^{2+} eller Mn^{2+} . En av grunnene til at denne stabiliseringen skjer senere i reduksjonsprosessen, er fordi det er

kun da fremmedatomenes konsentrasjon har blitt stor nok for å danne M_3O_5 -fasen. Ved høyere temperaturer ble overgangen mot den titanrike siden av M_3O_5 merket raskere.

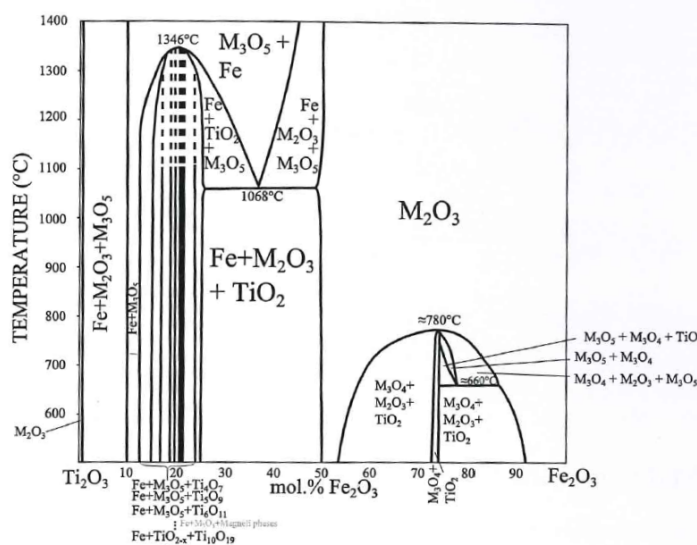
Forsøk gjort av Grey og Reid[23] forklarer at Mn^{2+} og Mn^{3+} har høy fastløslighet i M_3O_5 -fasen. Denne fasen blir dannet under oksidering og kan forbli som et stabilt sluttprodukt etter reduksjonen er fullført, på grunn av fremmedatomer og titandioksid reduksjon. Ved lave mengder forurensninger av mangan kan et oksideringsforløp se ut som Reaksjon 2.A. Her vil mangan være løst opp i M_3O_5 -fasen. I Reaksjon 2.B er det vist et mulig reduksjonsforløp hvis mangan er et fremmedatom i ilmenitt.



Hvor MO_{2-x} vil være redusert rutil, som inneholder mindre mengder divalent jern og mangan. M_3O_5 vil være en fastløsning av fasene $(FeTi_2O_5)_x(MnTi_2O_5)_y(Ti_3O_5)_{1-x-y}$ [23]. Ved økende temperaturer vil man trenge mindre konsentrasjoner forurensninger av mangan for å stabilisere M_3O_5 fasen. Stabiliseringen vil også skje raskere på grunn av den økte diffusjonshastigheten[12].

2.1.3 M_2O_3

Ilmenitt er en del av M_2O_3 systemet. Rosenqvist[21] benyttet en blanding mellom forbindelsene $Ti_2O_3 - Fe_2O_3$ for å beskrive de ulike fasene i systemet (se Figur 2.6). Det vil være en total fastløslighet mellom Ti_2O_3 og Fe_2O_3 over 50 mol% Fe_2O_3 og 780°C. Under denne temperaturen vil en rekke to- og tre-faseområder være stabile. Disse områdene består av ulvöspinel-fase (M_3O_4), pseudobrokitt-fase (M_3O_5) og M_2O_3 -fase. Fastløslighet til forurensninger i M_2O_3 -fasen er det vanskelig å finne teori på. Ut ifra forsøk gjort av Lobo[15] kommer det frem at ved større konverteringsgrader vil M_3O_5 -fasen være en mer stabil form og M_2O_3 -fasen vil forsvinne. En stabilisering av denne fasen er heller ikke nevnt av Jones[12], men forsøk gjort av Michaud og Pidgeon[24] viser at rutil kan bli redusert ned til Ti_2O_3 . Hvis reduksjonen av ilmenitt hadde fått kjørt lenge nok kunne vi sett denne fasen stabilisere. Hvilken innvirkning jern innhold og forurensninger hadde hatt på stabiliseringen av denne fasen er usikkert.

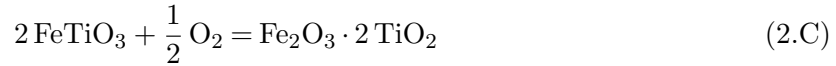


Figur 2.6: Fasediagram av $Ti_2O_3 - Fe_2O_3$ systemet, hentet fra Rosenqvist[21], gjenntegnet av Lobo[15]

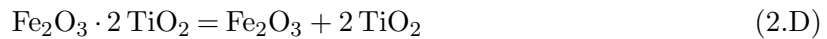
2.2 For-oksidering av ilmenitt

Oksidering av ilmenitt er svært temperatur og komposisjons avhengig[12]. Hvilke sluttprodukter som er stabile ved hvilke temperaturer er mye omdiskutert. En oppsummering av de ulike funnene er gitt av Vijay og kollegaer[25].

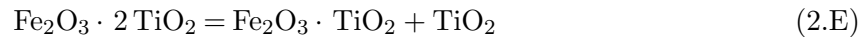
Zhang og kollegaer[26] beskrev oksideringen av ilmenitt mellom 600-800°C (se Reaksjon 2.C).



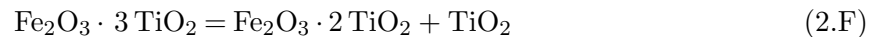
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ fasen kan brytes ned til hematitt og rutil ved temperaturer mellom 600-1000°C, som vist i Reaksjon 2.D



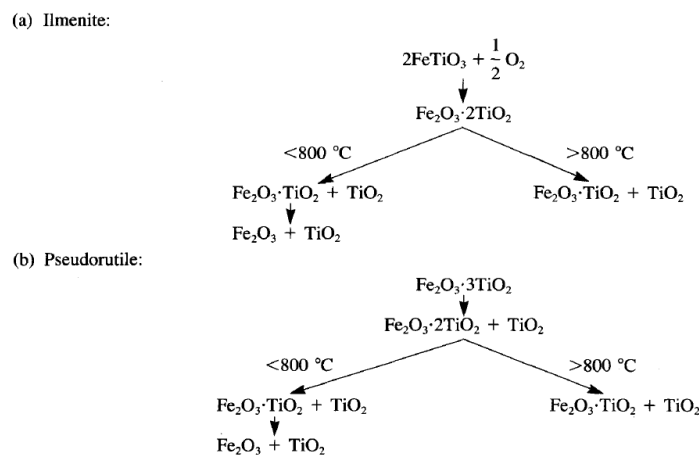
I følge Gupta og kollegaer[27] vil $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ fasen først dekomponere til en ferri-pseudobrokitt-fase ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$) og rutil (se Reaksjon 2.E) for så å bryte ned til hematitt og rutil som sluttprodukt.



Ofte vil det være pseudorutil ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) tilstedet i naturlig ilmenitt[12]. Under oppvarming vil dette først bli brutt ned til en metastabil fase av $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 + \text{TiO}_2$ (se Reaksjon 2.F).



Før det dekomponerer videre gjennom Reaksjonen 2.D og 2.E og videre ned til hematitt og rutil. Forsøk gjort av Gupta og kollegaer[27], hvor ilmenitt ble oksidert ved 1000°C, ble sluttproduktet ferri-pseudobrokitt og rutil. Det samme gjelder for dekomponeringen av pseudorutil (se Reaksjon 2.E). De kom frem til følgende oversikt for oksidering over og under 800°C (se Figur 2.7).



Figur 2.7: Oksideringen av ilmenitt og pseudorutil over og under 800°C[27]

Forsøk gjort av Vijay og kollegaer[25] påpeker at for-oksidering vil hjelpe for-reduksjonen på følgende måter: Reaksjonen kan bli gjennomført ved høyere temperaturer uten at sintring oppstår. Sintring er noe som kan forhindre gassdiffusjonen og derfor senke reaksjonsraten. Temperatur

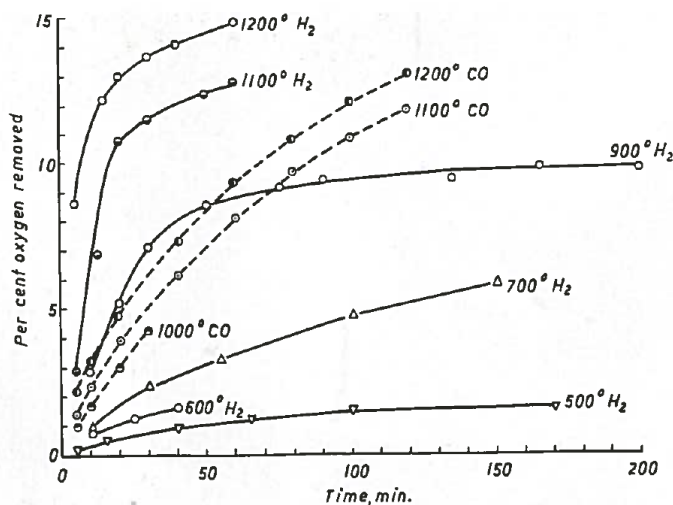
økningen vil føre til en større reduksjonsrate. På grunn av nedbrytingen av α -krystalinsk ilmenitt til en polykristalinsk struktur av pseudobrokitt, hvor rutil er dispergert i strukturen[18], vil det bli en gunstigere fordeling av grunnstoffene. Dette fører til en økning i den totale metalliseringsgraden man kan nå samt reduksjonshastighet[25][28]. Den positive effekten for-oksidering har er ikke lenger tilstedet hvis reduksjonstemperaturen blir for høy. Forsøk gjort av Zhang og kollegaer[26] ved 1200°C viser til at det er veldig liten forskjell mellom oksidert og naturlig ilmenitt sine reaksjonsrater. Dette forklarer de med at reaksjonen er kontrollert av diffusjonen gjennom gassdiffusjonssjiktet i stedet for den kjemiske reaksjonen. Diffusjonen vil påvirkes i mindre grad av temperaturøkninger enn kjemiske reaksjoner.

2.3 Reduksjonsparametere

For å forstå hvordan ulike parametere påvirker reduksjonen og på hvilke måter, har det blitt dannet en oversikt over tidligere gjennomført forskning. Noen eksakte konklusjoner kan ikke bli dratt ut fra dette, men det kan gi oss en pekepinne i hvilken retning reaksjonen har en tendens til å gå.

2.3.1 Temperatur

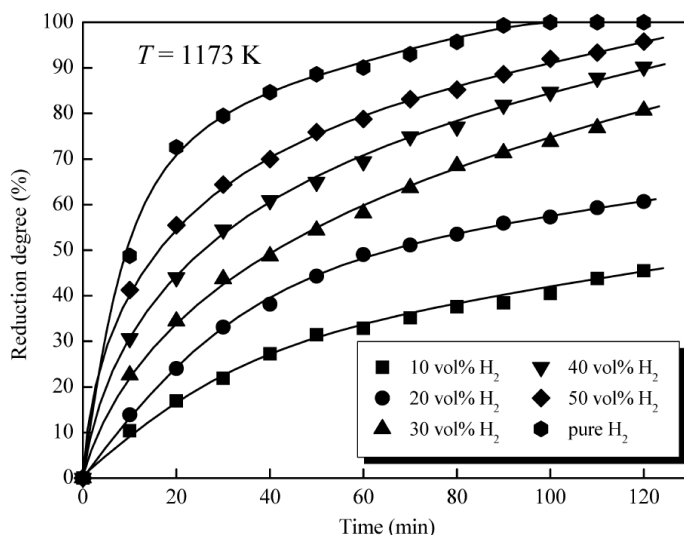
Forsøk gjort av Östberg på Otanmäki-ilmenitt[13] ved ulike temperaturer er vist i Figur 2.8. Ved høyere temperaturer vil mer oksygen bli fjernet enn det som er knyttet til jern. Rutil kan bli redusert til lavere titanoksider. Ved lavere temperaturer vil reduksjonen av rutil starte senere i forsøket og bli mindre redusert. En bieffekt av å senke temperaturen er at tiden det tar for å nå fulstendig konvertering vil øke og reaksjonsraten vil falle.[17].



Figur 2.8: Reduksjon av Otanmäki ilmenitt konsentrat ved bruk av hydrogen og karbonmonoksid ved ulike temperaturer[13]

2.3.2 Hydrogen-prosent

Forsøk gjort av Wang og kollegaer viser samme temperaturavhengighet[29]. De ser også på reaksjonens avhengighet til hydrogengass, ved å variere volumprosenten til hydrogen i en argon/hydrogenblanding fra 10-50% og ren hydrogen. I Figur 2.9 vises resultatene for varierende volumprosent hydrogen ved 900°C . Fra figuren kommer det frem at ved økende volumprosent hydrogen vil man se en økning i reaksjonsrate og reduksjonsgrad[29]. Den største forskjellen merkes mellom 0-50%, mens mellom 50-100% vil ikke reaksjonsraten øke like mye.

