

Montanuniversität Leoben

Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik

**Wissenschaftliche Untersuchung der
thermochemischen Vorgänge im
Flash-Reaktor**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades „Doktor der
Montanwissenschaften“ (Dr. mont.)
an der Montanuniversität Leoben

vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Bernhard Geier, BSc

Leoben, November 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Ort/Datum

Unterschrift

Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei Prof. Harald Raupenstrauch bedanken, für die Förderung meiner Person und die wissenschaftliche Betreuung über die letzten Jahre.

Dem gesamten Team am TPT-insbesondere der Flashi-Crew Wolfgang, Wolfi, Franz, Christoph und Arnold für die technische Unterstützung und die Anregungen sowie die Kollegialität, insbesondere während der schweißtreibenden Kampagnen.

Besonderer Dank gilt meinen fleißigen Korrekturleser/innen allen voran Julia Grill, welche die Dissertation in der Qualität maßgeblich steigern konnte. Auch Christian Weiß für Rat und Tat bei Fragestellungen zum Stofftransport.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Industriepartnern, allen voran der voestalpine für die langfristige Förderung des Projektes.

Meinen Eltern für die immerwährende Unterstützung auch im fortgeschrittenen Alter ;).

Nicht zuletzt möchte ich eine besonderen Person in meinem Leben erwähnen, dessen Unterstützung ich mir immer sicher sein kann. Auch wenn ich meine Gefühle nicht immer so ausdrücken kann wie du es verdienst. Danke Yvonne

Kurzfassung:

Die Rezyklierung eisenhaltiger Reststoffe an einem Hüttenstandort wird oft durch Störstoffe limitiert oder gar unmöglich gemacht. Insbesondere der Eisen-Zink Verbund beschäftigt seit Jahren die Stahlhersteller. Durch den Einsatz von verzinkten Schrotten werden nicht unerhebliche Zinkfrachten in den Prozess der Stahlherstellung eingebracht. Um die dabei anfallenden Stäube auf die Hochofenroute rückzuführen, darf ein prozessabhängiger Grenzwert an Zink nicht überschritten werden. Gleichzeitig ist eine kostenneutrale oder gewinnbringende Entsorgung dieser zinkhaltigen Stäube erst ab einem Zinkgehalt ab ca. 20 % möglich. Da die meisten Stahlwerksstäube Zinkgehalte aufweisen die zwischen diesen Grenzen liegen, bleibt nur die Möglichkeit einer kostenintensiven externen Verwertungslösung.

Der Flash-Reaktor bietet die Möglichkeit diese Stahlwerksstäube am Hüttenstandort in zwei vollkommen stofflich verwertbare Fraktionen zu separieren. Das gewonnene Eisen soll als Eisenoxid in der Hochofenroute, das wiedergewonnene Zink als Sekundärrohstoff zur Zinkherstellung eingesetzt werden.

Möglich gemacht wird dies durch den RecoDust Prozess, welcher bei Temperaturen um 1700 °C Eisen und Zink durch selektive Verflüchtigung trennt. In der Reaktorkammer wird ausschließlich über einen Erdgas-Sauerstoffbrenner eine reduzierende Atmosphäre eingestellt. Der Staub wird mithilfe von reinem Sauerstoff über einen speziell entwickelten Staubeintrag direkt in die Brennerflamme gefördert, in Sekundenbruchteilen erfolgen die Aufschmelzung der Metalloxide und die selektive Reduktion. Alle nichtflüchtigen Bestandteile sammeln sich am Boden des Reaktors und werden über einen diskontinuierlichen Abstich abgezogen, während der Abgasstrom die flüchtigen Komponenten aus der Reaktorkammer führt. In der Nachverbrennung werden nicht vollkommen ausreagierte Bestandteile des Abgases und die metallisch vorliegenden Elemente nachverbrannt, aufoxidiert und anschließend die festen Bestandteile in einem Gewebefilter abgetrennt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit den thermochemischen Vorgängen in der Reaktorkammer und mit der Weiterentwicklung der Pilotanlage. Es erfolgt eine detaillierte Auswertung der durchgeführten Schmelzkampagnen und eine versuchsreihenübergreifende Bewertung der Produkte.

Abstract:

The recycling of iron containing residues is often limited or prohibited through impurities. Especially the compound of zinc and iron is a long term problem within the iron and steel industry. Zinc coated scrap brings a significant amount of zinc into the production route. In order to recycle steel mill dusts and residues internally, a zinc limit is set by the blast furnace operators. Simultaneously, a cost neutral or profitable external treatment is only manageable for zinc contents over 20%. Unfortunately, the zinc contents of these dusts are often between the limits.

The Flash-Reactor offers a possibility of an on-site treatment to gain two separate usable fractions. The regained iron is used on the blast furnace route and the extracted zinc can be reused within the primary zinc production as a secondary resource.

The RecoDust-Process separates iron and zinc at temperatures of about 1700 °C through selective volatilization. In the reaction vessel under-stoichiometric conditions are provided by an oxygen-natural gas burner. Through a special melting cyclone the dusts are directly fed into the burner flame and the metal oxides are melted within fractions of a second. All nonvolatile components gather at the bottom and are discontinually tapped, while the volatiles leave the reaction chamber with the flue gas. In the following gas cleaning the flue gas is oxidized by post combustion and a baghouse filter separates the solid gas components.

Within this thesis the thermo-chemical processes in the reaction vessel are analyzed. The pilot plant is further optimized and a detailed evaluation of the performed smelting campaigns is presented. Additionally, a collective examination of all campaigns regarding the product quality has been performed.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Akronyme.....	V
1 Motivation und Aufgabenstellung	1
2 Der RecoDust Prozess	3
2.1 Das RecoDust-Verfahrensprinzip.....	4
2.2 Umsetzung des Verfahrensprinzips in der Flash-Reaktor Pilotanlage.....	7
3 Chemisch-Physikalische Vorgänge im Flash-Reaktor	13
3.1 CFD-Simulation des Flash-Reaktors [5].....	14
3.2 Relevante Stoffdaten der Staub- und Gasphase.....	17
3.3 Betrachtung des Wärmetransportes im Flash-Reaktor.....	19
3.4 Betrachtung des Stofftransportes im Flash-Reaktor.....	28
4 Ergebnisse der Schmelzkampagnen	40
4.1 Ergebnisse der Kampagnen 01 – 04.....	40
4.2 Ausgangssituation nach Kampagne 04.....	42
4.3 Kampagne 05 [24]	43
4.3.1 Umbau- und Optimierungsarbeiten vor der Kampagne 05	43
4.3.2 Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 05	46
4.3.3 Ergebnisse Kampagne 05	48
4.3.4 Interpretation der Ergebnisse Kampagne 05.....	50
4.4 Kampagne 06 [27]	52
4.4.1 Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 06	52
4.4.2 Ergebnisse der Kampagne 06	53
4.4.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 06	56
4.5 Kampagne 07 [30]	58
4.5.1 Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 07	58
4.5.2 Ergebnisse der Kampagne 07	60
4.5.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 07	65
4.6 Kampagne 08 [33]	66

4.6.1	Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 08	66
4.6.2	Ergebnisse der Kampagne 08	68
4.6.3	Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 08	71
4.7	Kampagne 09 [34]	72
4.7.1	Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 09	72
4.7.2	Ergebnisse der Kampagne 09	75
4.7.3	Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 09	80
5	Kampagnenübergreifende Auswertungen.....	81
5.1	Zusammenstellung der Versuchsdaten	81
5.2	Massen- und Energiebilanzierung	85
5.2.1	Rohdaten und Fehlerbetrachtung	85
5.2.2	Kalkulation der Massenströme	87
5.2.3	Abschätzung des Energiebedarfs einer Großanlage	92
5.3	Umbauarbeiten an den Brennern	95
5.3.1	Der Flash-Reaktor Kopf [4]	95
5.3.2	Bisher verwendete Brennerlanzen	98
6	Schlussfolgerungen	103
7	Ausblick.....	106
8	Literaturverzeichnis.....	108
8.1	Tabellenverzeichnis	111
8.2	Abbildungsverzeichnis	112
Anhang	113

Akronyme

Abkürzungen und Symbole

BÖ	Böhler
°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer
d.h.	das heißt
DSG	dry slag granulation
EAF	electric arc furnace
FKS	Feineisen Kellerschlacke
FS	Feinstaub
ges.	gesamt
GiS	Gichtschlamm
GrS	Grobstaub
Gxx	Gichtschlamm xx
HOS	Hochofenschlacke
IBN	Inbetriebnahme
K	Grad Kelvin
kg	Kilogramm
KJ	Kilojoule
Kxx	Kampagne xx
LD	Mischung Linz-Donawitz
m.-%	Massenprozent
m ³	Kubikmeter
n.a.	nicht analysiert
n.b.	nicht berechnet
rel.	relevant
SMxx	Staubmischung xx
unbest.	unbestimmt
VAS	voestalpine Stahl
VM	voest Mischung
VMG	voest Mischung mit Gichtschlamm
VTS	Verteilungsschlüssel
z.B.	zum Beispiel

