



TRIBOVENT

Process Development Ltd.

TRIBOVENT Verfahrensentwicklung GmbH
Brunnenfelderstrasse 59
6700 Bludenz

ENDBERICHT – Förderjahr 2005/06

für **Projekt Nr. 81166**

betreffend **„RecoDust“**
pyrometallurgische Raffination v. Stahlwerksstäuben

Bludenz, 19.12.2006

Verteiler: FFG
Land Vorarlberg
CDL



Inhaltsverzeichnis

1. Ausgangslage
2. Organisatorisches
3. Durchgeführte Arbeiten
 - 3.1. Flashreaktor
 - 3.2. InduCarb
 - 3.3. InduCarb - Abgaslinie
4. Offene Arbeiten

1. Ausgangslage

Die FFG und das Land Vorarlberg fördern im Rahmen des Projektes Nr. 811166 das Forschungsvorhaben „RecoDust“, welches sich mit der Aufarbeitung von staubförmigen, metallurgischen Abfallstoffen (EAF-, LD-, AOD-Stäuben) zu Wertstoffen zum Ziel hat.

Das sehr anspruchsvolle Forschungsvorhaben wurde im August 2005 gestartet. In der Berichtsperiode kam es in Folge zur Erteilung eines Auftrages zum Bau einer industriellen Pilotanlage (1,5 t Staub/h) f. Phase1 bei Böhler Edelstahl in Kapfenberg, sowie eines Innovationspreises 2006 durch das Land Vorarlberg und der Wirtschaftskammer.

Ebenfalls konnte mit voestaline-Linz ein entsprechendes Vorprojekt begonnen werden, wobei bereits ein erster Demonstrationsversuch durchgeführt wurde.



Erste industrielle Anlage in Bau

2. Organisatorisches

Die F&E-Arbeiten werden wissenschaftlich begleitet vom CDL für Sekundärmetallurgie, Dissertation Offentahler (MUL) und dem VDEh/bFI (Düsseldorf). Eine Zusammenarbeit mit Fa. MAL-Brennerbau in Müritzschlag im Bereich Brenner-Upscaling wurde begonnen.

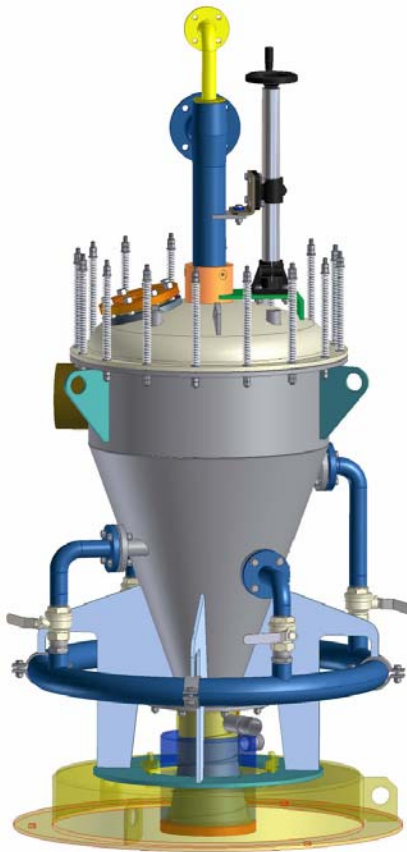
3. Durchgeführte Arbeiten

3.1. Flashreaktor

Die Strömungsverhältnisse im Brennersystem sind äußerst komplex. So konnte bis jetzt das Konzept und die Entwicklung des neuartigen Staubbrenners nur im teuren Versuchsbetrieb („try & error“) durchgeführt werden. Nachdem das Brennerkonzept im Versuchsbetrieb bestätigt werden konnte, wurde zur Optimierung und Upscaling mit einer numerischen gestützten Strömungsanalyse des Brenners begonnen. Bei der Strömungsanalyse wird der Brenner in folgenden Teilsystemen betrachtet:

- Dosierzylinder mit Staubeintrag und Eindüsen des Sekundärsauerstoffes zur Fluidisierung und Homogenisierung des Staubes (2-Phasenströmung)
- Düsensystem Brenngas und Primärsauerstoff
- Mischstrecke Staub/Sauerstoff/Brenngas
- Diffusorstrecke Gasausbrand, Redox-Reaktionen (Staub/Gas), Verschlackungsreaktionen

Wichtig und numerisch in vernünftigen Zeiten annähernd zu beherrschen ist der Dosierzylinder, daher wurde



dieses Gebiet mit dem CDL und dem Brennerbauer MAL bearbeitet. Der Staub ist sehr schlecht fluidisierbar, so wurde das Konzept der treppenförmigen Aufteilung der Sekundärdüsen mit differenzierter Sekundärsauerstoffzugabe gewählt. Der Staubeintrag geschieht dabei über den Querschnitt/Durchmesser des Dosierzylons gelegte Dosierschnecke, wobei ein gleichmäßiger Staubvorhang mittels über die Schnecke gezogenem Lochblechzylinder erreicht wird.