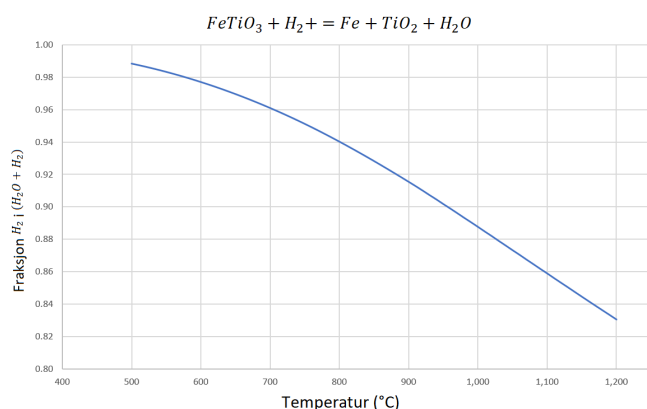


Figur 2.9: Reduksjon av ilmenitt konsentrat ved 900°C med varierende mengder H_2 [29]

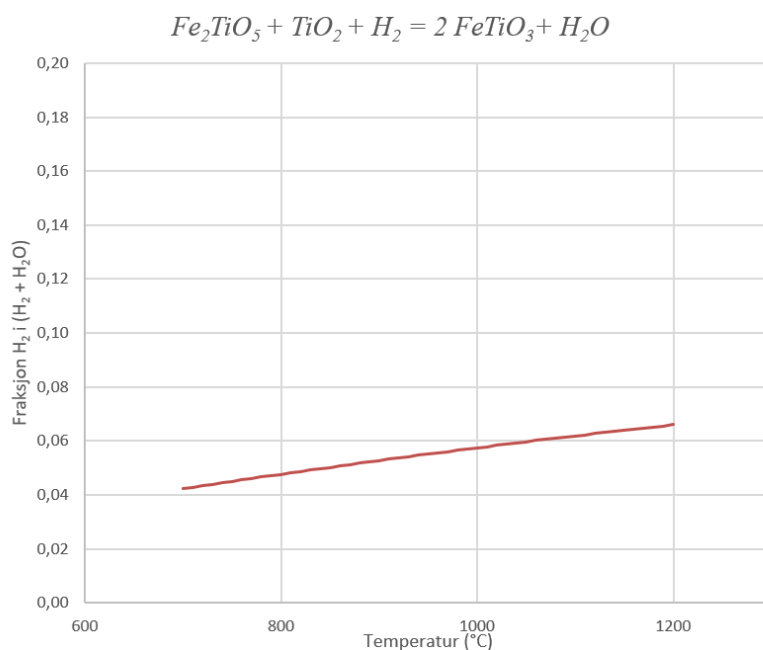
Lu og kollegaer[17] gjennomførte lignende studie hvor de benyttet Panzhihua ilmenitt. De kom frem til at ved høyere temperaturer ville reaksjonsraten og reduksjonsgraden øke. Det samme var gyldig for økende fraksjon hydrogengass i innløp.

2.3.3 Reaktant/produkt forhold

For å finne likevekts komposisjonen for gassfasen ble det benyttet HSC Chemistry Software 9. Fraksjon H_2 ble plottet mot temperatur (se Figur 2.10). Ved høyere temperaturer vil reaksjonen være mindre følsom for vanndamp. Drivkraften generert av gassfasen trenger altså ikke være like stor. Reduksjonen av pseudobrokitt har en mye lavere følsomhet for vanndamp enn reduksjonen for ilmenitt, noe som gjør at den blir påvirket i mindre grad av produktgass i innløp (se Figur 2.11).



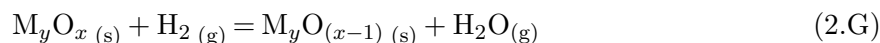
Figur 2.10: Likevekts komposisjonen til gassfasen (H_2 , H_2O) for reduksjon av ilmenitt, data hentet fra HSC chemistry 9



Figur 2.11: Likevekts komposisjonen til gassfasen (H_2 , H_2O) for reduksjon av pseudobrokitt, data hentet fra HSC chemistry 7 og Lobo[15]

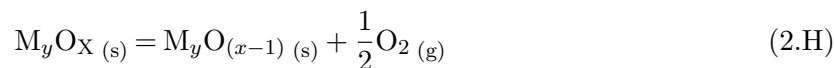
Partialtrykk til oksygen

Reduksjonen av metalloksider (M_yO_x) ved hydrogengass (H_2), hvor produktene vil være (M_yO_{x-1}) og (H_2O) er vist i Reaksjon 2.G. Det vil også være hensiktsmessig å sette opp likevektskonstanten for reaksjonen. Det blir antatt at de solide stoffene vil ha en aktivitet tilnærmet 1. Dette innebærer at det er kun gassfasene som spiller inn på konstanten. For Reaksjon 2.G vil likevektskonstanten bli som vist i Formel 2.1.



$$k_1 = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (2.1)$$

Reaksjon 2.G kan bli delt inn i to halve reaksjoner (se Reaksjon 2.H og 2.I). Dette gir oss en oversikt over oksygentransporten mellom den fastefasen og gassfasen[30]. Når reaksjonen er delt inn slik blir også likevektskonstanten anderledes. Her vil det samme gjelde som tidligere, at de fastefasene har en aktivitet tilnærmet 1 og derfor påvirke konstanten i svært liten grad. Likevektskonstanten for Reaksjon 2.H er representert i Formel 2.2



$$k_2 = (p_{O_2})^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Her vil $p_{O_2(s)}$ være partialtrykket til oksygen dannet av den fastefasen og $p_{O_2(g)}$ være partialtrykket til oksygen dannet av gassfasen. Forskjellen mellom disse vil være drivkraften for reaksjonen. Hvis $p_{O_2(s)} > p_{O_2(g)}$ vil metalloksidet bli redusert, mens hvis det motsatte er sant, $p_{O_2(s)} < p_{O_2(g)}$, vil metalloksidet bli oksidert.

Ved å ta utgangspunkt i reduksjonen av ilmenitt (se Reaksjon 2.U) kan denne deles opp i følgende to reaksjoner.



I dette tre-komponentsystemet, ved en gitt temperatur, vil tre-faseområder ha et bestemt partialtrykk av oksygen, mens to-faseområder vil p_{O_2} og komposisjonen kunne variere slik som beskrevet av Gibbs-faseregulering. Partialtrykkene for tre-faseområder i Fe-Ti-O systemet er vist i Figur 2.4 og 2.3.

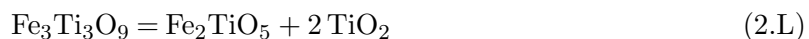
Forsøk gjort av Muan[31] på faselikevekter i oksidsystemer hvor det skjer endring i oksidasjonstilstand viser hvordan partialtrykket til oksygen kan bli endret indirekte ved å bruke gassblandinger av H_2/H_2O , for så å regne ut partialtrykket til oksygen fra kjente data. Denne teknikken blir brukt for $p_{O_2} < 10^{-3}$ atm.

2.4 Sentrale reaksjoner i reduksjonsforløpet

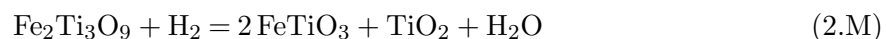
Reduksjon av for-okidert ilmenitt kan deles inn i tre reaksjonsflater. Hvor startproduktet kan bestå av en fastløsning i M_3O_5 -systemet i form av ferri- og ferro-pseudobrokitt[26], rutil og pseudorutil. Dette blir redusert ned til ilmenitt, som videre reduseres ned til rutil og metallisk jern. Når disse trinnene er fullført og reaksjonen ikke blir stoppet blir rutil redusert til lavere titanoksider[12][18]. Dette kan også skje tidligere i reduksjonsprosessen. I reaksjonene beskrevet nedenfor kan H_2 og H_2O bli byttet ut med CO og CO_2 ettersom hvilket reduksjonsmiddel som blir brukt.

2.4.1 For-oksidert ilmenitt (Trinn 1)

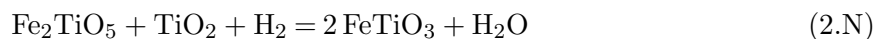
Det første trinnet i ilmenitt reduksjonen er overgangen fra trivalent- til divalent-jern ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$). Her vil det største sluttproduktet være ilmenitt. Under oppvarmingsprosessen vil pseudorutil bli brutt ned til ferri-pseudobrokitt og rutil (se Reaksjon 2.L)[12].



Hvis pseudorutil fremdeles er tilstedet når reduksjonsgassen blir introdusert vil det reduseres direkte til ilmenitt (se Reaksjon 2.M)[12].



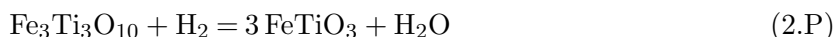
Dannelsen av ilmenitt gjennom reduksjonen og rekombinering av ferri-pseudobrokitt og rutil er vist i Reaksjon 2.N[12]



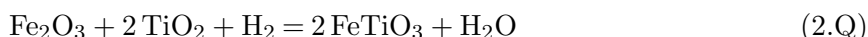
Hvis ferro-pseudobrokitt er blitt dannet under oksidering vil dette bli brutt ned til ilmenitt og rutil (se Reaksjon 2.O).



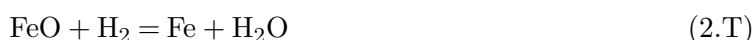
Det kan også bli dannet en fastløslighet mellom ferri- og ferro-pseudobrokitt ($\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{10}$) som kan bli redusert til ilmenitt (se Reaksjon 2.P)[12].



Hvis det er overflødig hematitt og rutil tilstedet kan disse kombineres gjennom Reaksjon 2.Q for å danne ilmenitt.

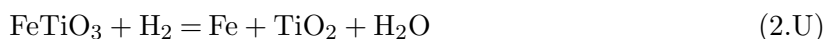


Hematitt kan også reduseres direkte til metallisk jern gjennom reaksjonsforløpet 2.R-2.T[32].



2.4.2 Ilmenitt(Trinn 2)

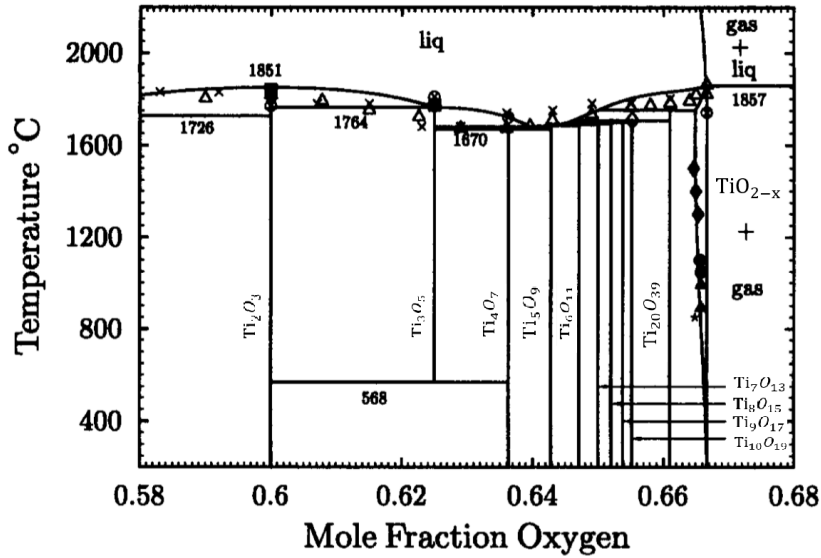
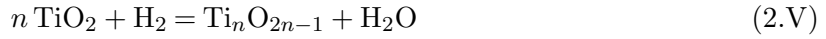
Neste reduksjonstrinn er divalent-jern til metallisk jern ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}_{(s)}$). Dette skjer når tidligere reaksjoner er fullført i form av ilmenitt til rutil og metallisk jern (se Reaksjon 2.U)[12].