Zxx Zink xx

Chemische Formelzeichen

Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
As	Arsen
C	Kohlenstoff
CaO	Calciumoxid
CaO ges.	Calciumoxid gesamt
Cd	Cadmium
Cl	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
Cr tot.	Chrom gesamt
Cr ₂ O ₃	Chrom(III)-oxid
Cu	Kupfer
F	Fluor
Fe	Eisen
Fe met.	Eisen metallisch
Fe tot.	Eisen gesamt
Fe ₂ O ₃	Eisen(III)-oxid
FeO	Eisen(II)-oxid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
Hg	Quecksilber
K	Kalium
K ₂ O	Kaliumoxid
MgO	Magnesiumoxid
Mn	Mangan
Na	Natrium
Na ₂ O	Natriumoxid
P	Phosphor
P tot.	Phosphor gesamt
P ₂ O ₅	Phosphorpentoxid
Pb	Blei
PbO	Blei(II)-oxid

S	Schwefel
SiO ₂	Siliziumdioxid
V	Vanadium
Zn	Zink
ZnO	Zinkoxid

Verwendete Formelzeichen

λ_f	Wärmeleitfähigkeit Fluid
Bi	Biotzahl
Bi _r	Biotzahl mit Strahlungsanteil
cp _f	Wärmekapazität Fluid
H _r	Reaktionsenthalpie
H _s	Schmelzenthalpie
M _i	Molmasse
Nu	Nusseltzahl
Nu _{lam}	Nusseltzahl laminar
Nu _{turb}	Nusseltzahl turbulent
Oh	Ohnesorge-Zahl
Pr	Prandtlzahl
Re	Reynoldszahl
s	charakteristische Länge
T	Temperatur
t	Zeit
T _a	Starttemperatur
T _f	Temperatur Fluid
T _p	Temperatur Partikel
T _s	Schmelztemperatur
T _u	Temperatur Umgebung
v	Geschwindigkeit
We	Weber Zahl
y _i	Molenbruch
α	Wärmeübergangskoeffizient
α_r	Wärmeübergangskoeffizient Strahlung
β	Wärmeausdehnungskoeffizient
ε	Emissionskoeffizient

η_f	Dynamische Viskosität Fluid
η_p	Dynamische Viskosität Partikel
λ_p	Wärmeleitfähigkeit Feststoff
ρ_f	Dichte Fluid
ρ_p	Dichte Partikel
σ	Stefan-Boltzmann Konstante $5,67 \cdot 10^{-8}$ W/m^2K^4
σ_p	Oberflächenspannung Partikel
x_i	Massenbruch der Komponente i

1 Motivation und Aufgabenstellung

Schlacken, Stäube, Schlämme und Abwässer sind jene Nebenströme, welche unweigerlich bei Produktionsprozessen in der metallurgischen Industrie anfallen und einer entsprechenden Nachbehandlung, Verwertung oder Deponierung zugeführt werden müssen. Durch stetige Verschärfung der Umweltauflagen für die Deponierung solcher Rückstände wird diese immer schwieriger und teurer. Das Herstellen von Produkten mit hoher Wertschöpfung aus den Rückständen steht im Mittelpunkt für Betreiber von metallurgischen Anlagen. Die Verwertung von Schlacken ist aufgrund der größeren Mengen sehr viel weiter vorangeschritten als die Verwertung von Stäuben und Schlämmen. Diese müssen oft unter massiven prozesstechnischen Aufwand extern entsorgt oder einer Deponierung zugeführt werden.

Da speziell Stäube aus der metallurgischen Industrie einen hohen Wertkomponentenanteil aufweisen, ist die ökologisch und ökonomisch beste Variante zur Verwertung dieser Kuppelprodukte das Wiedereinbringen in den internen Stoffkreislauf oder die Herstellung eines verkaufsfähigen Produktes. Aufgrund der Anreicherung von störenden Verunreinigungen für den Produktionsprozess, insbesondere in der Staub- und Schlammfraktion, ist ein Schließen des Stoffkreislaufes nur nach entsprechender Aufbereitung überhaupt möglich und sinnvoll.

Ein großes ungenutztes Potential bieten hier Stäube aus der Eisen- und Stahlindustrie, welche hohe Gehalte an Wertstoffen in ihrer Zusammensetzung aufweisen. Diese Stäube bestehen zum Großteil aus Eisen, Zink und basischen Bestandteilen. In ihrer Summe sind diese Stäube, aufgrund des Zinkgehaltes, nur begrenzt als sekundäre Einsatzmaterialien in der Eisen- und Stahlherstellung geeignet. Mit dem RecoDust Prozess ist es möglich Eisen und Zink zu trennen und zwei, in den jeweiligen Industrien verwertbare Produkte zu erzeugen.

In der bisherigen Projektlaufzeit erfolgte die Planung, Konstruktion und Inbetriebnahme der Flash-Reaktor Pilotanlage am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik. Es erfolgten der Einsatz von Konverterfeinstäuben und die Evaluation der geeigneten Betriebsparameter und Anlageneinstellungen.

Im Rahmen dieser Dissertation soll, aufbauend auf den bereits bestehenden Erkenntnissen, die Weiterentwicklung der Pilotanlage erfolgen. Der Einsatz neuer Materialien aus den Hüttenwerken Linz und Donawitz soll weiteren Aufschluss über die

Prozessparameter und das Verhalten unterschiedlicher Einsatzmaterialien in der Anlage geben. Auch der Testbetrieb von hochschmelzenden Staubfraktionen aus der Edelstahlherstellung soll ermöglicht werden.

Ein weiteres Kernthema ist die wissenschaftliche Aufarbeitung der chemisch-physikalischen Vorgänge in der Pilotanlage. Der Ablauf von Hochtemperatur-Reduktionsreaktionen an Staubteilchen im Flash-Reaktor ist essenziell für den gesamten Prozess. Aufgrund der Phasenänderung und Reaktionen der eingebrachten Stoffe, ergeben sich bei den vorherrschenden Betriebsparametern und Strömungsverhältnissen komplexe thermochemische Vorgänge in der Reaktorkammer. Die daraus gewonnen Erkenntnisse sollen eine weitere Effizienz- und Qualitätssteigerung der Pilotanlage und einer möglichen Großanlage ermöglichen.

Das Herzstück der Pilotanlage ist die Einbringung des staubförmigen Materiales mittels eines speziell designten Staubeintrages in die Reaktorkammer. Mittels konstruktiver Maßnahmen gilt es ein optimiertes Design der Brennerlanze zu finden. Eine weitere Verbesserung der Anlagentechnik, insbesondere der Kühlung ist aufgrund der Schadensfälle der letzten Versuchsreihe essenziell.

Neben der Anlagenoptimierung sollen die bereits getätigten Versuchsreihen mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Schmelzkampagnen übergreifend ausgewertet werden. Auf Basis der Beobachtungen und Versuchsergebnisse können über den Einsatz von Materialbilanzen Rückschlüsse auf das Anlagenverhalten und noch nicht eingesetzter Materialströme gezogen werden.

2 Der RecoDust Prozess

Dieses Kapitel beschreibt das Verfahrensprinzip des einstufigen und des zweistufigen RecoDust-Prozesses und die Umsetzung des einstufigen Prozessprinzips in der Flash-Reaktor Pilotanlage. Es folgen detaillierte Beschreibungen einzelner Anlagenteile, welche die Basis für die nachfolgend ausgearbeiteten chemisch-physikalischen Vorgänge in der Anlage bilden.

Die Konstruktion der Pilotanlage erfolgte in den Jahren 2008 bis 2010 unter der Mitwirkung vieler Partner aus Industrie und Wissenschaft. Seit der Heißinbetriebnahme im Juli 2010 konnten zehn Schmelzkampagnen durchgeführt und insgesamt 8501 kg unterschiedlichster Reststoffe der Eisen- und Stahlindustrie prozessiert werden. Zwischen den Versuchsreihen erfolgten jeweils die Auswertung der Versuche sowie die Optimierung der Pilotanlage.