Die numerische Simulation mittels CFD-Paket „Fluent“ hat die Möglichkeit aufgezeigt, dass mittels differenzierter Sauerstoffzugabe eine relativ gleichmäßige Staubverteilung zu erzielen sein dürfte. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung zur gleichmäßigen Staubbelastung der Flamme und somit zur homogenen Verschlackung.

Berechnungsansätze in Bezug auf optimale Brenngasgeschwindigkeiten, Vorgänge in der Mischstrecke und im Diffusor scheinen derzeit die Möglichkeiten der numerischen Strömungsanalyse bei Weitem zu übersteigen.

FlashReaktor-Brenner mit treppenförmig verteilten Sekundär-Sauerstoff-Düsen

Rechnung #1

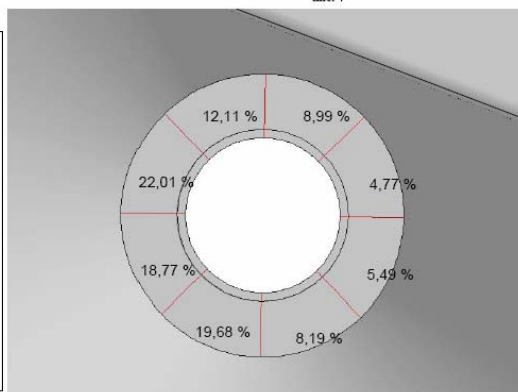
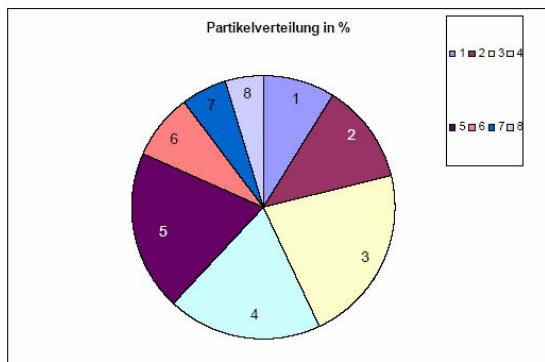
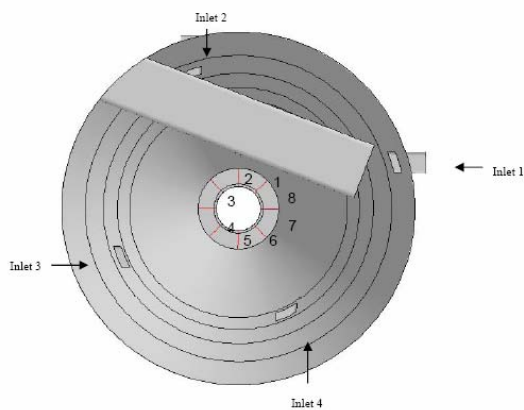
Massflow Luft :