2.4.3 Titandioksid (Trinn 3)

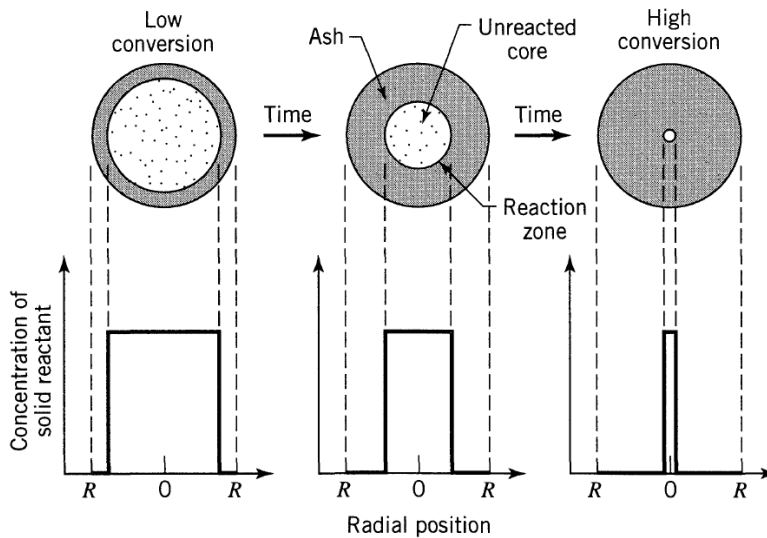
Etterhvert som reduksjonen beveger seg mot midten av pelleten vil rutil begynne å bli redusert til lavere titanoksider. Michaud og Pidgeon[24] viser til at sluttproduktet for TiO_2 reduksjon ved hydrogengass er antatt å være Ti_3O_5 for temperaturer opp til 1700°C , men nevner også at rutil kan bli redusert helt ned til Ti_2O_3 . Ut fra fasediagrammet tegnet av Waldner og Eriksson[33] (se Figur 2.12) kommer det frem at ikke-støkiometrisk (Oksygenmanglende) rutil ($\text{TiO}_{(2-x)}$) går gjennom en rekke Magnèli-faser($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$) før det kommer til sluttproduktet for reduksjonen. For reduksjonen av ilmenitt vil antagelig en av Magnèli-fasene være det stabile sluttproduktet innen for en gitt tidsramme. Hvilke Magnèli-fasener som finnes er noe omdiskutert, men ($4 \leq n \leq 10$) er dokumentert og det antas at større verdier eksisterer[33].

Reaksjonsforløpet for redusert rutil er beskrevet i Reaksjon 2.V, hvor sluttproduktet er gitt som en ($\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$)-fase.



Figur 2.12: Fasediagram av TiO_2 - Ti_2O_3 -systemet[33]

2.5 Krympende kjernemodellen

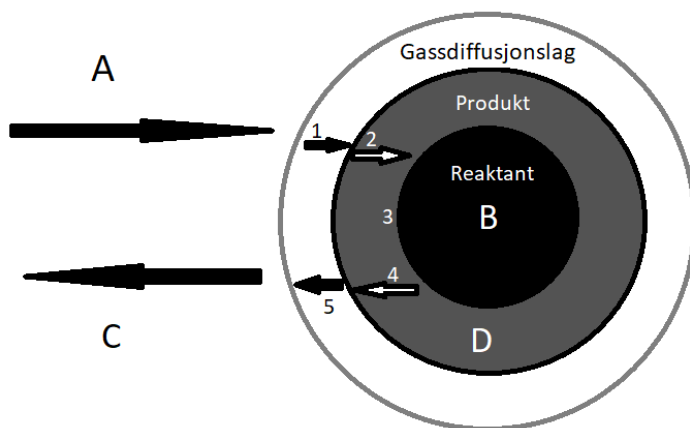


Figur 2.13: Krympende kjernemodellen illustrert av Octave Levenspiel[34]

Krympende kjernemodellen eller Shrinking Core Model (SCM) kan bli brukt for å beskrive reaksjonsratene ved gass-fastfase reaksjoner. Reaksjonen starter først på pelletens overflate før reaksjonsoverflaten forflytter seg innover mot kjernen (se Figur 2.13). Reaksjonen vil etterlate seg et produktlag, i figuren blir dette referert til som "aske". For at modellen skal kunne bli brukt gjør man følgende antagelser. Reaksjonsflaten er skarp og kan ikke foregå gjennom helle pelleten, som oftest vil reaksjonen skje over en gradient. Reaksjonsflaten beholder samme form, som pelletens opprinnelige form, etterhvert som den beveger seg mot kjernen. Det er ingen

temperaturgradient gjennom partikkelen, noe som kan være tilfellet for svært raske reaksjoner. Totaltrykket er konstant gjennom hele pelleten. Gassoppbygningen i pelletens porer kan neglisjeres. Det er ingen homogene reaksjoner som foregår. Reaksjonene som skjer er reversible. Produktet som blir dannet tillater diffusjon.

I boken Chemical Reaction Engineering skrevet av Levenspiel[34] blir det brukt 5 suksessive steg for å beskrive reaksjonens fremgang og motstandene som blir generert. Ved å se på Reaksjon 2.W kan de ulike stegene bli representert grafisk slik som gjort i Figur 2.14.



Figur 2.14: Illustrasjon av de ulike stegene i krympende kjernemodellen

1. Diffusjon av reaktant-A gjennom gassdiffusjonssjiktet til pelletoverflaten.
2. Diffusjon av A gjennom produktlaget, "asken", til den ureagerte kjernen.
3. Reaksjon av gass A med den faste B-fasen ved kjernens overflate
4. Diffusjon av gassprodukt C gjennom produktlaget til pelletoverflaten.
5. Diffusjon av gassprodukt gjennom gassdiffusjonssjiktet til bulk-gass.

Rosenqvist[35] påstår at steg 1 og 5 henger sammen og steg 2 og 4 henger sammen. Det vil være vanskelig å skille mellom disse ut fra eksperimentelle resultater. Derfor er det hensiktsmessig å kun sette opp formler for de første tre steg beskrevet av Levenspiel[34].

Hvis steg 1 eller 5 er det hastighetsbestemmende trinnet eller Rate Determining Step(RDS) vil gassreaktanten ved pelletoverflaten være lik 0 og konsentrasjonsdrivkraften ($C_{Bulk} - C_{Overflate}$) bli C_{Bulk} og forbli konstant under hele reaksjonen. Den totale tiden(t_{tot}) reaksjonen tar blir beskrevet som:

$$t_{tot} = \frac{\rho_B R_0}{3bk_g C_{bulk}} \quad (2.3)$$

Hvor " R_0 " er original radius, " ρ_B " er tettheten til den solide reaktanten, " k_g " er masseoverføringskoeffisienten mellom fluid og partikkel og " b " er den støkiometriske koeffisienten til reaktant B.

Hvis steg 2 eller 4 er hastighetsbestemmende vil reaksjonsraten endres etterhvert som kjernen

krymper og derfor ikke være lineær. I dette tilfellet vil tiden for fullstendig konvertering bli skrevet slik:

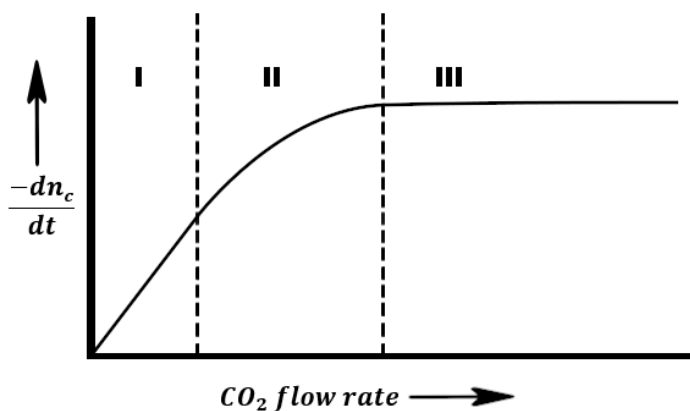
$$t_{tot} = \frac{\rho_B R_0^2}{6bD_e C_{bulk}} \quad (2.4)$$

" D_e " vil være den effektive diffusjonskoeffisienten til reaktant A i produktlaget. Hvis den kjemiske reaksjonen, steg 3, er hastighetsbestemmende vil reaksjonsraten være proporsjonal med den tilgjengelige overflaten av kjernen. Tiden før reaksjonen er fullført kan bli skrevet på følgende måte:

$$t_{tot} = \frac{\rho_B R_0}{bk'' C_{bulk}} \quad (2.5)$$

" k'' " vil være hastighetskonstanten til reaksjonen. I de fleste tilfeller vil det hastighetsbestemmende trinnet endres etter hvert som reaksjonen pågår[35]. Et eksempel kan være for en pellet med konstant størrelse. Motsanden generert av diffusjon gjennom gasssjiktet forblir den samme. Reaksjonshastigheten til den kjemiske reaksjonen vil avta etter hvert som overflaten til kjernen krymper. Mostanden laget av diffusjon gjennom produktlaget vil ikke eksistere i starten av reaksjonen, men gradvis bli større parallelt med et økende produktlag.

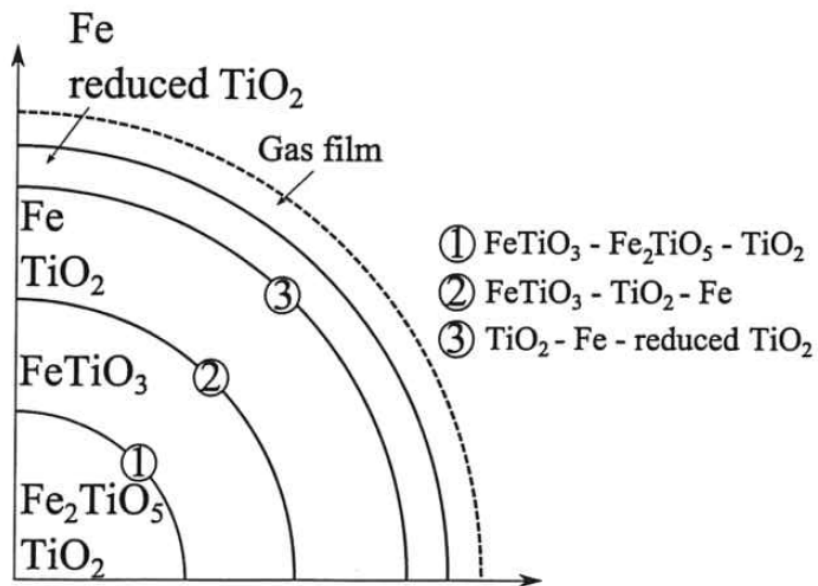
Ved å se på reaksjonen mellom karbondioksid og fast karbon (se Reaksjon 2.X) er det mulig å beskrive reaksjonsratens avhengighet av volumstrømmen som beveger seg over karbonens overflate (se Figur 2.15).



Figur 2.15: Reaksjonsrate plottet mot volumstrøm av karbondioksid, delt i tre deler, gjenntegnet av Rosenqvist[35]

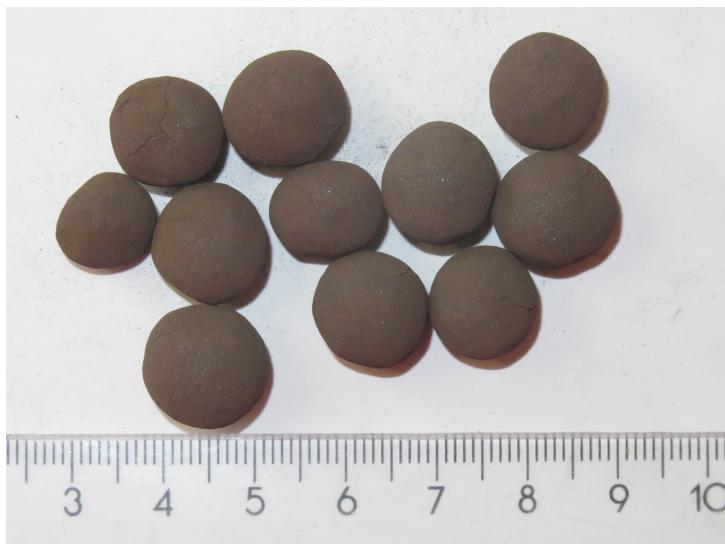
Ved lave volumstrømmer og bestemte temperaturer vil tilgangen av CO_2 i bulk-gass være hastighetsbestemmende, Del I. Ved å øke volumstrømmen vil diffusjon ta over som tregeste steg og bli hastighetsbestemmende, mens den kjemiske reaksjonen vil holde likevekt, Del II. For Del III har volumstrømmen blitt økt ytterligere. Diffusjonsraten blir nå stor nok for at den kjemiske reaksjonen ikke greier å beholde likevekt og reaksjonen er nå det tregeste trinnet. De ulike hastighetskonstantene, for hver av trinnene vil ha ulik temperatur avhengighet. Hastighetskonstanten til den kjemiske reaksjonen vil øke raskere med temperaturen enn masseoverføringskoeffisienten. Ved høyere temperaturer vil derfor diffusjonen være hastighetsbestemmende for gitte volumstrømmer.

Modellen til Levenspiel kan bli benyttet for å beskrive reduksjonen av ilmenitt, fordi reduksjonen gjennom en pellet skjer "topochemically". Reaksjonsforløpet skjer gjennom flere trinn som beskrevet tidligere. I Figur 2.16 hentet fra Lobo[15], er det tre reaksjonsoverflater, hvor Trinn 1 er overgangen mellom pseudobrokitt og ilmenitt, Trinn 2 er overgangen mellom ilmenitt og jern + titandioksid, Trinn 3 er titandioksid reduksjon.