2.1 Das RecoDust-Verfahrensprinzip

Analog zu anderen pyrometallurgischen Verfahren nutzt auch der RecoDust-Prozess das Prinzip der selektiven Verflüchtigung zur Abtrennung von Wertkomponenten und Schadstofffraktionen. Für die Reststoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie, dem primären Einsatzmaterial, ist die zu verflüchtigende Komponente das Element Zink. Dies ist in der Stahlindustrie ein unerwünschtes Element, in der richtigen Qualität ein wertvoller Recyclingstoff in der Zinkindustrie

Ziel ist die Erzeugung von zwei völlig separaten und stofflich verwertbaren Produkten ohne weitere Stoffströme, welche einer zusätzlichen Behandlung oder Entsorgung zugeführt werden müssen. Für die oxydische Phase ist eine Rückführung auf die Hochofenroute als Eisenerzsubstitut geplant, der entstehende Produktstaub soll als sekundäres Zinkoxid in der Zinkelektrolyse Verwendung finden. Für den Einsatz als Sekundärrohstoff ist der Zinkgehalt die entscheidende Größe, da ein hütteninternes Recycling nur bei entsprechend niedrigen Zinkfrachten möglich ist. Für den Einsatz der mit Zink beladenen Fraktion wird ein maximaler Zinkgehalt angestrebt, wobei geringe Gehalte an störenden Begleitelementen wie Chlor Fluor und Eisen vorteilhaft sind. Die Schlackefraktion wird unter anderem durch Phosphor, Kupfer, Schwefel, Alkalien und Halogene negativ beeinflusst. Aufgrund der sehr geringen Konzentrationen in den Einsatzmaterialien und der geringen Menge des erzeugbaren Eisenerzsubstitutes (ca. 1%) im Einsatzmüller des Hochofens sind die Einsatzmöglichkeiten primär durch das Zink limitiert.

In **Abbildung 1** ist das Grundprinzip des einstufigen RecoDust-Prozesses dargestellt. In der Reaktorkammer wird ausschließlich über einen Erdgas-Sauerstoffbrenner eine reduzierende Atmosphäre eingestellt. Bei einer Reaktortemperatur von bis zu 1900 °C wird der Staub mithilfe von reinem Sauerstoff über einen speziell entwickelten Staubeintrag direkt in die Brennerflamme gefördert, in der in Sekundenbruchteilen die Metalloxide aufgeschmolzen und selektiv reduziert werden. Daher auch die Namensgebung für die Pilotanlage: Der Flash-Reaktor.

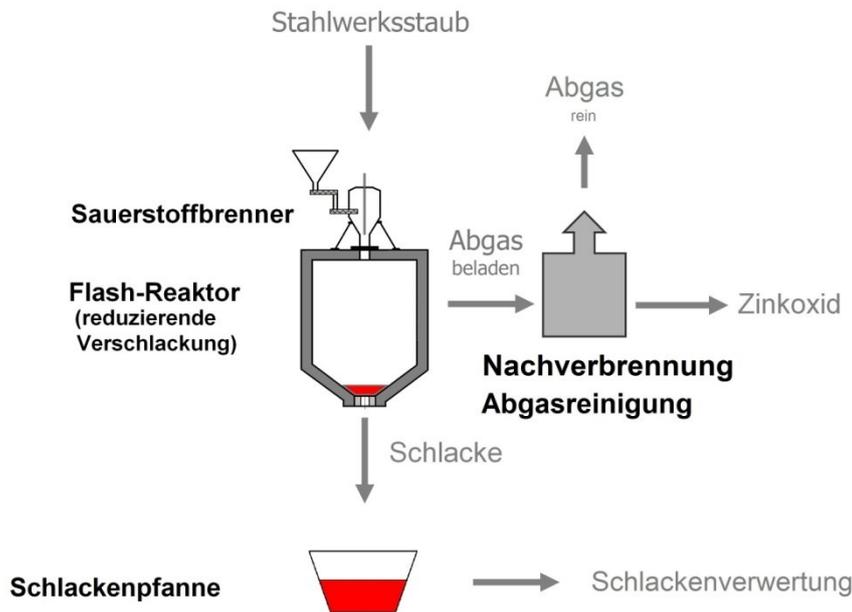


Abbildung 1: Das Verfahrensprinzip des einstufigen RecoDust-Prozesses [1]

Im Herzstück der Pilotanlage erfolgt die Separation, bei der sich nichtflüchtige Bestandteile wie Eisen oder Schlackegänger am Boden des Reaktors ansammeln und anschließend über einen diskontinuierlichen Abstich abgezogen werden. Die dabei entstehende oxydische Phase kann einer weiteren stofflichen Verwertung und/oder energetischen Nutzung zugeführt werden. Die in den Abgasstrom verflüchtigten Komponenten werden mit diesem aus der Reaktorkammer geführt. Dieser Strom enthält primär das reduzierte, metallisch vorliegende Zink, aber auch flüchtige Elemente wie Blei, Chlor, Fluor und geringe Mengen mitgerissene nichtflüchtige Staubanteile, welche einer Gasreinigung zugeführt werden. Dort werden nicht vollständig ausreagierte Bestandteile des Abgases und die metallisch vorliegenden Elemente nachverbrannt, aufoxidiert und nach der Kühlung des Abgases mit einem Gewebefilter abgetrennt. Das gereinigte Abgas wird über einen Kamin in die Atmosphäre geleitet.

Grundsätzlich kann der Prozess auch zweistufig realisiert werden. Im ersten Schritt erfolgt eine Verschlackung des Einsatzmaterials nach dem gleichen Prinzip, jedoch in einer oxidierenden Atmosphäre. Das Zinkoxid wird hier nicht reduziert, lediglich die flüchtigen Elemente und Verbindungen werden mit dem Abgas ausgetragen. Hier insbesondere Blei und die für die Zinkelektrolyse besonders nachteiligen Elemente Chlor und Fluor. Chlor führt zu Elektrodenkorrosion und Fluor zu einer Anhaftung der Zinkschicht an den Elektroden. Die Abgasreinigung erfolgt analog zum einstufigen Prozess und muss der Beladung angepasst werden. Eine Nachverbrennung ist optional und normalerweise nicht nötig. In der Schlacke verbleibt eine Eisen-Zink Legierung, welche schmelzflüssig in die zweite Prozessstufe, die sogenannte InduCarb, geführt wird. Diese besteht aus einem induktiv beheizten Koksbett in dem die Separation Eisen – Zink erfolgt. Das dampfförmige, metallische Zink wird ausgetragen und nach einer Nachverbrennung aus dem Abgas gefiltert. Die Schlacke und eine Eisenlegierung können separat aus der InduCarb ausgetragen werden. Erwartet wird eine höhere Produktqualität, da sich ein sehr viel höherwertiges, alkalienfreies Zinkprodukt abscheiden lässt. Auch in der Eisenlegierung wird, aufgrund des höheren Reduktionspotentials des Koksбетtes, ein geringerer Zinkgehalt erwartet. Aufgrund der Komplexität der Kombination der beiden Pilotanlagen und der ausgezeichneten Ergebnisse der einstufigen Ausführung ist dieser Prozessschritt noch nicht realisiert.

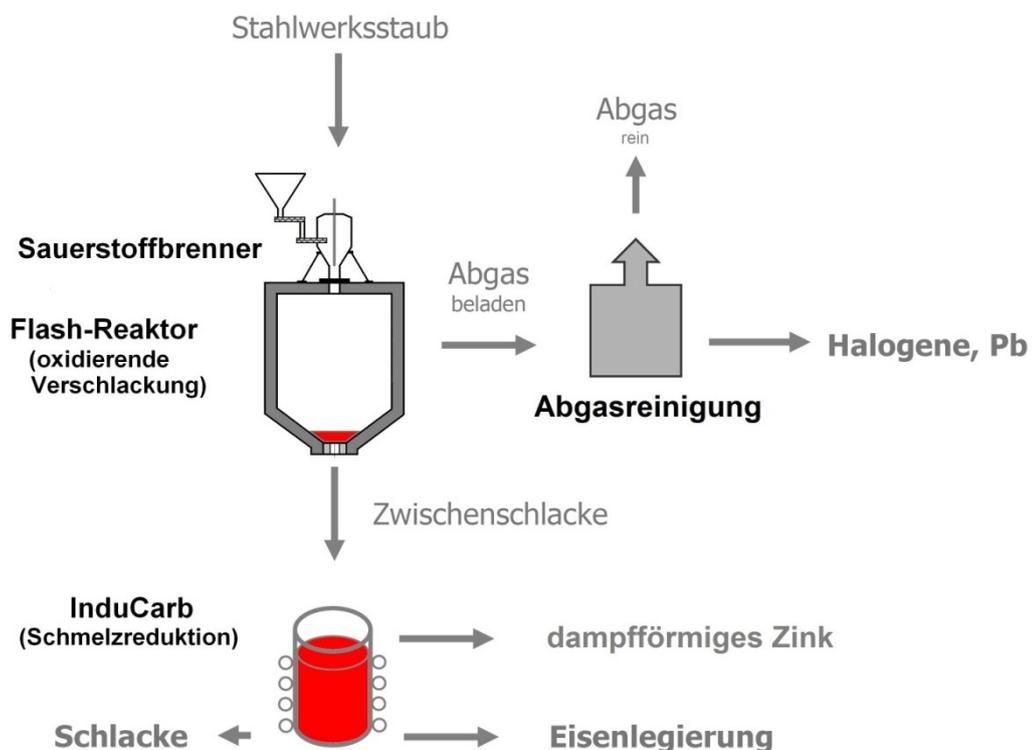


Abbildung 2: Konzept des zweistufigen RecoDust-Prozesses [1]

2.2 Umsetzung des Verfahrensprinzips in der Flash-Reaktor Pilotanlage

Die Umsetzung des gerade beschriebenen einstufigen RecoDust Prinzips erfolgte am Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik in einer Pilotanlage, dem Flash-Reaktor. Eine Isometrieansicht der Pilotanlage samt Beschriftung ist in **Abbildung 3** zu sehen. In der Reaktorkammer herrschen, abhängig von der individuellen Charakteristik des Einsatzmaterials, Temperaturen von bis zu 1900 °C und eine, durch den Brenner einstellbare, unterstöchiometrische Atmosphäre. Für das Aufschmelzen anderer staubförmiger Güter kann jede beliebige Atmosphäre und Temperatur bis 1900 °C realisiert werden.