Inlet #1 (höchste) : 30 %

Inlet #2 : 40 %

Inlet #3 : 20 %

Inlet #4 (tiefste) : 10 %



Rechnung #2

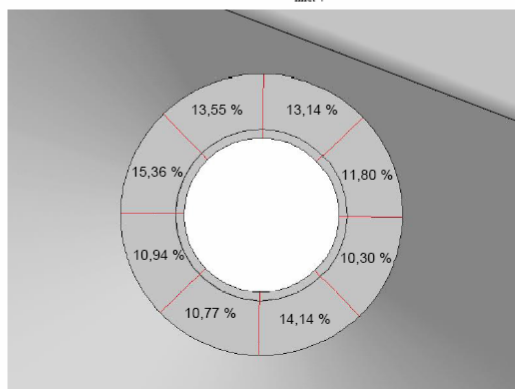
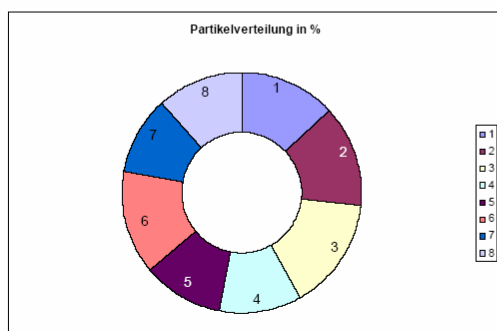
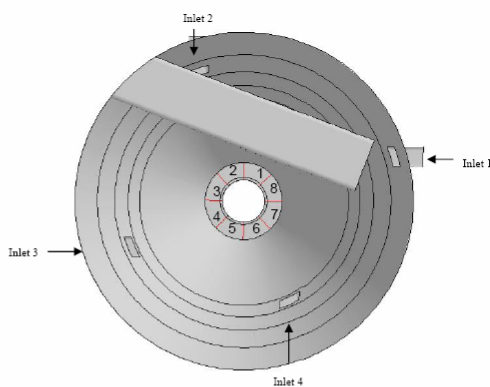
Massflow Luft :

Inlet #1 (höchste) : 15 %

Inlet #2 : 40 %

Inlet #3 : 35 %

Inlet #4 (tiefste) : 10 %



3.2 InduCarb

Der benötigte Frequenzbereich konnte weiter eingeeengt werden:

- Anfahrfrequenz kaltes Koksbett, 50KHz
- heißes Koksbett, ca. 30 KHz
- heißes Koksbett, mit reduzierter Schlacke und Metallschmelze: 5 – 30 KHz

Der Wirkungsgrad (Umwandlung Elektro-Energie in Wärme) dürfte zwischen 65-75% liegen. Vorversuche mit HOS (fest) zeigen ein sehr gutes Aufschmelzverhalten in der InduCarb-Anlage (Barbarahalle). Problematisch erscheint der Abstichbereich. Aufgrund der offenen Konstruktion und des „Kamineffektes“ der glühenden Kokssäule wird hier viel „Falschluff“ angesaugt, was zu einem Einfrieren des Schlackenflusses im unteren InduCarb-Bereich führt. Mögliche Abhilfen:

- Verlängerung Induktionsspule
- Beheizter Vorherd
- Beheizter Abstichbereich (z.B. Büschelbrenner)

Im Bereich Zwischenschlacke-Aufgabe (Tundish) erscheint die punktuelle Schmelzaufgabe sinnvoll: der sich im Koksbett ausbreitende Schmelzekegel berührt dadurch nicht die InduCarb Innenwand (Feuerfest) und die CO/Zn-Ausgasung verursacht keine Probleme. Abzuklären ist das Potential der Schaumslaggenbildung.

Reduktionskinetik

Erste Voruntersuchungen des CDL/MUL bestätigen frühere Aussagen in Bezug auf zwei Reduktionsgeschwindigkeits-Phasen: in Versuchsreihen an der MUL wurde die Reduktionskinetik von Zn- und Fe-Oxide der Schlackenphase im Labormaßstab untersucht. Der Reduktionsversuch erfolgte im Koksbett bei 1600 °C unter diskontinuierlicher Aufgabe eine festen Vorschmelze aus Böhlerstaub. Dabei konnte eindeutig festgestellt werden, dass die Reduktion von ZnO wesentlich rascher erfolgt, als die von FeO.

Koksqualität

Da Koks in der InduCarb zunehmend verbraucht und damit die Korngröße verringert wird, war die Frage zu erörtern, ob sich bedingt durch die Reduktionsvorgänge und den chemischen Angriff eine Veränderung der Qualität des Kokses ergibt. Im Besonderen sind die Oberfläche und die Porosität auf die weitere Reduktionswirkung in Betracht zu ziehen.

Die Ergebnisse zeigten, dass mit Ausnahme weniger Anhaftungen von Eisenschmelze und Schlackenrückständen die Oberfläche für weitere chemische Vorgänge nicht vermindert wird. Ebenfalls konnte auch nach mehreren Versuchen bei Betrachtung am Rasterelektronenmikroskop keine Veränderung hinsichtlich der Porengröße festgestellt werden. Zur genaueren Betrachtung der Reduk-

tionswirkung bei immer wiederkehrender Beaufschlagung des Kokses mit Schlacke wurden mehrere Versuche bei 1600 °C und 15 Minuten Verweilzeit unter Verwendung derselben Koksteile durchgeführt. Hierzu erfolgte ein Abtrennen der Schlacke vom Koks nach jedem Versuch durch die Anwendung eines Siebes aus hochtemperaturbeständiger Keramik. Eine Abnahme der Reduktionswirkung konnte praktisch nicht beobachtet werden.