Figur 2.16: Oversikt over krympende kjernemodellen tilpasset reduksjonen av ilmenitt, hentet fra Lobo[15]

3 Metode



Figur 3.1: For-oksideret ilmenitt

Det ble brukt sandilmenitt for forsøkene beskrevet nedenfor. Startproduktet hadde en diameter mellom 10-15 mm (se Figur 3.1). Pelletene var for-oksideret i 8 minutter ved 950°C og for å få en oversikt over forurensninger og mengden jern ble det gjennomført en kjemisk analyse ved TTI-laben (se Tabell 3.1). Den kjemiske analysen gjorde det mulig å regne ut mol titan og jern som kunne bli brukt for å regne ut titanfraksjonen (N_{Ti}) i prøvene. Ved å benytte Formel 3.1 ble titanfraksjonen regnet ut til å være 0,53, noe som vil være tillnærmet støkiometrisk ilmenitt og 1:1 jern:titan forholdet brukt i massebalansen. Pelletene ble veid opp både før og etter forsøkene. Vekten før skulle være opp til 200 g. Navn på forsøk samt start- og sluttvekt finnes i Tabell 3.2.

Tabell 3.1: Kjemisk analyse gjennomført ved TTI-laben

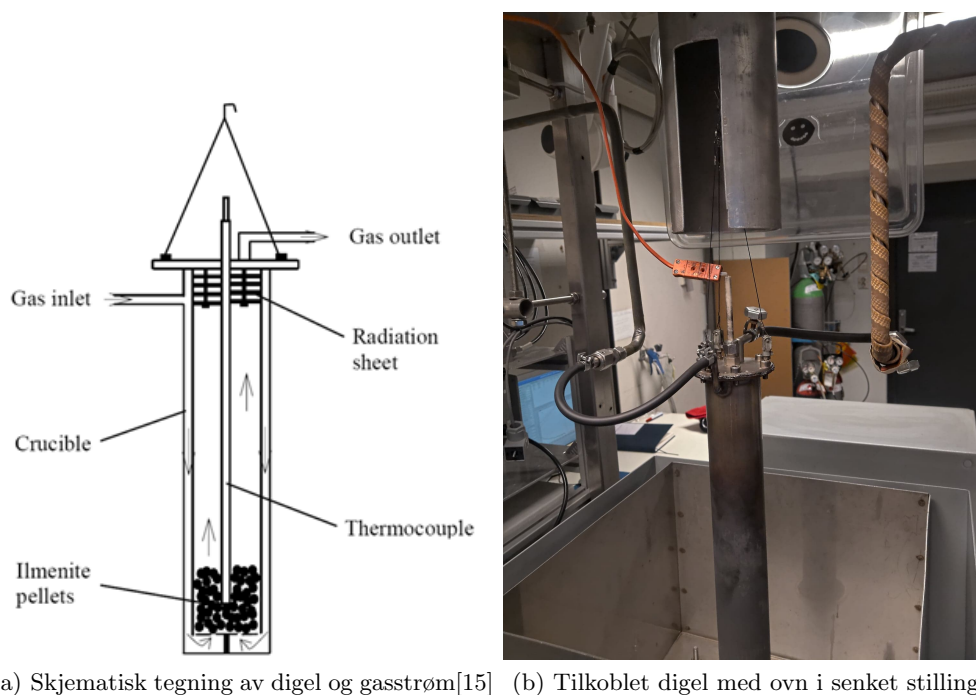
	XRF												Våtkjemisk	
	Al_2O_3	CaO	Cr_2O_3	$Fe(tot)$	MgO	MnO	P_2O_5	SiO_2	TiO_2	V_2O_5	ZrO_2	Nb	FeO	Fe_2O_3
wt%	0,58	0,03	0,10	31,27	0,4	1,48	0,028	0,49	50,9	0,29	0,043	0,07	0,91	43,7

$$N_{Ti} = \frac{n_{Ti}}{n_{Ti} + n_{Fe}} \quad (3.1)$$

Tabell 3.2: Oversikt av navn, startvekt og sluttvekt

Navn	Startvekt (g)	Sluttvekt (g)
Test 1	199,8	173,3
Test 2	195,4	181,6

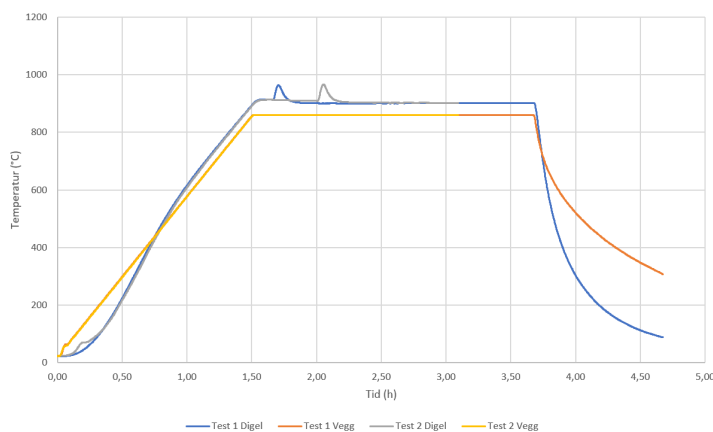
3.1 Ovn



Figur 3.2: Vertikal retortovn med TGA muligheter

Det ble brukt en Entech VTF 80/15 for termogravimetrisk analyse. Ovnens maks temperatur på 1200°C og 1100°C over lengre perioder, med en oppvarmingskapasitet på 600°C per time. Av-gass analysen var ikke tilgjengelig under forsøksperioden. Maks vekten til prøven kunne være 800 g. Digelen hengt i en massebalanse med en nøyaktighet på 0,001 g. Volumstrømmen inn i digelen kunne være på max $10 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ med et unntak for vanddamp. Fordamperen hadde en maks kapasitet på $100 \frac{\text{g}}{\text{hr}}$ eller $2,265 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ ved 1 bar og 100°C . Volumstrøm-målerne hadde spesifikasjoner for en volumstrøm mellom $0,21 - 10 \frac{\text{l}}{\text{min}}$, men ble mer unøyaktig ved lavere hastigheter[36]. Atmosfærene for innløp kunne være CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , Ar , N_2 , O_2 eller H_2O .

Temperatur



Figur 3.3: Temperatur endringer under forsøket

Figur 3.3 viser forskjellen mellom temperaturen inne i digelen og temperaturen i ovn veggen. Test 2 ble stoppet etter 70 minutter inn i reduksjonsperioden på grunn av utløst gassdetektor i laben, mens Test 1 foregikk i to timer. Ovnene brukte 1 time og 30 minutter for å nå set-point temperaturen på 860°C. Temperaturen i digelen ble liggende over denne med 40°C før reaksjonen startet. Gjennomsnittstemperaturene inne i digelen til Test 1 og 2 var henholdsvis 903,8 og 907,5°C.

Gassblanding

Under oppvarming av prøven ble det benyttet 1 $\frac{l}{min}$ argongass (Ar) for å unngå reaksjoner. Når set-point var nådd ble volumstrømmen satt opp til 8 $\frac{l}{min}$ i 15 minutter før hydrogen ble koblet inn med samme volumstrøm. For Test 2 ble det brukt 30 min Ar med 8 $\frac{l}{min}$ før hydrogen og vanddamp ble koblet til. De ulike volumstrømmene under reduksjonen besto av 7,6 $\frac{l}{min}$ H₂ og 0,4 $\frac{l}{min}$ H₂O, som tilsvarer henholdsvis 95 og 5%.

Konverteringsgrad

Massetapet (Δm), som ble notert under reduksjonen, antas å kun være oksygen. Den største andelen oksygen som blir frigitt er knyttet til jern. Konverteringsgraden (Z) kan regnes ut ved å benytte den kjemiske analysen gitt i Tabell 3.1. Oksygenmengden knyttet til trivalent og divalent jern ble regnet ut ved å benytte Formel 3.2 - 3.4.

$$m_{oxil}^O = m_{Fe^{2+}}^O + m_{Fe^{3+}}^O \quad (3.2)$$

$$m_{Fe^{2+}}^O = (wt\%FeO * m_{start}) * \frac{16}{16 + 55,85} \quad (3.3)$$

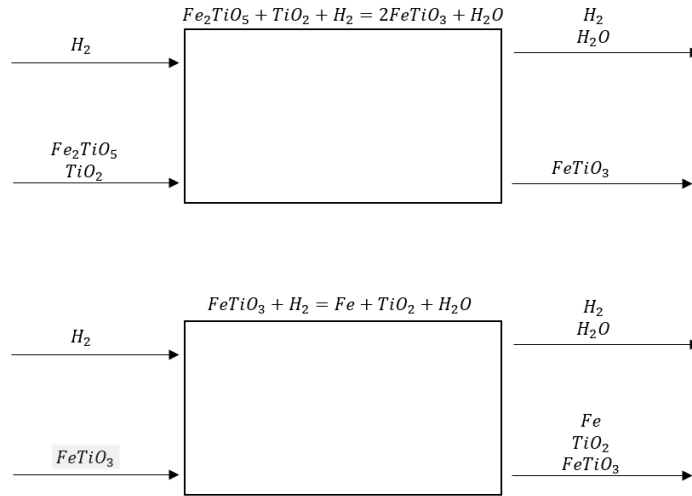
$$m_{Fe^{3+}}^O = (wt\%Fe_2O_3 * m_{start}) * \frac{3 * 16}{(3 * 16) + (2 * 55,85)} \quad (3.4)$$

Her vil " m_{oxil}^O " være den totale vekten av oksygenet knyttet til jernet, " $m_{Fe^{2+}}^O$ " og " $m_{Fe^{3+}}^O$ " vil være henholdsvis mengden knyttet til divalent og trivalent jern, " m_{start} " er massen notert før reduksjonen startet, vist i Tabell 3.2. Det totale massetapet ble regnet ut ved Formel 3.5. Konverteringsgraden ble regnet ut ved hjelp av Formel 3.6. Utregninger for Formelene 3.2-3.4 finnes i Vedlegg A

$$\Delta m = m_{start} - m_{slutt} \quad (3.5)$$

$$Z = \frac{\Delta m}{m_{oxil}^O} \quad (3.6)$$

3.2 Massebalansen



Figur 3.4: Flytskjema for den teoretiske massebalansen

Den teoretiske massebalansen ble delt inn i to reaksjoner. Den første er reduksjonen av pseudobrokitt. Mol pseudobrokitt ble regnet ut ved hjelp av den kjemiske analysen. Det ble antatt å være et 1:1 forhold mellom jern og titan, noe som førte til like mye titandioksid som pseudobrokitt. Formelene som ble brukt for å regne ut mengden ilmenitt produsert samt de andre molmengdene er vist i Formel 3.7-3.11. Massebalansen for denne reaksjonen tar ikke hensyn til forurensninger som er tilstedet i prøvene og baserer seg på en total konvertering av pseudobrokitt. Reaksjonsgraden(ξ) for dette oppsettet ble regnet ut ved hjelp av Formel 3.7, "n" er mengden mol av et stoff.

$$n_{Fe_2TiO_5} = n_{Fe_2TiO_5}^0 - \xi \quad (3.7)$$

$$n_{TiO_2} = n_{TiO_2}^0 - \xi \quad (3.8)$$

$$n_{FeTiO_3} = 2 * \xi \quad (3.9)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - \xi \quad (3.10)$$

$$n_{H_2O} = \xi \quad (3.11)$$

Den andre reaksjonen var satt opp til å være reduksjonen av ilmenitt til jern og titandioksid. Mengden ilmenitt som blir dannet under reduksjonen av pseudobrokitt er basert på svaret gitt i Formel 3.9 og ble til 1,08 mol. Ligningene brukt for å regne ut massestrømmene er vist i Formel 3.12-3.16.

$$n_{FeTiO_3} = n_{FeTiO_3}^0 - \xi \quad (3.12)$$

$$n_{Fe} = \xi \quad (3.13)$$

$$n_{TiO_2} = \xi \quad (3.14)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^0 - \xi \quad (3.15)$$

$$n_{H_2O} = \xi \quad (3.16)$$

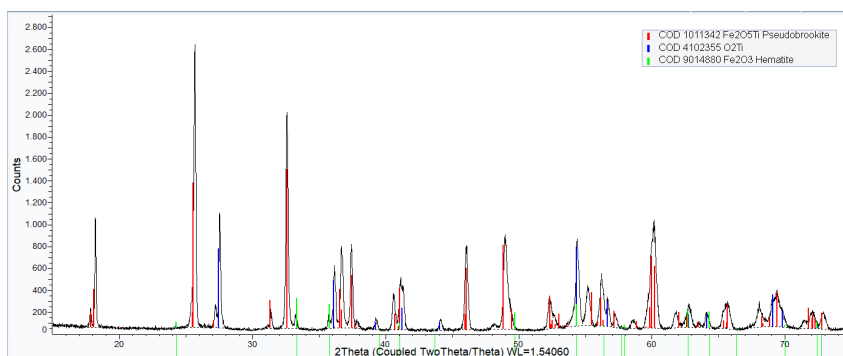
I disse formelene ble reaksjonsgraden bestemt ut fra mengden jern som ble konvertert, slik at reduksjonsforløpet kan bli knyttet opp mot metalliseringsgraden. Forurensninger og stabilisering av en M_3O_5 -fase ble ikke tatt med i betraktningen. Det samme gjaldt for titandioksid reduksjon.