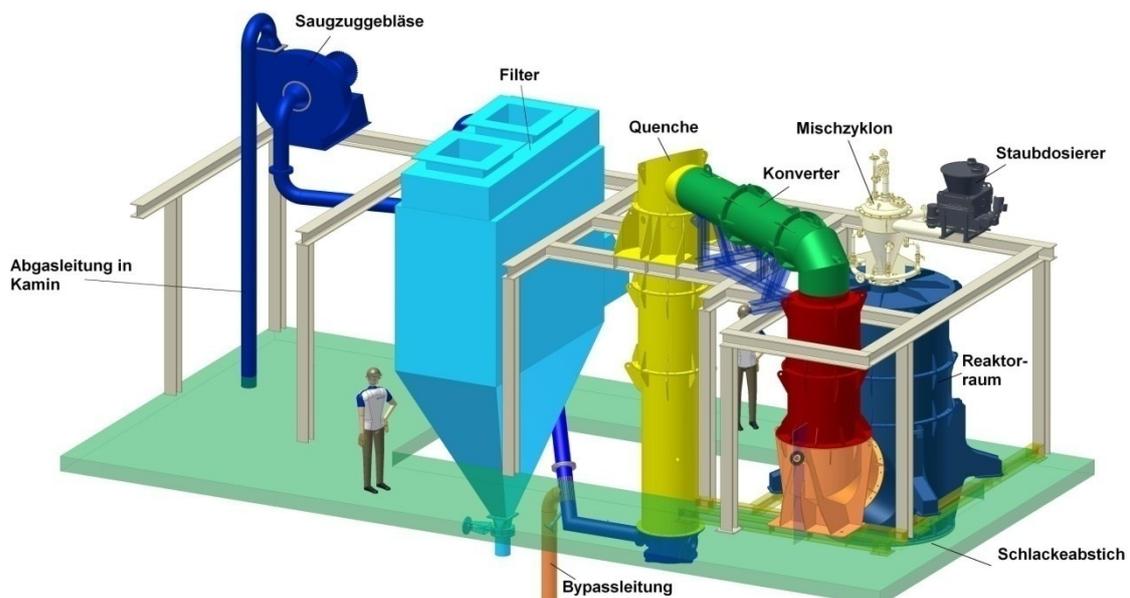


Abbildung 3: Isometrieansicht der Flash-Reaktor Pilotanlage [2]

Die Unterstöchiometrie wird lediglich durch die Abgasnachverbrennung und Kühlung limitiert, da der Kühlbedarf überproportional mit der eingestellten Luftzahl zunimmt. In **Abbildung 4** ist ein Schnitt der Anlage dargestellt, welcher auch die Hauptabmessungen der Anlage zu entnehmen sind.

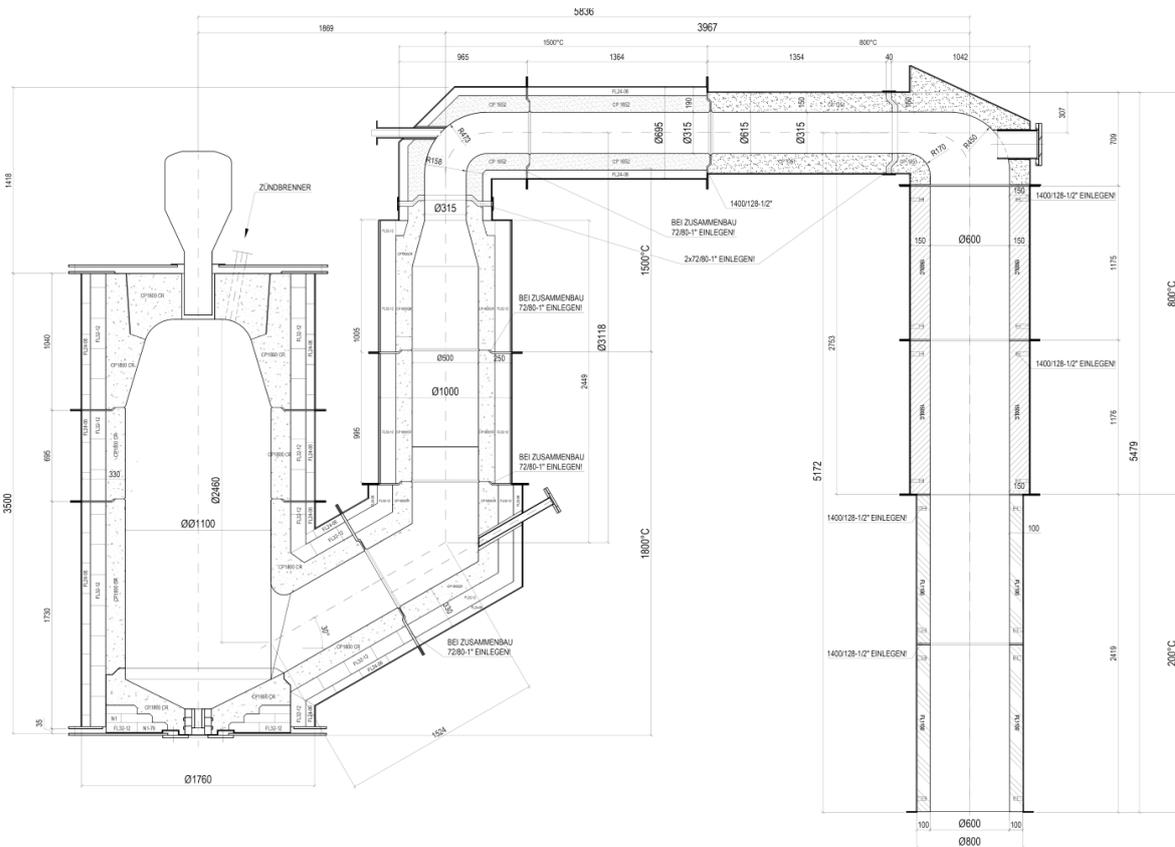


Abbildung 4: Schnitt durch die Anlage mit Hauptabmessungen [3]

Grundsätzlich kann das Verfahrensprinzip in vier Prozessschritte unterteilt werden: Die Verschlackung, die Nachverbrennung, die Abgaskühlung und als letzten Schritt die Abtrennung der festen Bestandteile. Der erste und kritische Verfahrensschritt stellt die Verschlackung des eingesetzten Staubmaterials dar. Diese beginnt im sogenannten Flash-Reaktor-Kopf, einer Kombination aus Mischzyklon, Staubförderungseinheit, Kühltopf und Brennerlanze. Dort wird der Staub mit reinem Sauerstoff angereichert und durch den Gasstrom in einer rotierenden Bewegung direkt in die Flamme der mittig positionierten, understöchiometrisch betriebenen Brennerlanze gefördert. Ziel ist das schnellstmögliche Aufschmelzen und die anschließende Reduktion des im Staub enthaltenen Zinkoxides. Die direkte Einbringung in die Flamme garantiert ein schnelles Aufschmelzen und fördert die Kinetik der Zinkoxidreduktion. Der Flash-Reaktor-Kopf ist zentral über der Reaktorkammer angeordnet und in **Abbildung 5** dargestellt.