Einfluss der Koksgröße/-oberfläche auf die Reduktionsgeschwindigkeit

Metallurgische Reaktionen sind meist von der verfügbaren Oberfläche zwischen den beiden Reaktionspartnern beeinflusst. Dies kann bei Feststoffen durch kleinere Korngrößen bzw. höherer Porosität erreicht werden. Anhand von 4 unterschiedlichen Koksgrößen (4,0; 2,0; 1,0; 0,5 cm) erfolgte in weiteren Laborversuchen (1600 °C, 5 Minuten) die Ermittlung des Korngrößeneinflusses der Kokskörner. Es konnte, wie zu erwarten erhöhte Reduktions-Reaktivität bei abnehmender Korngröße festgestellt werden.

Schmelzbarkeit der Stäube / Einfrieren des Koksbettes

Um die Gefahr des Einfrierens der Schlacke im Koksbett bzw. den direkten Einsatz von Feststoffen beurteilen zu können, wurden für Stäube unterschiedlicher Herkunft Schmelzversuche im Erhitzungsmikroskop durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Staub	reduziernd, $\lambda = 0,9$	oxidierend, $\lambda = 1,2$
Böhler	1400 °C	> 1650 °C
Marienhütte	1350 °C	> 1650 °C
Breitenfeld	1300 °C	1400 °C

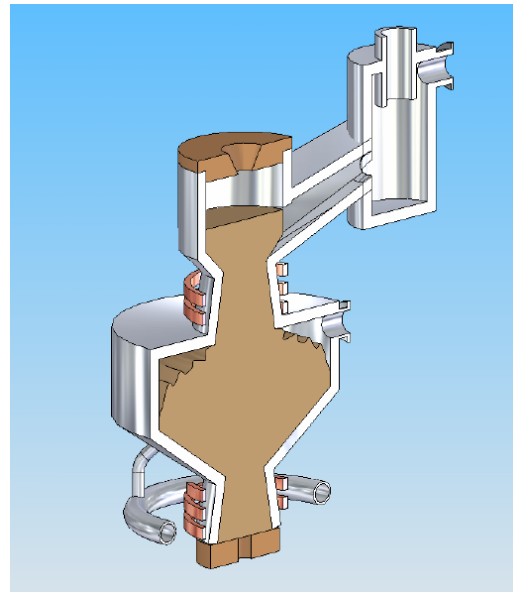
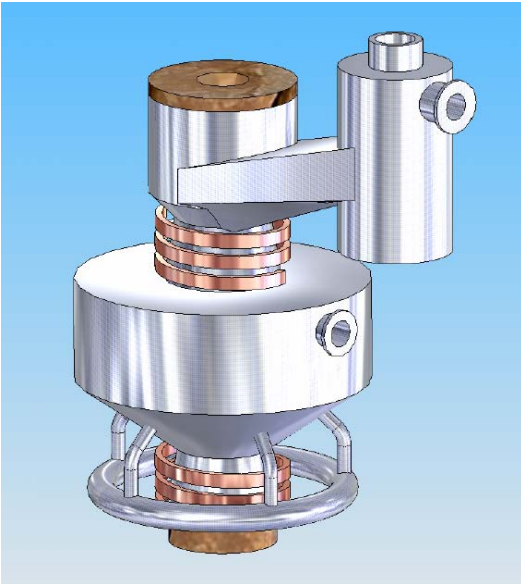
Tabelle CDL/MUL: Schmelzpunktsuntersuchungen im Erhitzungsmikroskop

Durch Schmelzversuche im Labor mit entsprechend größeren Mengen konnten diese Ergebnisse weitgehend bestätigt werden. Die vergleichsweise niedrige Schmelzbarkeit des Breitenfeldstaubes lässt sich auf den hohen Anteil an Siliziumoxid zurückführen. Wird dem Material ermöglicht, großteils aufzuschmelzen und sich in hochschmelzende Bestandteile zu lösen, ist ein niedriger Schmelzpunkt realisierbar. Gelingt es nicht hoch schmelzende Phasen durch ein höheres Angebot an Schmelzevolumen zu lösen, wird die Gesamtschmelzbarkeit deutlich negativ beeinflusst.