Den eksperimentelle massebalansen ble satt opp ved hjelp av dataene notert ned under forsøket. Massetapet ble antatt å kun være oksygen og mol oksygen ble regnet ut. Det ble antatt at for hver mol oksygen som blir fjernet vil 1 mol jern bli dannet. Metallisering vil ikke skje under reduksjonen av pseudobrokkitt og dette ble tatt hensyn til ved å starte metalliseringen ved 33% konvertering. For den eksperimentelle massebalansen ble dette ved 0,54 mol, noe som også var tilfellet for den teoretiske ved fullstendig konvertering. Hydrogen forbruket ble regnet ut ved antagelsen at 1 mol vanddamp blir dannet for hver mol jern. De ulike metalliseringsgradene, konverteringen og H_2 forbruk er notert ned i Tabell 3.3, både for teoretiske og eksperimentelle verdier.

Tabell 3.3: Metallisering, H_2 forbruk og konvertering

Metallisering								
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
H_2 forbruk ilmenitt reduksjon								
Teoretisk	0,65	0,76	0,86	0,97	1,08	1,19	1,3	1,4
Test 1	0,653	0,765	0,881	0,990	1,102	1,213	1,325	1,438
Test 2	0,637	0,750	0,863					
Konvertering								
	0,39	0,46	0,53	0,59	0,66	0,73	0,8	0,86

3.3 XRD



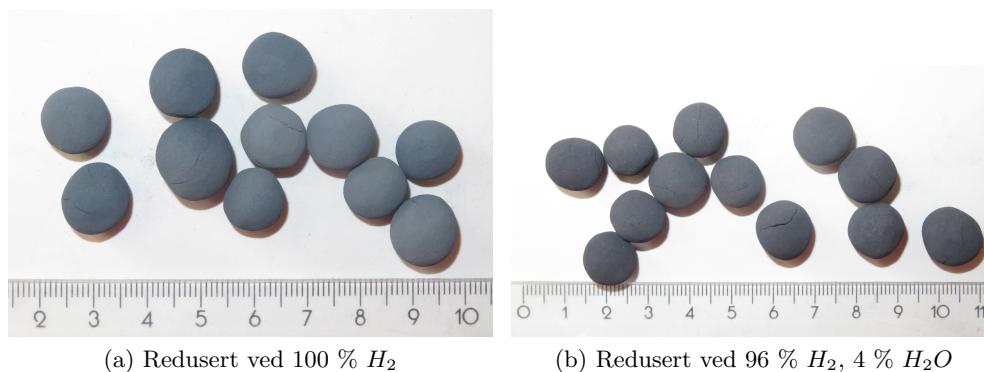
Figur 3.5: XRD-analyse for startprodukt

Prøvene for Test 1, 2 og startproduktet ble sendt inn til XRD analyse. Prøvene ble malt til pulver før det ble benyttet en Bruker D8 A25 DaVinci for å gjennomføre analysen. Området av

interesse ble bestemt til å være fra 15 til 75 grader, med et trinnstørrelse på 0,013 grader/trinn. For å analysere datane ble programmet EVA.DIFFRAC benyttet og *Fe*, *Ti* og *O* ble lagt inn som tilgjengelige materialer i prøven. Dette ble bestemt ut fra den kjemiske analysen (se Tabell 3.1). Databasen benyttet for analysen var COD-Januar-2020. XRD-analysen av startproduktet er presentert i Figur 3.5.

4 Resultat

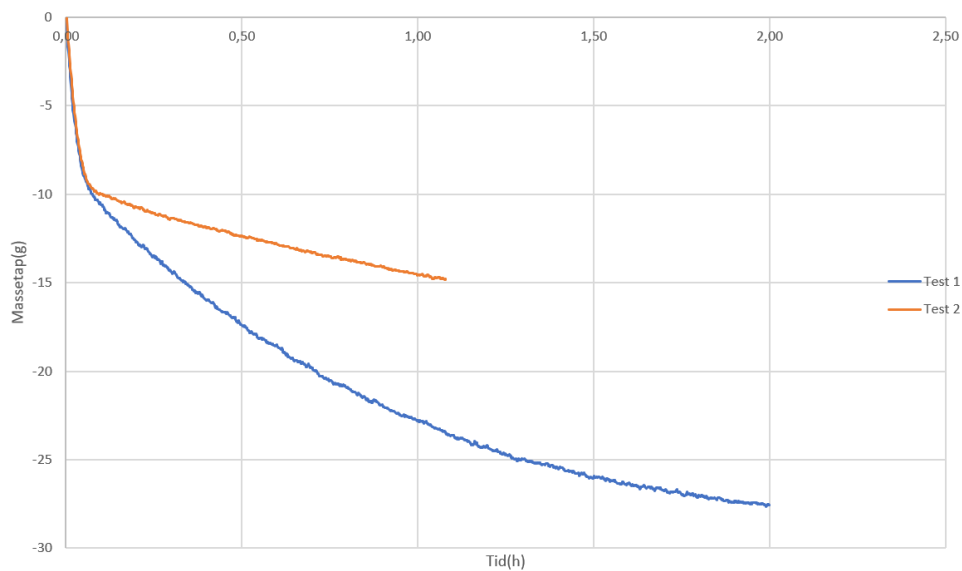
Pelletene vist i Figur 4.1 er sluttproduktet fra Test 1 og Test 2. Det var ingen betydelig størrelsesendring.



Figur 4.1: Sluttproduktet for forsøk

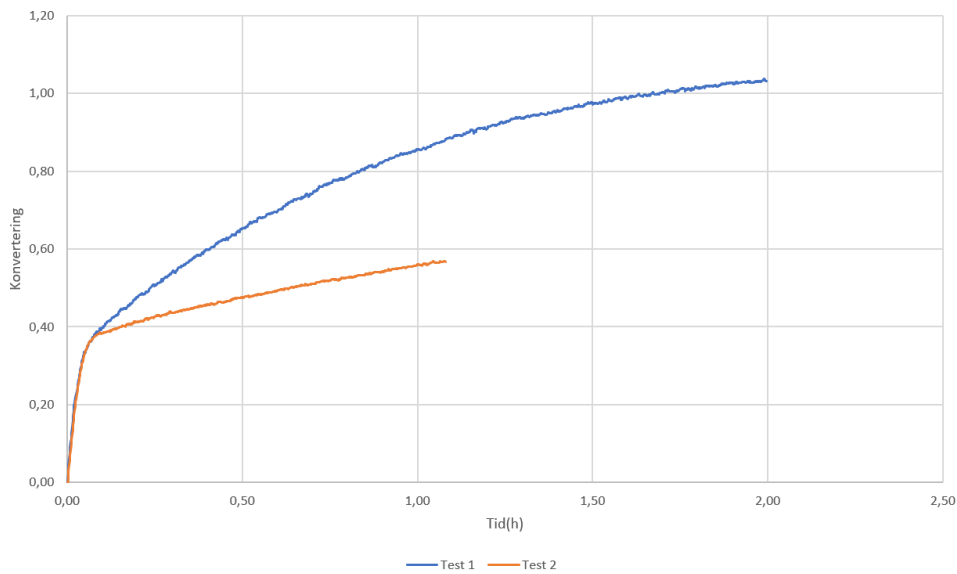
4.1 Konverteringsgrad

Figur 4.2 viser massetapet som datamaskinen noterte ned under forsøket. Volumstrømmen byttet til $8 \frac{l}{min}$ ved 1,5 timer for Test 1 og 2, mens reaksjonen i Test 2 startet 15 min senere enn i Test 1.



Figur 4.2: Massetapet for forsøket

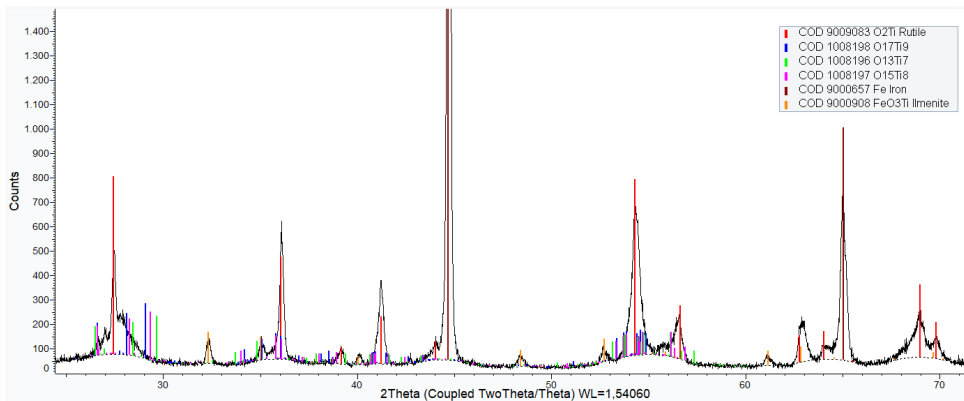
Ved å benytte den kjemiske analysen gitt i Tabell 3.1 sammen med Formelene 3.2 - 3.6 ble konverteringen plottet mot tid (se Figur 4.3). Reaksjonsraten til Test 2 er lavere og mer lineær for Trinn 2 i reduksjonsprosessen og Trinn 1 virker til å være uendret.



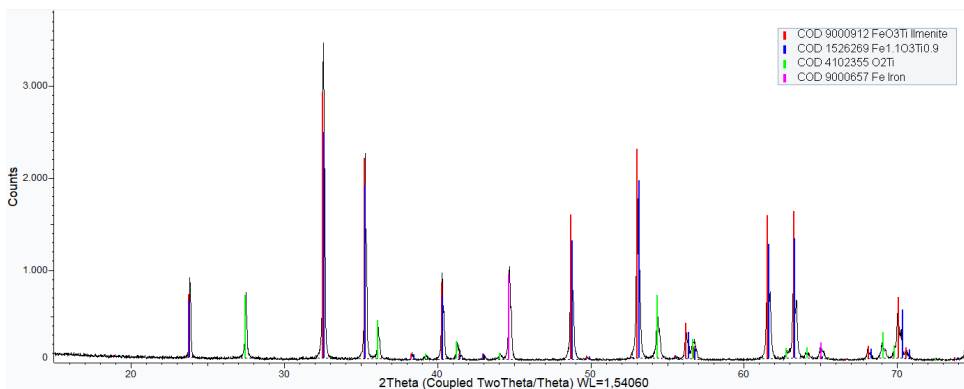
Figur 4.3: Endringen i konverteringsgrad(Z) over tid

4.2 XRD-analysen

Resultatene fra XRD-analysen er representert i Figur 4.4 og 4.5. For Test 1 vil jern være hovedproduktet. For Test 2 har ikke reaksjonen kommet like langt og det vil være ureagert ilmenitt i prøven.



Figur 4.4: XRD-analyse for Test 1 med 100% H_2



Figur 4.5: XRD-analyse for Test 2 med 95-5% H_2 - H_2O

5 Diskusjon

5.1 Reduksjon

Ved å dele konverteringskurven (se Figur 4.3) på lik måte som gjort i teorien. Reduksjonen vil bestå av tre trinn. Det første trinnet er reduksjonen av pseudobrokitt.

Reduksjonen av pseudobrokitt til ilmenitt vil fjerne 33% av vekten til prøven, i grafen kommer dette frem som en endring i stigningstall eller reaksjonsrate. For de eksperimentelle verdiene vil denne overgangen være rundt 36%. Etter dette punktet ser vi en tydelig endring i stigningstall og en nye reaksjon har tatt over. Ved å sammenligne konverteringskurven med endringer i temperatur (se Figur 3.3) ser vi en økning i temperatur til 963°C. Dette kan komme av hastigheten den første reaksjonen skjer på. Når den første reduksjonen er fullført vil temperaturen stabilisere seg. En av grunnene til forskjellen mellom den teoretiske og eksperimentelle verdien kan forklares ved hjelp av krympende kjernemodellen. Etterhvert som reaksjonen beveger seg innover i pelleten vil produktet dannet gjennom Reaksjon 2.N begynne å reagere med hydrogenet før den første reaksjonen har fullført. Dette gir oss en mykere overgang mellom trinnene. Når vi ser på forskjellene mellom Test 1 og 2 var reaksjonsraten forholdsvis uendret. Dette kan bli forklart ved å se på Figur 2.11. Likevekts sammensetningen mellom H_2/H_2O ligger svært lavt. Ved 900°C vil den være 94% H_2O , noe som fører til at endringen i drivkraften for reduksjonen er svært liten ved tilførselen av 5% vanndamp.