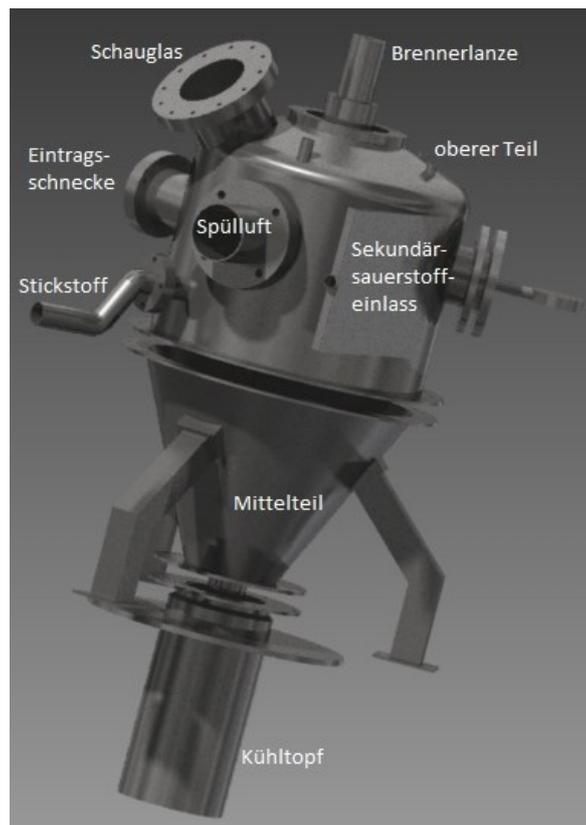


Abbildung 5: Flash-Reaktor-Kopf [4]

Der Kopf trägt die Anschlüsse für alle Betriebsmedien und dient als Halterung für die mittig sitzende Brennerlanze. Die Brennerlanze hat neben einem Sauerstoff- und Erdgas- auch einen Stickstoffanschluss. Beim Abstichvorgang wird der Brenner abgestellt, die Lanze mit Stickstoff gekühlt und nach oben eingezogen. Dies sorgt für eine durchgehende Kühlung der Lanze und eine inerte Atmosphäre in der Anlage während des Abstichvorganges. Am oberen Teil sind auch die Einlässe für den Sekundärsauerstoff und den Staub, welche sich gegenüberliegen, positioniert. Durch diese Anordnung und den langgezogenen schmalen Einlass des Sekundärsauerstoffes werden, an einen Zyklon angenäherte Strömungsverhältnisse, des von der Staubförderungsschnecke eingebrachten Staubes sichergestellt. Der Sekundärsauerstoff ist jener Sauerstoffstrom, der vom Brennersauerstoff abgezweigt wird, um den eingetragenen Staub im Kopf anzureichern und weiter zu fördern. Die Staubförderungsschnecke ist mit einem speziellen Lochblech versehen, welches für einen über die Länge konstanten Staubeintrag sorgt, wobei ein Abwurfbild und die Schnecke in **Abbildung 6** zu sehen sind.



Abbildung 6: Staubförderschnecke mit Abwurfbild [1]

In der Realität konnte beobachtet werden, dass die Menge an Sekundärsauerstoff (ca. $20 \text{ m}^3/\text{h}$) zu gering ist, um eine effektive zyklonartige Strömungsführung des Staubes zu gewährleisten. In der Praxis wird der Staub ca. eine Vierteldrehung mitgerissen und fällt dann in den Mittelteil bzw. den Kühltopf. Nur sehr feine Staubbestandteile folgen der Rotationsströmung. Trotzdem ist der Sekundärsauerstoff notwendig, um die Bildung von Anbackungen an der Spitze des Kühltopfes zu reduzieren. Aufgrund des durch die Luftzahl limitierten Gesamtsauerstoffeintrages bringt jede Erhöhung des Sekundärsauerstoffes auch eine Erniedrigung des zur Verbrennung zur Verfügung stehenden Sauerstoffes und somit eine Verringerung der Flammentemperatur mit sich. Ein zusätzlicher Stickstoffanschluss am Kopf verhindert das Aufsteigen heißer Brenngase aus der Reaktorkammer bei Stillstand des Brenners oder bei Entfernung der Brennerlanze. Im konischen Mittelteil erfolgt die weitere Homogenisierung des Sauerstoff/Staub-Gemisches, bevor es über den Kühltopf in die darunterliegende Reaktorkammer gelangt.

In der Reaktorkammer werden die eingetragenen, fein dispergierten Staubpartikel innerhalb von Sekundenbruchteilen aufgeschmolzen und reduziert. Die feuerfeste Ausmauerung der Reaktorkammer bis zum Beginn des Konverters besteht aus einem Verschleißfutter, welches an den Seitenwänden und teilweise am Boden mit Feuerleichtsteinen zweilagig zugestellt ist. Dieses Isolationskonzept erfordert an besonders kritischen Anlagenteilen eine Kühlung: Dem Kühltopf, welcher als Übergang vom Kopf in die Reaktorkammer fungiert; dem Knie der Reaktorkammer zum Steigrohr, da hier hohe Erosionsbeanspruchungen erwartet werden; und beim Pyrometer-Schauglas aufgrund der geringeren Temperaturbeständigkeit des Glases.

Das Verschleißfutter besteht aus chromhaltigen Korundsteinen (Carathplast 1800-Cr-10 [87 % Al_2O_3 , 10 % Cr_2O_3 und 2,5 % P_2O_5]), welches in die Schlacke durch die chemischen und thermischen Angriffe des Einsatzmaterials ausgewaschen wird.

Aufgrund der Anlagengröße und der Innengeometrie ist die Zustellung als Stampfmasse ausgeführt. Die Abgasstrecke unterliegt geringeren thermischen und keinen chemischen Angriffen mehr und ist mit entsprechenden Feuerleichtbetonen einlagig isoliert.

Nach der Reduktion wird der mit den metallischen Wertkomponenten beladene Abgasstrom aus der Reaktionszone abgezogen, während sich die nichtflüchtigen Staubbestandteile am Boden sammeln. Die schmelzflüssige Phase enthält insbesondere Eisen, die Schlackegänger (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und CaO) und hochschmelzende Elementen (z.B. Cr_2O_3 , Mn oder V). Diese werden nach Beenden des Chargiervorganges batchweise über den Schlackeabstich abgezogen.

Das gasförmige Zink wird zusammen mit den Reaktionsgasen und den flüchtigen Elementen aus der Reaktorkammer über das Steigrohr in den Konverter geführt. Der Abgasstrom enthält neben Zink primär Pb, K, Na, Cl, und F und mitgerissene, nichtflüchtige Bestandteile, insbesondere Fe und CaO, dem sogenannten Carry-Over, welcher maßgeblich von den in der Reaktorkammer ausgebildeten Strömungsverhältnissen beeinflusst wird.

Im Konverter, dem zweiten Prozessschritt, erfolgt die stark überstöchiometrische Nachverbrennung des beladenen Abgasstroms aus der Reaktorkammer durch das Eindüsen von reinem Sauerstoff. Die gasförmig vorliegenden Metalle werden in ihre stabilen Oxidphasen überführt und noch nicht ausgebrannte Anteile des Brenngases, die zur Reduktion in der Reaktorkammer nicht benötigt wurden, vollständig ausgebrannt. Über eine 3-Phasen Lanze werden zusätzlich Wasser und Druckluft eingedüst, um eine erste Erniedrigung der Abgastemperatur von 1700 °C auf ca. 800 °C zu erreichen. Durch die Umstellung der Atmosphäre, kombiniert mit der Abkühlung, fallen die Staubteilchen an Kristallisationskeimen aus. Durch den Carry-Over und die Umlenkung des Abgasstromes entstehen Anbackungen. Insbesondere beim Eintritt des Gases in den Konverter können sich Eisen und Zink ablagern und zum kompletten Verschluss des Converters führen. Ein erhöhter Carry-Over-Anteil fördert die Anbackungen und es resultiert ein geringer Anteil an Zinkoxid im Produktstaub und somit eine schlechtere Produktqualität.

Am Ende des Converters schließt der dritte Prozessschritt, die Quenche an, in der das Abgas auf die maximal zulässige Eingangstemperatur des Filters abgekühlt wird. Über sechs Zweistoffdüsen werden Wasser und Druckluft eingebracht, um die Abgastemperatur von 800 °C auf 150 °C zu reduzieren.

Ein Gebläse zur Falschlufteinbringung und ein Bypass existieren vor dem Filter, um eine Feinregulation der Temperatur vorzunehmen bzw. in ungeplanten Betriebszuständen das Abgas über den Bypass direkt in den Kamin leiten zu können. Im letzten Prozessschritt, einem Tuchfilter, erfolgen die Abgasreinigung und die Entnahme des hochzinkhaltigen Produktstaubes. Nach dem Gewebefilter ist eine LOMAS-Gasanalyse verbaut, um die Konzentration an CO und O₂ online zu kontrollieren und die Anlage über diese Abgasparameter zu regeln.

Vor dem Kamin ist das Saugzuggebläse angeordnet, welches für einen konstanten Unterdruck in der Anlage sorgt und sicherstellt, dass keine Abgasbestandteile aus dem System in die Werkshalle austreten. Das Abgas wird abschließend über den Kamin in die Atmosphäre geleitet.

3 Chemisch-Physikalische Vorgänge im Flash-Reaktor

Für die Ableitung von Empfehlungen für die Gestaltung einer möglichen Großanlage ist eine genaue wissenschaftliche Betrachtung der chemisch-physikalischen Vorgänge in der Flash-Reaktor Pilotanlage notwendig.