Der im Vergleich zur oxidierenden Fahrweise bei reduzierender deutlich niedrigere Schmelzbereich dürfte auf die Cr-Oxidverflüchtigung und Zn-Verdampfung zurückzuführen sein. Insbesondere die Cr-/Fe-Oxidverbindungen sind im oxidierenden Bereich stabil refraktär.

Industriekonzept

Aufgrund der durchgeführten Arbeiten konnte ein erster Vorschlag hinsichtlich industriellem Aufbau einer InduCarb-Anlage erarbeitet werden:



Das Konzept berücksichtigt die letzten Erkenntnisse aus den kinetischen Untersuchungen der metallurgischen Reduktion, sowie wirtschaftliche Aspekte. Erkennbar ist im oberen Bereich der InduCarb-Retorte die Flüssigschlacken-Aufgabe (Tundish), der Schräg-Schacht zur Koks-Vorwärmung, die induktiv beheizte Zn-Kolonne, die Fe-Kolonne (Wärmeeintrag mittels Sauerstoff-Koksvergasung), sowie der induktiv beheizte Abstichteil zur Reduktion der hoch-sauerstoffaffinen Elemente der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems (Cr, V, Mo, etc.) .

Vorschlagsgemäß erfolgt der gemeinsame kontinuierliche Abstich (Schlacke, Metallphase) in einem fahrbaren Vorherd. In diesem Vorherd findet nach dem erfolgten Abstich diskontinuierlich in einer Ruhephase die Separation der Schlacke- von der Metallphase statt.

Die Schlacke wird anschließend mittels Druckwasser zu einer amorphen zementgängigen Schlacke granuliert, die Metallphase in einer Hitze dem Stahlwerk zugeführt werden.

3.3. InduCarb - Abgaslinie

Praktische Untersuchungen in Bezug auf Koksvorwärmung mittels InduCarb-Abgas (CO, Zn-Dampf) sind aufgrund der geringen Durchsätze in der Versuchsanlage (Barbarahalle) nicht sinnvoll.

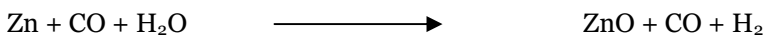
Dennoch wurden hier erste Verfahrensevaluierungen vorgenommen:

- Schrägschacht-Vorwärmer (gravimetrische Förderung aufgrund des Schachtwinkels möglicherweise problematisch)
- Strahlungskanal-Rüttelrinne
- Indirekt beheizter Thermokanal

Wichtig ist bei allen Konzepten, dass das gekühlte Abgas eine Temperatur von $> 910^{\circ}\text{C}$ aufweist, um Zn-Kondensation und damit Aufbau eines internen Zn-Kreislaufes zu vermeiden.

Gasreforming

Zur Gewinnung von hochwertigem, reinen ZnO sowie Ausnutzung der chemischen (Zn-Dampf) und fühlbaren Energie (CO, Zn/ZnO) des InduCarb-Abgases wird diesem Wasser eingespritzt. Dabei wird der Zn-Dampf zu festem ZnO-Staub und Wasserstoff in einer endothermen Reaktion umgesetzt:



ZnO wird aus dem Gas abgetrennt (Zyklon, Filter, etc.) und das verbliebene Restgas (CO+H₂) dem Flashreaktor als Brenngas zugeführt. Erste thermodynamische (Gleichgewichts-) Berechnungen durch CDL/MUL (Fact Sage) bestätigen diese Möglichkeit.

4. Weitere F&E-Arbeiten (TVT, CDL, BEG)

Flashreaktor

- Optimierung Staubrezepturen zur Schmelzbereichs-Absenkung (Phase 2)
- Brenner Upscaling, Strömungsanalyse (Gesamtprojekt-Begleitung)
- Stoffliche und energetische Bilanzierung der Vorgänge in der Brennkammer

InduCarb

- Erarbeitung Abstichkonzept, Implementierung, Versuche in der Barbarahalle
- Erweiterung und Installation Retortengaslinie, Probennahme für ZnO, Nachverbrennung CO

- Temperaturmessung Kokssäule (Pyrometer ?)
- Vorversuche Inducarb
- Koppelversuche Flashreaktor – InduCarb mit optimierter Zwischenschlacke
- Sicherheitstechnische Aspekte
- Evaluierung InduCarb - Pilot

Abgaslinie-InduCarb

- Kinetikstudie zum Gasreforming
- Verfahrenstechnisches Grobkonzept
- Sicherheitstechnische Aspekte

DI Alfred Edlinger, Tribovent Verfahrensentwicklung GmbH