33-100% representerer oksygenet som blir fjernet fra ilmenitt gjennom Reaksjon 2.U. Fra dette punktet vil metalliseringen starte. Test 1 hadde en avtagende reaksjonsrate over tid for dette trinnet. Dette var i motsetning til Test 2 hvor man ser en mer lineær konverteringskurve over reduksjonsperioden. Dette kan bli forklart ved hjelp av Figur 2.10. For reduksjonen ved 900°C vil likevekts komposisjonen til gassfasen bestå av 8,2% H_2O . Når vi nærmer oss denne grensen, slik som gjort i Test 2 med 5% H_2O , vil drivkraften generert av gassfasen bli lavere. Dette kan også påvirke drivkraften for diffusjon.

Når man overstiger 100% konvertering vil dette være på grunn av reduksjonen av titanoksider til lavere oksider. For Test 1 ble dette observert med en konvertering på 103%. Det er antatt at titandioksid allerede begynner å bli redusert før 100% konvertering er nådd, av samme grunn beskrevet under reduksjonen av pseudobrokitt. Test 2 så ikke ut til å komme til dette punktet med en konvertering på kun 56%.

5.2 XRD resultater

Test 1 oversteg 100% konvertering og det er derfor forventet å finne lavere titanoksider enn rutil. Ut fra analysen representert i Figur 4.4 ser vi en del treff rundt toppene til rutil. Dette kan komme fra lavere titanoksid topper som blandes med hverandre. Forskjellene mellom Magnéli-fasene vil være små og derfor ligge i nærheten av hverandre. Noen av toppene til for eksempel Ti_9O_{17} passer ikke inn i diagrammet. Dette kan være på grunn av at reduksjonen ikke har kommet helt til disse fasene enda, men at det vil være oksygenmangelende eller ikke-støkiometrisk rutil tilstedet i prøven. Andre produkter i Test 1 viser til store mengder jern og gjenværende ilmenitt, som kan bli forklart ut fra den krympende kjernemodellen, hvor utsiden av pelleten begynner å

redusere titandioksid, mens kjernen fremdeles reduserer ilmenitt.

Test 2 ble avsluttet før reduksjon av titandioksid har begynt, noe som kommer frem i XRD resultatet. I prøven er det mindre mengder jern og rutil i forhold til Test 1, man ser også store mengder gjenværende ilmenitt. Med en konvertering på 56% og en metallisering på 35% har ikke reaksjonen kommet like langt som i Test 1 og derfor finner vi mindre mengder produkt. Det er også funnet en $Fe_{1,1}Ti_{0,9}O_3$ -fase noe som kan tyde på en fastløslighet mellom Ti_2O_3 og Fe_2O_3 .

Det var veldig små mengder forurensninger i pelletne, hvor den største var mangan med en wt% på 1,48. Hvor grensen går for mengden forurensning som må være tilstedet for å kunne stabilisere en M_3O_5 -fase er ikke tydelig, men eksperimenter gjort av Lobo[15] hadde en magnesium vektprosent på 2,9 og sluttproduktet viste til en stabilisering av fasen. Jones[12] forklarer at mot slutten av reaksjonen vil M_3O_5 -fasen stabiliseres fordi fremmedatomenes konsentrasjon har da blitt stor nok til å danne fasen. Hvis reduksjonen hadde fått gått lenge nok ville vi kanskje sett at den lave mengden forurensning hadde hatt en betydning. En annen faktor å vurdere blir forklart av Dutrow og kollegaer[37]. De påpeker at grensen for deteksjon av urenheter/forurensninger, ved hjelp av XRD, ligger rundt 2%, og derfor vil det være vanskelig å detektere forurensningene i prøven.

5.3 Forskjeller i konverteringsrate

For å kunne sammenligne konverteringskurvene (se Figur 4.3) med hverandre ble konverteringen etter en time notert ned. For Test 1 var konverteringen 85%, mens Test 2 hadde en konvertering på 56%. Ut fra forsøk vist frem i Kapittel 2.3, vil en nedgang på 5% hydrogengass i innløp ha en svært liten effekt på reaksjonsraten, men det er to andre muligheter som blir diskutert i nedenfor. En endring i drivkraft for reaksjonen er den første årsaken som blir diskutert.

Formellen for Gibbs frie energi er vist i Vedlegg B. Denne kan bli brukt for å beskrive drivkraften bak en reaksjon og viser reaksjonens avhengighet av temperatur og likevektskonstanten. Ved større negative verdier vil en reaksjon ha en sterkere drivkraft. For eksperimentene gjort i dette prosjektet vil temperaturen være konstant og det eneste vi endrer på er konsentrasjonen til produktgass i innløp. Hvordan dette påvirker drivkraften kan bli forklart gjennom likevektskonstanten(k). Ved å se på reaksjonen som beskriver reduksjonen til ilmenitt vil de faste stoffene ha en aktivitet tilnærmet 1. Aktivitetene til gassfasene, hydrogen og vanndamp, kan bli beskrevet ved hjelp av partialtrykkene til fasene. Likevektskonstanten vil da se ut som vist i Formel 2.1. Den samme formelen har blitt brukt for å danne et uttrykk for fraksjon H_2 ved likevekt (se Figur 2.11 og 2.10). Ved å øke partialtrykket av vanndamp vil likevektskonstanten bli mer positiv og tilslutt vil reaksjonen slutte å gå, for ilmenitt reduksjon ved 900° vil den teoretiske grensen være rundt 8,2%. Hvis vi nærmer oss denne grensen vil drivkraften bli mindre, noe som har skjedd i Test 2 med 5% vanndamp. Dette resulterer i en lavere reaksjonsrate.

For å gjøre det lettere å sammenligne drivkraften generert av reduksjonsmiddel er det hensiktsmessig å gjøre om likevektskonstanten til å bli bestemt ut fra partialtrykket til oksygen. Ut fra reaksjonen representert i Reaksjon 2.J vil likevektskonstanten bli slik som vist i Formel 2.2. Partialtrykket generert av gassfasen($p_{O_2(g)}$) ut fra Reaksjon 2.K, må være lavere enn partialtrykket generert av den fastefasen. Man har mulighet til å endre på $p_{O_2(g)}$ ved å introdusere produktgass i innløp. Ved for mye produktgass vil reaksjonen gå tregere, stoppe eller gå i motsatt retning.

Den andre mulige årsaken vil være en endring i hastighetbestemmende trinn og ved å først se på reduksjonsforløpet til Test 1 ser man at konverteringskurven ikke er lineær og vil flate ut

mot slutten reduksjonsperioden. Mulige hastighetbestemmende trinn for reduksjonen vil være diffusjon gjennom produktlaget, hvor motstanden for reaksjonen vil øke etterhvert som reduksjonen beveger seg innover i pelleten. Et annet trinn som kan være hastighetsbestemmende er den kjemiske reaksjonen. Overflaten der reaksjonen kan skje blir mindre etterhvert som reaksjonen beveger seg innover i pelleten. Jie Dang og kollegaer[38] argumenterte for dette og spesifiserte de ulike mulige RDS for reduksjonen av ilmenitt. Diffusjonen av hydrogen gjennom produktlaget, den kjemiske reaksjonen eller diffusjonen av vanndamp gjennom produktlaget.

Test 2 sin konverteringskurve var mer lineær i det andre trinnet for reduksjonen og den ser ut til å flate ut mot slutten av forsøket. Det er vanskelig å si noe om dette var fordi testen ble stoppet eller om den faktisk flater ut. Eksperimenter gjort av Lobo[15], O-serien, nådde en konvertering på rundt 0,5. Det kan være at det samme gjelder for Test 2. Det hadde vært av interesse å gjennomføre forsøket igjen for å se den videre utviklingen av kurven. Kurvens lineæritet kan tyde på en endring av hastighetbestemmende trinn. Det eneste trinnet som har konstant motstand vil være diffusjonen gjennom gassdiffusjonssjiktet rundt pelleten. Drivkraften bak denne vil delvis komme fra konsentrasjonsforskjellene mellom pelleten og bulk-gassen eller drivkraften for reaksjonen. Begrensingen kan ligge ved diffusjonen av produktgass ut til bulk-gassen eller reaktantgassen inn til pelleten. Fordi bulk-gass konsentrasjonen ligger nærme likevektskonsentrasjonen, vil drakraften være mindre på produktgassen ut fra pelleten.

5.4 Massebalansen

Det ble satt opp en massebalanse for reduksjonen av for-oxidert ilmenitt til jern. Det første trinnet hadde et teoretisk forbruk av hydrogen på 0,54 mol, noe som stemmer godt overens med det eksperimentelle massetapet ved 33%, som endte opp på samme verdi. Med tanke på at denne reduksjonen blir antatt å gå fullstendig og det er ingen metallisering som skjer var det ikke nødvendig å dele dette trinnet inn i ulike konverteringsgrader. For reduksjonen med ilmenitt ble det observert at eksperimentelle verdiene var høyere enn de teoretiske, men kun med en forskjell på 2-3%, verdiene er presentert i Tabell 3.3. Forskjellen kan komme av andre reaksjoner som kjører samtidig, som for eksempel titandioksid reduksjon i Test 1 eller gjenværende pseudobrokitt. Ved å igjen sammenligne reaksjonene etter en time med reduksjon, ble det totale hydrogenforbruket for Test 1 og 2 henholdsvis 1,47 og 0,92 mol. For Test 1 tilsvarer dette 6,3% av hydrogenet som kom inn i systemet, mens for Test 2 tilsvarer dette 4,1%. Ved å introdusere vanndamp i systemet blir hydrogenet benyttet mindre effektivt, noe som kan komme av den lavere drivkraften for reaksjonen. Dette resulterer i mer hydrogen som kommer ut av reaktoren. Sett fra et industri perspektiv vil dette være en ineffektiv prosess, hvor største andelen av hydrogenet vil gå gjennom ureagert.

5.5 Feilkilder

For å konstantere troverdigheten til forsøkene blir feilkildene diskutert. Det blir også diskutert avvik og forskjeller i forsøkene samt unøyaktigheter som kan ha hatt en innvirkning på reduksjonen og resultatene.

Ved oppsett av eksperimenter vil digelen måtte være tilkoblet og bli hengende slik at stressene som er lagret i rørene blir fjernet og massebalansen ikke endres av andre parametere enn reduksjonen. For Test 2 ble ikke digelen installert dagen før, slik som i Test 1. Dette kan medføre at det skjer endringer i massebalansen som ikke kommer fra reduksjonen. Dette kan være en av grunnene til forskjeller i startpunkt for Test 1 og 2. Endringen rørene kan stå for over tid ble tatt opp i disvadri seminaret[36]. Resultatene representert i seminaret viste til en stabilisering

etter 2 timer.

Volumstrøm-målerene vil vise mer unøyaktighet ved lavere strømminger. Denne unøyaktigheten ble minsket ved å ha en total volumstrøm på $8 \frac{l}{min}$, slik at $5\%H_2O$ i volumstrøm ikke skulle være for lav. Det ble observert en endring i massemålinger ved endring i volumstrøm og endring av gass mellom argon og hydrogen. Lobo[15] påpeker at det kan være en trykk forskjell inne i prøven noe som kan føre til at en kraft blir utøvd på digelen som påvirker massemålingene.

Massemålingene viste til en stabilisering for Test 2 før hydrogengassen ble skrudt på. For Test 1 ser vi at massemålingene ikke har fått stabilisert seg enda før vi skrur på gasstrømmen. Det vil derfor være lurt å utvide 15 minutter med $8 \frac{l}{min}$ Ar-gass til 30 minutter, slik som ble gjort i Test 2. En annen observasjon gjort ut fra dataene er at Test 2 beveger seg i negativ retning når gassen blir skrudd på og Test 1 holder seg over 0. Det ble også sett en forskjell mellom verdiene vist i Tabell 3.2 og det endelige massetapet notert ned av datamaskinen. Disse tingene kan komme av gjenværende spenninger i rørene koblet til digelen, gjenværende spesie i digelen som blir brukt opp under reduksjonen eller andre reaksjoner som ikke er tatt i betraktning.

Forskjellene mellom Test 1 og 2 var en lengre argon periode før hydrogengass ble slått på og Test 2 ble kun redusert i 70 minutter. På grunn av at pelleten allerede har vært gjennom en herdeprosess fra før vil en lengre argon periode på 30 minutter, i motsetning til 15 minutter ikke påvirke sluttresultatet i stor grad. Test 2 ble avsluttet for tidlig på grunn av en utløst alarm. Dette gjør at det er vanskelig å si noe om hvordan konverteringskurven (se Figur 4.3) ville endret seg. Som igjen setter en begrensning på sammenligning mellom forsøkene.