Es erfolgt eine Betrachtung relevanter Wärme- und Stofftransportphänomene an kugelförmigen Partikeln anhand realer Prozessbedingungen in der Brennkammer des Flash-Reaktors. Insbesondere das Verhalten der Partikel während der Aufheizphase und die gleichzeitig ablaufenden chemischen Reaktionen bilden ein Kernthema der Arbeit. Bei der Betrachtung der Stofftransportvorgänge erfolgt eine Charakterisierung aller Phänomene, welche einen Einfluss auf den Prozess ausüben. Über die Relevanz des Einflusses kann eine Abschätzung aus den Erfahrungen mit dem Betrieb der Pilotanlage und den wenigen zur Verfügung stehenden Stoffdaten getätigt werden.

Die Betrachtung des Wärmetransportes erfolgt für „kleine“, „mittlere“ und „große“ Partikel, welche d_{10} , d_{50} und d_{90} der Korngrößenverteilung eines typischen Einsatzmaterials darstellen. Zusätzlich sind für jede Partikelklasse zwei Temperaturen betrachtet worden: 1700 °C der mittleren Brennkammertemperatur der meisten Versuche; sowie 2227 °C, dies soll das Verweilen in einer heißen Flammenzone repräsentieren.

Die CFD-Simulation ist ein wichtiges Werkzeug für das Verständnis der Vorgänge innerhalb des Reaktors. Die Simulation ermöglicht es, einzelne auftretende Phänomene einer genaueren Betrachtung zu unterziehen oder aufgestellte Annahmen auszuschließen. Für einige Stoffparameter erfolgt eine Auslesung aus der Simulation und die Verwendung für die Berechnung in dieser Arbeit.

3.1 CFD-Simulation des Flash-Reaktors [5]

Für ein besseres Verständnis der komplexen Vorgänge im Flash-Reaktor sind hier Auszüge aus den Simulationen mit den Programmen Fluent und OpenFoam den Betrachtungen zum Wärme- und Stofftransport vorgezogen. Für die Verfahrensparameter der Simulation sind eine Luftzahl von 0,7 sowie eine Brennkammertemperatur von 1700 °C definiert, alle weiteren Verfahrens- und Simulationsparameter sind [5] zu entnehmen. Die Simulation ermöglicht ein präziseres Ableiten von wissenschaftlichen Fragestellungen und liefert Richtwerte für nicht messbare Verfahrensparameter wie die Strömungsgeschwindigkeit oder die Gaszusammensetzung in der Reaktorkammer.

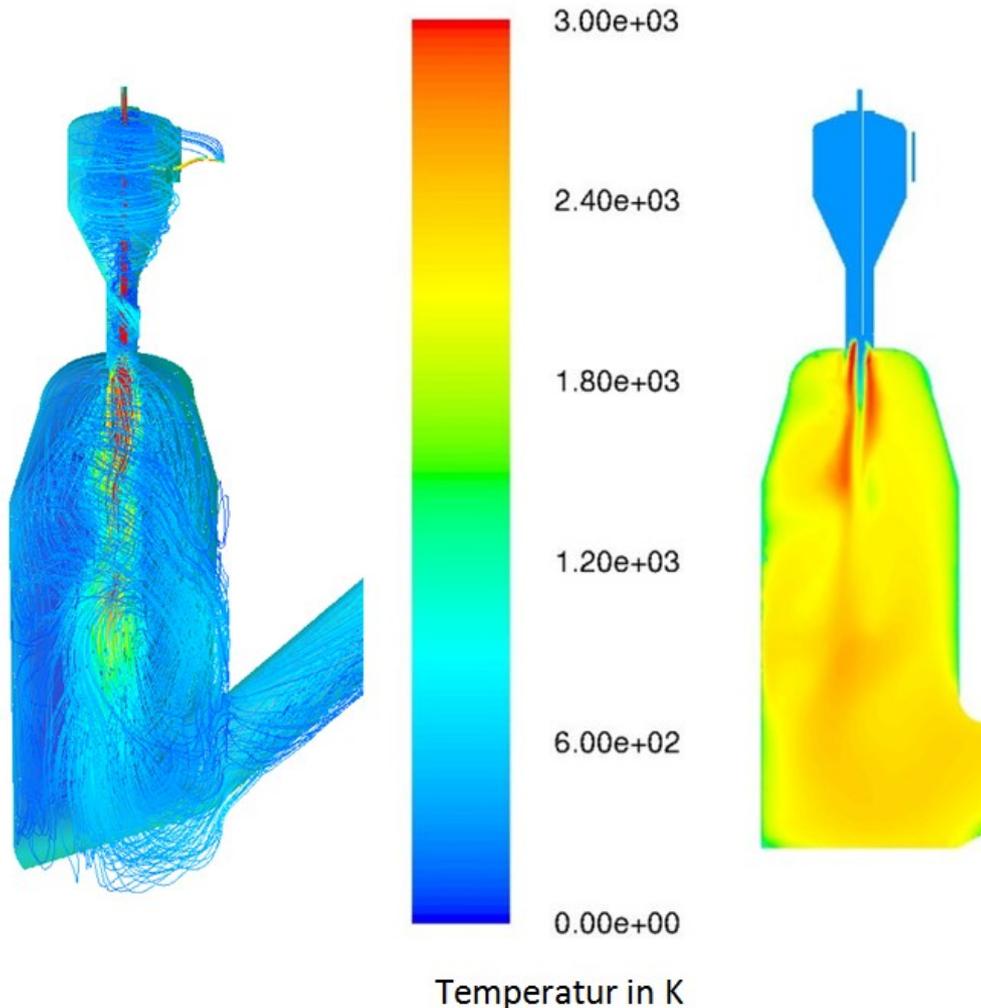


Abbildung 7: Simulationsergebnisse des Brausebrenners Bahnlinien (links) und Temperaturverteilung (rechts in [K]) [5]

In **Abbildung 7** sind in der linken Bildhälfte die Bahnlinien abgebildet, welche sich durch die eingebrachten Brenngase und Oxidationsmedien sowie deren Reaktion ausbilden. Im obersten Reaktorteil ist deutlich die durch den tangential eingingedüsten Sekundärsauerstoff ausgeprägte Rotationsströmung zu erkennen.

Im zentralen Teil des Reaktors wird durch den Impuls des Brausebrenners eine nach unten gerichtete Strömung erzeugt, welche eine höhere Geschwindigkeit als die Umgebung aufweist. Aufgrund der großen Gasmengen die bei einer Luftzahl von 0,7 entstehen, ist der auf der unteren rechten Seite angebrachte Gasabzug unterdimensioniert. In Kombination mit der Reaktorgeometrie wird ein Wirbel vor dem Auslass erzeugt, welcher eine Rückströmung entlang der rechten Reaktorwand (Gasauslassseite) ausprägt und im Reaktor nach oben steigt. Es erfolgt eine Vermischung der, mit Produkten der Zinkreduktion angereicherten Rückströmung und den neu eingebrachten Brenngasen.

Die Temperaturverteilung der Brennkammer ist der rechten Bildhälfte von **Abbildung 7** zu entnehmen. An der Eintragsstelle des Brenngases mit Geschwindigkeiten von ca. 120 m/s (Auslegung der Brennerdüse), zeigen sich kühlere Zonen mit ca. 1000 °C als auch Zonen mit Temperaturen von > 2700 °C (oberes Limit der Simulationsskala). Die kühle Zone im Kern des Brenners ist durch die Düsenform bedingt, diese weist in der Mitte eine Austrittsbohrung auf, aus der Erdgas gerade nach unten in die Brennkammer strömt. Für den exakten Aufbau des Brausebrenners sei auf Kapitel 5.3 verwiesen. Die Störung des Strömungsfeldes durch die ausgebildete Rückströmung ist auch in der Temperaturverteilung zu sehen. Um die Brennerachse bildet sich keine symmetrische Brennerflamme aus, die Rückströmung drückt die Brennerflamme nach links. Im unteren Teil des Reaktors, in welchem die Rückströmung am Stärksten ausgeprägt ist, zeigt sich eine Erhöhung der Temperatur, was auf eine weitere Oxidation des Brenngases schließen lässt.

Aus der Simulation lassen sich folgende Hypothesen zur weiteren wissenschaftlichen Betrachtung ableiten:

Hypothese: Die größeren Partikel der Korngrößenverteilung können der umgelenkten Strömung am Boden des Reaktors nicht folgen und werden nach nur kurzer Verweilzeit in das Schlackebad abgeschieden. Feine Staubpartikel können lange Verweilzeiten in der Gasphase erreichen, bevor sie an der Reaktorwand oder im Schlackebad abgeschieden werden. Im schlechtesten Fall werden die kleinen Partikel über den Gasabzug aus der Reaktorkammer entfernt und im Gewebefilter als Carry-Over abgeschieden.

Fragestellung: Ist die Verweilzeit der Partikel in der Gasphase umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser und gibt es Grenzkorndurchmesser für die Abscheidung im Schlackebad und den Austrag im Carry-Over?

Hypothese: Die beobachtete Rückströmung bringt eine heiße, mit gasförmigem Zink angereicherte Gasphase nahe an den Eintragungspunkt des Staubes und der un- bzw. teilreagierten Gasphase. Es ist eine Störung des Strömungs- und Temperaturfeldes in der CFD-Simulation zu beobachten.

Fragestellung: Wie wechselwirkt diese Rückströmung mit dem Reaktionsverhalten der Gasphase und den Staubpartikeln? Bedingt die heiße Rückströmung eine Temperaturerhöhung und somit eine positive Wirkung auf die Zinkreduktion oder wird diese durch die Partialdrücke von Zink und den Reduktionsgasen ausgeglichen bzw. negativ beeinflusst? Für die Beantwortung dieser Fragestellung ist ein Vergleich eines „idealen Gasabzuges“ (keine Rückvermischung) mit dem Istzustand durchzuführen.

Noch genauer zu erforschen sind die Phänomene des Auftreffens der Staubpartikel an der Reaktorwand. Durch die Versuche konnte beobachtet werden, dass Partikel an die Wand prallen und sich dadurch ein Schlackefilm ausbildet, welcher in das Schlackebad rinnt. Bei einem entsprechend zähflüssigen, dünnen Wandfilm ergeben sich dadurch eine hohe spezifische Austauschoberfläche und eine zusätzliche Reaktionszeit mit der Gasphase. Bei entsprechendem Einfluss des Wandfilms am Anteil der Gesamtentzinkung ist dieser in einer Großanlage zu berücksichtigen.

3.2 Relevante Stoffdaten der Staub- und Gasphase

Für die folgenden Berechnungen stehen die Korngrößenverteilung und der Formfaktor der Stäube (Formfaktor 1 - perfekt kugelförmig) aus den Analysen [6][7] zur Verfügung. Es können nach dem VDI-Wärmeatlas die Stoffwerte reiner Substanzen oder Verbindungen nach folgenden Gleichungen extrapoliert werden [8].

$$\lambda_f = A + B * T + C * T^2 + D * T^3 + E * T^4 \quad (3-1)$$

Zur Berechnung der Viskosität oder Wärmeleitfähigkeit von Gasgemischen kann die Mischungsregel von Wilke herangezogen werden. Analog zur Wärmeleitfähigkeit wird die dynamische Viskosität mit den Gleichungen (3-1) bis (3-3) berechnet. Der Faktor $F_{i,j}$ berücksichtigt die Wechselwirkung der Bestandteile der Gasmischung. Die für die Berechnung verwendeten Parameter sowie die Gaszusammensetzung können dem Anhang entnommen werden.

$$\lambda_f^{gem} = \sum_i \frac{y_i \lambda_{f,i}}{\sum_j y_j F_{i,j}} \quad (3-2)$$

$$F_{i,j} = \frac{1 + [1 + (\frac{\lambda_i}{\lambda_j})^{1/2} * (\frac{M_j}{M_i})^{1/4}]^2}{\sqrt{8 * (1 + \frac{M_i}{M_j})}} \quad (3-3)$$

Die Abschätzung des Temperaturexpansionskoeffizienten erfolgt nach Gleichung (3-4) ebenfalls nach dem VDI-Wärmeatlas [8].

$$\beta = \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \quad (3-4)$$

Für die Stoffeigenschaften der gebildeten schmelzflüssigen Tropfen stehen- aufgrund der Zusammensetzung des Staubes- überhaupt keine spezifischen Literaturdaten zur Verfügung. Daher müssen diese aus den zur Verfügung stehenden Daten der Reinstoffe interpoliert werden.

Für die Oberflächenspannung ist bei 1700 °C ein Wert von 720 mN/m definiert worden, bei einer Temperatur von 2227 °C ein Wert von 1300 mN/m. Ähnlich ist die Viskosität der schmelzflüssigen Partikel mit 0,002 Pas bei 1700 °C und mit 0,0005 Pas bei 2227 °C festgelegt worden.

Zusätzlich stehen chemische Analysen der Einsatz- und Produktstoffe sowie Daten aus der Simulation zur Verfügung. In **Tabelle 1** sind die Stoffeigenschaften der Staub- und Gasphase aus den unterschiedlichen Quellen zusammengefasst.

Tabelle 1: Staub und Stoffeigenschaften für die chemisch physikalische Betrachtung [5–7, 9–15]

Eigenschaften der dispersen Phase [6,7]	
"kleines" Partikel	$d_{10} = 3 \text{ } [\mu\text{m}]$
"mittleres" Partikel	$d_{50} = 40 \text{ } [\mu\text{m}]$
"großes" Partikel	$d_{90} = 190 \text{ } [\mu\text{m}]$
Schmelztemperatur [10]	$T_s = 1360 \text{ } [^{\circ}\text{C}]$

Zusammensetzung der Gasphase [5]		
	x_i	y_i
CO ₂	0,25	0,22
CO	0,31	0,11
H ₂	0,02	0,21
H ₂ O	0,42	0,46

Stoffeigenschaften bei	1700 °C	2227 °C		Quelle
λ_f	0,21	0,23	[W/mK]	
λ_p	0,2	0,2	[W/mK]	[9]
ρ_f	0,12	0,09	[kg/m ³]	[5]
ρ_p	4100	4100	[kg/m ³]	
η_f	9,28E-05	6,45E-05	[Pas]	
cp_f	2283	2401	[J/kgK]	[5]
cp_p	1750	1750	[J/kgK]	[5]
β	0,03	0,07	[1/K]	
ϵ	0,65	0,65	[-]	[5]
σ_p	720	1300	[mN/m]	[11-15]
η_p	0,002	0,0005	[Pas]	[14,15]

3.3 Betrachtung des Wärmetransportes im Flash-Reaktor

In diesem Kapitel werden charakteristische Punkte in der Aufheizphase der Partikel betrachtet und dessen Aufheizzeit berechnet. Für die weiterführenden Betrachtungen des Stofftransportes sind folgende Fragestellungen interessant:

- Wann erreicht die Partikeloberfläche die Schmelztemperatur (Oberfläche 1633 K)?
- Wann liegt das gesamte Partikel schmelzflüssig vor (Kerntemperatur 1633 K)?
- Wann ist das Partikel vollständig durchwärmt (Kerntemperatur 1973 K)?

Für eine exakte Betrachtung der zeitlichen Abhängigkeit eines Einzelpartikels muss die Fourier'sche Differentialgleichung für Kugelkoordinaten herangezogen werden.

$$c * \rho * \frac{dT}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} * \left(r^2 * \lambda * \frac{dT}{dt} \right) + \frac{1}{r * \sin(\psi)} * \frac{d}{d\varphi} * \left(\frac{1}{r * \sin(\psi)} * \lambda \frac{dT}{d\varphi} \right) + \frac{1}{r * \sin(\psi)} * \frac{d}{d\psi} * \left(\frac{\sin(\psi)}{r} * \lambda \frac{dT}{d\psi} \right) + w_q \quad (3-5)$$

Da das Partikel nur einen radialen Temperaturgradienten aufweist, können die winkelabhängigen Terme null gesetzt werden. Zusätzlich wird die Gleichung um die Quellterme für Strahlung, Konvektion sowie Reaktions- und Schmelzenthalpien erweitert.

$$c_p(T) * \rho * \frac{dT}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} * \left(r^2 * \lambda(T) * \frac{dT}{dt} \right) + \alpha * A * \frac{dT}{dt} + A * \varepsilon * \sigma * \frac{dT^4}{dt} + \Delta H_r(T_p) + \Delta H_s(T_s) \quad (3-6)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen muss die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Umsatz in Abhängigkeit der Temperatur sowie eventueller vorgeschalteter Reaktionen bzw. Stofftransportmechanismen berücksichtigt werden. Auch der Phasenübergang des Partikels in den schmelzflüssigen Zustand wirkt sich auf die Temperaturcharakteristik des Aufheizvorganges aus.

Durch die Anzahl der Variablen ist die Gleichung (3-6) nur mehr durch numerische Verfahren lösbar und für Einzelpartikel gültig. Im Flash-Reaktor stellt sich eine durchschnittliche Partikelbeladung von ca. $0,1 \text{ kg/m}^3$ ein, somit sind die Stoff- und Wärmetransportphänomene in Partikelschwärmen bzw. von Gas-Feststoffgemischen nicht vernachlässigbar und müssen ebenfalls berücksichtigt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt eine Abschätzung der Aufheizzeit aufgrund bekannter Gesetzmäßigkeiten für die Wärme- und Stofftransportphänomene. Es werden unterschiedliche Einzelpartikel betrachtet, die zeitliche Abhängigkeit der Reaktionsenthalpien wird vernachlässigt und bei einer definierten Temperatur berücksichtigt.