Antagelsene gjort i den teoretiske massebalansen vil sette begrensninger for validiteten. Ved å anta at prøven kun består av ferri-pseudobrokitt vil man ikke ta hensyn til forurensninger som finnes i prøven (se Tabell 3.1) eller andre faser som ferro-pseudobrokitt, hematitt, ilmenitt og pseudorutil i statproduktet. For å øke nøyaktigheten vil det være ønskelig å inkludere flest mulige reaksjoner. For den eksperimentelle massebalansen antas det at hver mol oksygen som blir fjernet vil 1 mol jern bli dannet, men jern kan også bli værende i mindre mengder i rutil-fasen eller, ved større mengder forurensninger i M_3O_5 -faser.

På grunn av at XRD analysen kun ser på krystallstrukturen og ikke hvilke atomer som den består av, vil fast-løslighet være vanskelig å oppdage. Det kan også være at større toppe vil skjule de mindre og ikke bli oppdaget. Hvis forurensninger ikke kommer opp i resultatet vil mengden være for lav til å kunne danne større faseområder og derfor ikke bli registrert. Det er antatt at det eneste som blir fjernet under reduksjonen er oksygen og at forurensningene ikke vil forsvinne ut av prøvene.

Feilkildene diskutert i dette kapitlet har liten betydning for de større aspektene i forsøket og besvarelsen på problemstillingen. Det er synd at Test 2 ikke fikk fullføre reduksjonsforløpet, men dette satt kun en begrensning på muligheten for diskusjon rundt reduksjonen. Det påvirket ikke resultatene og argumentasjonen som blir brukt for å besvare problemstillingen.

5.6 Videre studier

Videre studier vil være å gjennomføre Test 2 over samme tidsramme som Test 1 for å se hvordan kurven endrer seg over et større tidsrom. Ut fra resultatene mot slutten av reduksjonen i Test 2 kan det se ut til at kurven flater seg ut, men dette er kun spekulasjoner. Ved å introdusere vanndamp i innløp vil man endre partialtrykket til oksygen, noe som påvirker hvilke faser som er stabile. På hvilken måte dette påvirker reduksjonen hvis det er en større andel forurensninger

tilstedet hadde vært noe å se nærmere, på grunn av stabiliseringseffekten forurensinger har på M_3O_5 -fasen. En annen situasjon kan være å ha ulike volumstrømmer under reduksjonen for å se når dette ikke lenger er en faktor for diffusjon gjennom gassdiffusjonssjiktet eller diffusjon gjennom produktlaget. Det var planlagt å gjennomføre EPMA- og SEM-analyse i løpet av prosjektperioden, men dette ble uaktuelt med hensyn på verdenssituasjonen. Dette ville gitt et større grunnlag for diskusjonen rundt SCM og fordelingen av grunnstoffer i pelletene. Dette vil være noe å se på hvis forsøkene skal gjentas. Når det kommer til massebalansen for systemet viser den til en svært ineffektiv prosess hvor 94-96% av hydrogenet går gjennom systemet ureagert. Hvis man skal erstatte karbonmonoksid med hydrogen i industrien må effektiviteten økes. Om dette kan bli gjort med resirkuleringsstrømmer som renses gassen for vanndamp før den blir introdusert igjen vil være verd å se på. Hvor mye gassen må renses og kostnadene rundt dette må bli kartlagt og diskutert videre.

6 Konklusjon

Ut fra eksperimentene gjennomført i dette prosjektet kommer det frem at reduksjonen av pseudobrokitt til ilmenitt blir påvirket i en svært liten grad når det er 5% vanndamp tilstedet i innstrøm. For det andre trinnet i reduksjonen vil det være en større påvirkning. Endringen i reaksjonsrate og konverteringskurve kan komme fra en endring i den drivendekraften og/eller en endring i hastighetsbestemmende trinn. Den drivendekraften vil være svært avhengig av likevektskonstanten. Denne vil man gjøre endringer på hvis man introduserer vanndamp i innstrøm. Ved for store mengder produktgass i innstrøm vil reaksjonen stoppe eller gå tregere, noe som var tilfellet for Test 2.

Konverteringskurven til Test 1 ser ut til å stemme godt overens med forsøk gjort tidligere. På grunn av lineæriteten i konverteringskurven til Test 2 blir det antatt at det har skjedd en endring i hastighetbestemmende trinn. Det mest logiske trinnet som fører til en lineær konverteringskurve eller konstant reaksjonsrate vil være diffusjonen gjennom gassdiffusjonssjiktet rundt pelleten. Diffusjonen gjennom dette laget blir antatt å være kontrollert av konsentrasjonsforskjeller mellom pelleten og bulk-gass. Ved en introduksjon av 5% vanndamp i bulk-gass kan dette føre til en nedgang i drakraften for produktgass bort fra pelleten, fordi bulkkomposisjonen er nærmere likevekts komposisjonen til reaksjonen.

Bibliografi

- [1] H. M. King. Ilmenite, 2005. Tilgjengelig fra: <https://geology.com/minerals/ilmenite.shtml>. Hentet: 17-03-20.
- [2] The Editors of Encyclopaedia Britannica. Ilmenite, 2018. Tilgjengelig fra: <https://www.britannica.com/science/ilmenite>. Hentet: 17-03-20.
- [3] R. A. Briggs and A. Sacco Jr. Hydrogen Reduction Mechanisms of Ilmenite Between 823 and 1352K. *J. Mater. Res*, 6(3):574–583, 1991.
- [4] B. H. Altenberg, C. H. Jones, and H. A. Franklin. Thermodynamic of lunar ilmenite reduction, 1993. In Lunar and Planetary Inst., Twenty-fourth Lunar and Planetary Science Conference. Part 1: A-F p 27-28.
- [5] J. J. Solheim. The tyssedal ilmenite smelting process. pages 177–199, 1988.
- [6] Metallics.org. Dri production, 2017. Tilgjengelig fra: <https://www.metallics.org/dri-production.html>. Hentet: 19-04-20.
- [7] D. Spreitzer and J. Schenk. Reduction of Iron Oxides with Hydrogen- A Review. *Steel research int.*, 90:1–17, 2019.
- [8] B. Pedersen. Masovn - kjemi, 2017. Tilgjengelig fra: https://snl.no/Masovn_-_kjemi. Hentet: 18-04-20.
- [9] USGS. Mineral Commodity Summaries 2020. *USGS*, 2020:1–204, 2020.
- [10] Madehow.com. Titanium, 2020. Tilgjengelig fra: <http://www.madehow.com/Volume-7/Titanium.html>. Hentet: 18-03-20.
- [11] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch. *Materials science and engineering 9th. edition*. John Wiley & Sons, 2011.
- [12] D. G. Jones. Reaction Sequence in the Reduction of Ilmenite. *Transactions of the institution of mining and metallurgy*, 82(805):186–192, 1973.
- [13] G. Östberg. Solid State Reduction of Ilmenite. *Jernkontorets annaler*, 144(1):46–76, 1960.
- [14] K. Boroweic and T. Rosenqvist. Phase Relations and Oxidation Studies in the System Fe-Fe₂O₃-TiO₂ at 700-1100 C. *Scandinavian journal of metallurgy*, 10:217–224, 1981.
- [15] S. C. Lobo. *Experimental investigations and modelling of solid-state ilmenite reduction with hydrogen and carbon monoxide*. NTNU, 2015.
- [16] W. Lv, X. Lv, J. Xiang, J. Wang, X. Lv, C. Bai, and B. Song. Effect of Pre-Oxidation on the Carbothermic Reduction of Ilmenite Concentrate Powder. *International Journal of Mineral Processing*, 169:176–184, 2017.
- [17] C y. Lu, X-L. Zou, X-G. Lu, X-L. Xie, K. Zheng, W. Xiao, H-W. Cheng, and G-S. Li. Reductive Kinetics of Panzhiua Ilmenite with Hydrogen. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 26:3266–3273, 2016.

- [18] Y. Zhao and F. Shadman. Reduction of Ilmenite with Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30:2080–2087, 1991.
- [19] SINTEF, NTNU, CICERO, and industry partners). KPN Reduced CO₂ Emissions in Metal Productions. pages 1–10, 2018.
- [20] S. Itoh. Phase Equilibria in the Titanium-Iron-Oxygen System in the Temperature Range of 1173 to 1373 K. *ISIJ International*, 39:1107–1115, 1999.
- [21] K. Borowiec and T. Rosenqvist. Phase Relations and Oxygen Potentials in the Fe-Ti-Mg-O System. *Scandinavian journal of metallurgy*, 14:33–43, 1985.
- [22] I. E. Grey and R. R. Merritt. Stability Relations in the Pseudobrookite Solid Solution Fe₂Ti₃-yO₅. *Journal of solid state chemistry*, 37:284–293, 1981.
- [23] I. E. Grey and A. F. Reid. Reaction Sequences in the Reduction of Ilmenite 3 - Reduction in a Commercial Rotary Kiln an X-Ray Diffraction Study. *Institution of mining and metallurgy*, pages 1–8, 1974.
- [24] G. G. Michaud and L. M. Pidgeon. The Selective Reduction of Iron in Ilmenite and the Oxygen Pressure of TiO₂-x(rutile). *The transaction of the canadian institute of mining*, 57:187–189, 1954.
- [25] P. L. Vijay, R. Venugopalan, and D. Sathiyamoorthy. Preoxidation and Hydrogen Reduction of Ilmenite in a Fluidized Bed Reactor. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B*, 27B:731–738, 1996.
- [26] G. Zhang and O. Ostrovski. Effect of Preoxidation and Sintering on Properties of Ilmenite concentrates. *Int. J. Miner. Process.*, 64:201–218, 2002.
- [27] S. k. Gupta, V. Rajakumar, and P. Gieveson. Phase Transformations during Heating of Ilmenite Concentrates. *METALLURGICAL TRANSACTIONS B*, 22B:711–716, 1969.
- [28] I. B. Ketteridge. *Selective Reduction of Iron in Ilmenite*. University of Adelaide, 1969.
- [29] Y. Wang, Z. Yuan, H. Matsuura, and F. Tsukihashi. Reduction Extraction Kinetics of Titania and Iron from an Ilmenite by H₂-Ar Gas Mixtures. *ISIJ International*, 49(2):164–170, 2009.
- [30] L. Kolbeinsen. Modelling of DRI Processes with Two Simultaneously Active Reducing Gases. *Steel research international*, 81(10):819–828, 2010.
- [31] A. Muan. Phase Equilibria at High Temperatures in Oxide System Involving Changes in Oxidation States. *American journal of science*, 256:171–207, 1958.
- [32] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T. P. Maniecki, W. Ignaczak, and W. Maniukiewicz. Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres. *Applied Catalysis A: General*, 326:17–27, 2007.
- [33] P. Waldner and G. Eriksson. Thermodynamic Modelling of the System Titanium-Oxygen. *Calphad*, 23(2):189–218, 1999.
- [34] O. Levenspiel. *Chemical reaction engineering, 3rd edition*. John Wiley & Sons, 1972.
- [35] T. Rosenqvist. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tapir Academic Press, 2004.
- [36] N. Smith-Hanssen. Disvadri furnace seminar, 2020. Hentet: 21-01-20.

- [37] B. L. Dutrow and C. M. Clark. X-ray powder diffraction, 2020. Tilgjengelig fra: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. Hentet: 21-04-20.
- [38] J. Dang, G-H. Zhang, and K-C. Chou. Kinetics and Mechanism of Hydrogen Reduction of Ilmenite Powders. *Journal of alloys and compounds*, 619:443–451, 2015.

A Utregninger

Test 1

$$m_{Fe^{2+}}^o = \left(\frac{0,91}{100} * 199,8 \right) * \frac{16}{16 + 55,8} = 0,4052 \text{ g}$$
$$m_{Fe^{3+}}^o = \left(\frac{43,7}{100} * 199,8 \right) * \frac{3 * 16}{(3 * 16) + (2 * 55,8)} = 26,259 \text{ g}$$
$$m_{oxil}^o = m_{Fe^{3+}}^o + m_{Fe^{2+}}^o = 26,642 \text{ g}$$

Test 2

$$m_{Fe^{2+}}^o = \left(\frac{0,91}{100} * 195,36 \right) * \frac{16}{16 + 55,8} = 0,3962 \text{ g}$$
$$m_{Fe^{3+}}^o = \left(\frac{43,7}{100} * 195,36 \right) * \frac{3 * 16}{(3 * 16) + (2 * 55,8)} = 25,676 \text{ g}$$
$$m_{oxil}^o = m_{Fe^{3+}}^o + m_{Fe^{2+}}^o = 26,022 \text{ g}$$

B Termodynamikk

Gibbs fri energi

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT * \ln(k) \quad (\text{B.1})$$

R= Gasskonstanten, T= Temperatur, k= Likevektskonstanten

Gibbs-faseregulering

Gibbs-faseregulering[11] kan bli brukt til å beskrive antall faser som er tilstedet eller hvor mange frihetsgrader som kan endres uten å endre antall faser. I Formel B.2 vil P være antall faser tilstedet, F antall eksterne frihetsgrader, C antall komponenter i systemet og N er ikke-komposisjonelle variabler. For det ternære-systemet Fe-Ti-O kan Formel B.2 bli gjort om med hensyn på Reaksjon 2.J og bli til Formel B.3, hvor det er 3 komponenter og N=1 fordi trykket er konstant. I tre-faseområder vil p_O være konstant og i to-faseområdet kan det variere.

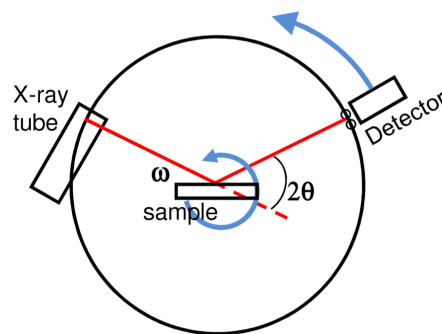
$$P + F = C + N \quad (\text{B.2})$$

$$F = 4 - P \quad (\text{B.3})$$

C Utstyrs teori

X-Ray Diffraction

I Figur C.1 ser man hvordan en prøve blir analysert under en XRD analyse. En røntgenemitter sender ut røntgenstråling mot en prøve. En detektor vil analysere intensiteten på strålen som blir reflektert fra prøven. Denne typen analyse blir brukt for å undersøke krystallstrukturen til prøven og vil ikke ta hensyn til hvilket grunnstoff den består av, kun avstanden mellom atomene. Analysen vil gi en oversikt over hvilken krystallstruktur/fase vi har i prøven, hvor store mengder av hver fase/struktur vi har og om det er amorfe strukturer i prøven[37].



Figur C.1: Skjematisk tegning av en XRD analyse

Datane vil komme i form av et vinkel/antalls diagram. Denne vil bli sammenlignet med en database av lignende diagram for å se hvilken som passer best. For så å komme med et forslag til hvilken fase prøven består av.

D Hydrogen: Titanoksidets grønne hjelper

Tristan P. M. van Kaam



Figur D.1: Illustrasjonsfoto, metallindustri

Hydrogen kan være boosten metallindustrien trenger for å komme over til den grønne siden. Den norske metallindustrien står for 10% av det totale norske klimagassutslippet (KPN). Vi har en av verdens reneste produksjoner, men det finnes et stort forbedrings potensiale. Lanseringen av prosjektet "KPN reduced CO2 emissions" ønsket å gjøre industrien til et neto-null utslippsnivå innen 2050 og en av teknologien som blir forsket på er bruken av hydrogengass for produksjonen av metaller.

Industristandarden i dag er bruken av karbonmonoksid. Når dette reagerer med metalloksidet vil klimagassen, karbondioksid, bli dannet. Karbondioksid er den klimagassen vi slipper ut mest av i verden. En andel på hele 84% av det totale utslippet i Norge vil være fra karbondioksid (Miljøstatus). Ved å erstatte karbonmonoksid med hydrogen kan man minske karbondioksid utslippet og heller slippet ut uskyldig vanndamp.



Figur D.2: Smelteverket i Tyssedal

TiZir Titanium & Iron AS (TTI) er en av samarbeidspartnerne innenfor prosjektet. De er en stor produsent av titandioksid og står for 7% av verdens produksjonskapasitet (Iluka). I dag ved smelteverket i Tyssedal blir det brukt store mengder karbon og karbonmonoksid for å gjøre om ilmenitt til titandioksid. Ilmenitten er en type sand som inneholder store mengder titan og jern. For å få fjernet jernet på en mest mulig effektiv måte går sanden gjennom ulike trinn. Et av disse trinnene er reduksjon av mineralet slik at jern metall blir dannet. Det er i dette trinnet man benytter seg av karbonmonoksidet for å fjerne oksygenet knyttet til jernet. I

samarbeid med KPN reduced CO2 emissions ønsker de å utvikle teknologien for å kunne gjøre det samme med hydrogengass. Dette kan redusere utslippsnivået fra prosessen drastisk.

Det er fremdeles mange trinn i prosessen som må bli forsket på. Forsøk har blitt gjennomført for å se hvordan reduksjonen av ilmenitt med hydrogengass ble påvirket ved tilføringen av produktgassen, vanndamp. Når hydrogen blir brukt i stedet for karbonmonoksid vil største andelen av hydrogenet komme ut i andre enden. Dette vil føre til en svært ineffektiv og kostbar prosess. Ved å benytte resirkulering av utløpsgassen kan man øke effektiviteten, men fordi vanndamp er et produkt av reaksjonen vil det være nyttig å vite hvor stor andel vanndamp man kan tillate og fremdeles få til en ønsket reduksjon. Det å skille og rense gasser vil være en kostbar affære og man kan spare penger hvis man kun trenger å rense gassen litt. Forsøket nevnt tidligere brukte kun 5% vanndamp i innløpet, noe som resulterte i en redusert reaksjonshastigheten. Det vil ta lengre tid å oppnå ønsket metallisering og vil kreve å holde temperaturen i ovnen over en lengre periode som kan bli kostbart i lengden, men kanskje det er mindre kostbart enn rensing av utløpsgassen.



Figur D.3: Hvitmaling, en av de største forbrukerne av titandioksid pigment

Titandioksid er en viktig ingrediens for pigmenter. Rundt 90% av titandioksidet produsert i verden blir brukt til pigmenter i maliling, papir og plastikk(Iluka). Tyssedal vil produsere en type titanoksidslag noe som ikke kan bli brukt direkte til pigment industrien og trenger derfor videre prosessering gjennom sulfat- eller klorprosessen. Det er kun en andel på 5% som blir gjort om til titanmetall. Metallet blir stort sett brukt i romfart og flyindustrien. På grunn av gode korrosjons motstand vil titan også bli aktuelt for andre industrier i fremtiden. Det som gjør Tyssedals-prosessen unik er et biprodukt av høykvalitets støpe jern. Salg av dette gjør prosessen mer lukrativ enn konkurrentene og er en av faktorene som har ført til den store markedsandelen TTI har i dag.



Referanser

KPN: Reduced CO2 emissions

Miljostatus: <https://miljostatus.miljodirektoratet.no/tema/klima/norske-utslipp-av-klimagasser/co2/>



Iluka: <https://www.iluka.com/CMSPages/GetFile.aspx?guid=bd24ecdc-5b71-4681-9340-87c85555cca5>

E Risikovurdering av TGA ovn

NTNU	Kartlegging av risikofylt aktivitet	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2601	22/03/2011	
HMS		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		01/12/2006	

Enhet:	DISvaDRI	Dato:	24.01.20
Linjeleder:	Tor Grande		
Deltakere ved kartleggingen (m/ funksjon): <i>(Ansv. veileder, student, evt. medveiledere, evt. andre m. kompetanse)</i>	Veileder: Stephen Lobo, Student: Tristan		
Kort beskrivelse av hovedaktivitet/hovedprosess:	Bacheloroppgave utført av Tristan van kaam, Reduksjon av ilmenitt ved hydrogen gass og vann damp		
Er oppgaven er rent teoretisk? (JA/NEI)	NEI		
<i>"JA" betyr at veileder innestår for at oppgaven ikke inneholder noen aktiviteter som krever risikovurdering. I dette tilfellet er det ikke nødvendig å fylle ut resten av skjemaet</i>			
Skal du motta prøver fra industri? (JA/NEI)	JA		

ID nr.	Aktivitet/prosess	Ansvarlig	Eksisterende dokumentasjon	Eksisterende sikringstiltak	Lov, forskrift o.l.	Kommentar
1	Utveiling av prøve	Tristan		Hansker, støvmaske og vernebriller		Vernebriller vil bli beholdt på under hele oppholdet på labb.
2	Oppvarming av materiale i Ar. Opp til 1000°C	Tristan		Lekketesting for oppstart		
3	Hold på temperatur i 10 min med Ar gass	Tristan		Lekketesting for oppstart		Gjøres for å stabilisere temperaturen
4	Reduksjon mellom ilmenitt og hydrogen gass, med vann damp på opp til 1000 grader	Tristan		Bærbar gassdetektor, Gassdetektor på vegg koblet til alarm, Lekketesting for oppstart		
5	Hold på temperatur i 10 min med Ar gass forså å kjøle ned	Tristan		Lekketesting for oppstart		Gjøres for å fjerne gjenværende Hydrogen gass fra systemet
6	Ta ut prøven	Tristan		Hansker, støvmaske og vernebriller		
7	Lekasje ved gassflasker	Tristan		Bærbar gassdetektor, Gassdetektor på vegg koblet til alarm, Lekketesting for oppstart		Gjøres ved start og under eksperimenter

NTNU	Risikovurdering	Utarbeidet av	Nummer	Dato	
		HMS-avd.	HMSRV2603	04/02/2011	
HMS/KS		Godkjent av	Side	Erstatter	
		Rektor		09/02/2010	

ID nr.	Aktivitet/prosess fra kartleggingsskjemaet	Mulig uønsket hendelse	Vurdering av sannsynlighet (1-5)	Vurdering av konsekvens				Risiko-verdi (menneske)	Kommentarer/ status Forslag til tiltak
				Menneske (A-E)	Ytre miljø (A-E)	Øk./ materiell (A-E)	Om-dømme (A-E)		
1	Utveiling av prøve	Innånding av støv	1	A				A1	
2	Oppvarming av materiale i Ar. Opp til 1000°C	Gass lekkasje	1	A				A1	
3	Hold på temperatur i 10 min med Ar gass	Stor gasslekkasje	1	A				A1	Sjekk for lekkasjer
4	Reduksjon mellom ilmenitt og hydrogen gass, med vann damp på opp til 1000 grader	Gass lekkasje	3	B				B3	
5	Hold på temperatur i 10 min med Ar gass forså å kjøle ned	Kontakt med hud og innånding	1	A				A1	
6	Ta ut prøven	Stor gasslekkasje	1	A				A1	
7	Lekasje ved gassflasker	Stor gasslekkasje	2	B				B2	Sjekk for lekkasjer før oppstart og under forsøk

Risikoverdi = Sannsynlighet (1, 2 ...) x konsekvens (A, B ...). Risikoverdi A1 betyr svært liten risiko. Risikoverdi E5 betyr svært stor og svært alvorlig risiko.

Sannsynlighet		Konsekvens					
Verdi	Kriterier	Gradering		Menneske	Øk/materiell	Omdømme	
1	Svært liten: 1 gang pr 50 år eller sjeldnere	E	Svært alvorlig	Død	Svært langvarig og ikke reversibel skade	Drifts- eller aktivitetsstans > 1 år.	Troverdighet og respekt betydelig og varig svekket
2	Liten: 1 gang pr 10 år eller sjeldnere	D	Alvorlig	Alvorlig personskade. Mulig uførhet	Langvarig skade. Lang restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans opptil 1 år	Troverdighet og respekt betydelig svekket
3	Middels: 1 gang pr år eller sjeldnere	C	Moderat	Alvorlig personskade.	Mindre skade og lang restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 mnd	Troverdighet og respekt svekket
4	Stor: 1 gang pr måned eller sjeldnere	B	Liten	Skade som krever medisinsk behandling	Mindre skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 uke	Negativ påvirkning på troverdighet og respekt
5	Svært stor: Skjer ukentlig	A	Svært liten	Skade som krever førstehjelp	Ubetydelig skade og kort restitusjonstid	Drifts- eller aktivitetsstans < 1 dag	Liten påvirkning på troverdighet og respekt

MATRISSE FOR RISIKOVURDERINGER ved NTNU

KONSEKVENSS	Svært alvorlig	E1	E2	E3	E4	E5													
	Alvorlig	D1	D2	D3	D4	D5													
	Moderat	C1	C2	C3	C4	C5													
	Liten	B1	B2	B3	B4	B5													
	Svært liten	A1	A2	A3	A4	A5													
	Svært liten	Liten	Middels	Stor	Svært stor	SANNSYNLIGHET													

Prinsipp over akseptkriterium. Forklaring av fargene som er brukt i risikomatriksen.

Farge	Beskrivelse
Rød	Uakseptabel risiko. Tiltak skal gjennomføres for å redusere risikoen.
Gul	Vurderingsområde. Tiltak skal vurderes.
Grønn	Akseptabel risiko. Tiltak kan vurderes ut fra andre hensyn.