Für den konvektiven Wärmeübergang an ein kugelförmiges Einzelpartikel gelten die Gesetzmäßigkeiten je nach Gültigkeitsbereich aus den Gleichungen (3-7) bis (3-11) aus [8] und [16], die Berechnung der Kennzahlen erfolgte mit den Gleichungen (3-14) bis (3-17). Gleichung (3-15) wurde aufgrund der Verwendung zur Berechnung der Aufheizzeit entsprechend modifiziert, um den Strahlungsübergang auf ein sich aufheizendes Partikel besser wiederzugeben.

$$Nu = 2 \quad \text{für } Re < 0,1 \quad (3-7)$$

$$Nu = 1,001 * \sqrt[3]{Re * Pr} \quad \text{für } 0,1 < Re < 1 \quad (3-8)$$

$$Nu_{lam} = 0,664 * \sqrt{Re} * \sqrt[3]{Pr} \quad \text{für } 1 < Re < 1000 \quad (3-9)$$

$$Nu = 2 + \sqrt{Nu_{lam}^2 + Nu_{turb}^2} \quad \text{für } 10 < Re < 10^7 \quad (3-10)$$

$$Nu_{turb} = \frac{0,037 * Re^{0,8} * Pr}{1 + 2,443 * Re^{-0,1} * \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \quad (3-11)$$

$$Bi = \frac{\alpha * s}{\lambda_p} \quad (3-12)$$

$$Re = \frac{\rho_f * v * s}{\eta_f} \quad (3-13)$$

$$Bi_r = \frac{\alpha * s + \overline{\alpha_r} * s}{\lambda_p} \quad (3-14)$$

$$\overline{\alpha_r} = \varepsilon * \sigma * \frac{\int_{T_p=T_a}^{T_u} (T_u^2 + T_p^2)(T_u + T_p)dT_p}{(T_u - T_a)} \quad (3-15)$$

$$Pr = \frac{\eta_f * c_p}{\lambda_f} \quad (3-16)$$

$$Nu = \frac{\alpha * s}{\lambda_f} \quad (3-17)$$

Aufgrund der hohen Reaktortemperaturen werden 2 Biotzahlen berechnet: Bi berücksichtigt nur den konvektiven Anteil, Bi_r enthält zusätzlich zum Konvektiven auch den Strahlungsanteil. Die Gleichung stellt eine Verknüpfung der Biotzahl und Sparrowzahl dar. Der mittlere Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung ist nach Gleichung (3-15) berechnet worden und analog zum konvektiven Anteil in der Berechnung der Kennzahl berücksichtigt. Die für die Berechnung der Reynoldszahl angenommene Gasgeschwindigkeit betrug 5 m/s, was eine gute Näherung der mittleren Gasgeschwindigkeit im Reaktor darstellt. Insbesondere kleinere Partikel werden eine wesentlich geringere Relativgeschwindigkeit zum Gasstrom aufweisen. Für die nachfolgende Berechnung der Biotzahl zeigt sich kein wesentlicher Einfluss der Relativgeschwindigkeit, auch wenn die Reynoldszahl gegen null geht. Eine geringe Relativgeschwindigkeit erlaubt größeren Partikeln eine Nusseltzahl von 2 und dadurch sehr große Wärmeübergangszahlen.

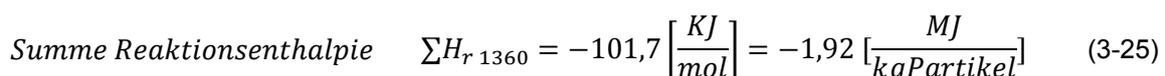
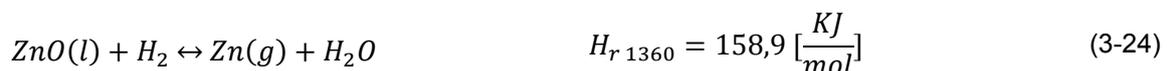
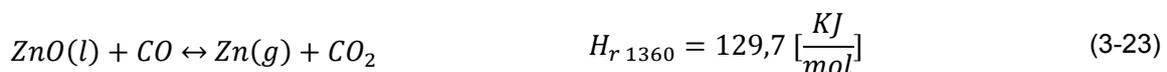
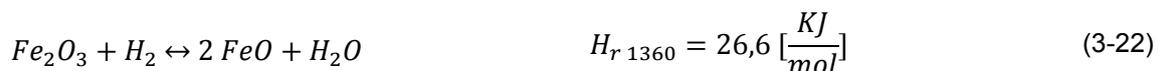
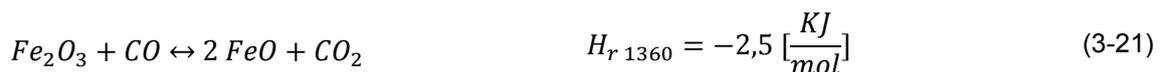
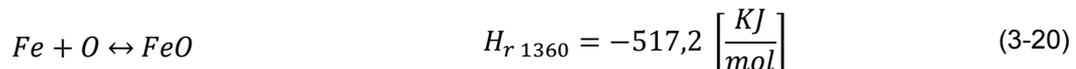
Die Kalkulation der Fourierzahl und der dimensionslosen Temperatur erfolgt nach den Gleichungen (3-18) und (3-19). Für die Berechnung der Aufheizzeit wird mit den Werten der Biotzahl und der dimensionslosen Temperatur aus den gängigen Tabellen und Diagrammen der Literatur [8] die Fourierzahl ermittelt und aus Gleichung (3-18) die Aufheizzeit berechnet.

$$Fo_\alpha = \frac{a * t}{r^2} = \frac{\lambda_p * t}{c p_p * \rho_p * r^2} \quad (3-18)$$

$$\theta = \frac{T - T_u}{T_a - T_u} \quad (3-19)$$

Für die Berechnung der Aufheizzeit der Partikel werden zeit- und reaktionswegunabhängig die Eisen- und Zinkreaktionen sowie die Schmelzenthalpie des Staubes berücksichtigt. Weitere Elemente und Verbindungen, die an Reaktionen teilnehmen oder sich verflüchtigen (Pb oder Halogene), sind nur in Spuren im Einsatzmaterial vorhanden und werden vernachlässigt. Die verwendete Zusammensetzung des Einsatzstaubes und der entstehenden Schlacke entspricht der mittlere Zusammensetzung, welche in Kapitel 5.2 berechnet wird und dort entnommen werden kann. Die Eisenoxidation wird mit Sauerstoff berechnet, die Reduktionsreaktionen werden aufgrund des Molenverhältnisses von Wasserstoff und Kohlenmonoxid der Gasphase zu je 50 % den jeweiligen Reaktionspartnern zugerechnet. Die Reaktionsenthalpie der Zinkreduktion wird mit flüssigem Zinkoxid berechnet, da die Schmelzenthalpie bereits den Phasenübergang berücksichtigt. Analog dazu werden die Eisenreaktionen als Fest-fest Reaktionen berechnet, auch wenn im Prozess ein Phasenübergang mit der Reaktion einhergeht. Da der quantitative Umsatz der Reaktionen über die Temperatur unbekannt ist, wird für die Berechnung der Reaktionsenthalpien angenommen, dass diese gleichzeitig mit dem Phasenübergang bei einer Temperatur von 1360 °C ablaufen.

Tabelle 2: Zur Berechnung der Aufheizzeit verwendete Reaktions- und Schmelzenthalpien [17]



Es stehen keine Literaturwerte für die Schmelzenthalpie von Fe_2O_3 zur Verfügung, sehr wohl aber für die Reaktionsenthalpien. Aufgrund der Normierung auf 100 Massenprozent gibt es Abweichungen in der verwendeten Molmasse für Schmelz- und Reaktionsenthalpien. Der detaillierte Berechnungsvorgang für die Reaktions- und Schmelzenthalpien ist dem Anhang zu entnehmen.

Das Massenverhältnis von metallischem Eisen zu Zink in einer typischen Einsatzstaubmischung liegt bei ca. 2. Aufgrund der deutlich höheren Reaktionsenthalpien des Eisens (vgl. **Tabelle 2**) findet ein Energieeintrag durch die Reaktionen der Partikel in die Reaktorkammer statt. Die Energiemenge, welche durch die Reaktionswärme eingebracht wird, führt zu einer Erhöhung der Partikeltemperatur. Die Reaktionsenthalpie stellt die Schmelzenthalpie zur Verfügung und reicht aus, um die Temperatur um ca. 700 °C zu erhöhen (nach (3-27)). Zu berücksichtigen ist, dass diese Reaktion Sauerstoff verbraucht, welcher nicht für die Verbrennung des eingesetzten Erdgases zur Verfügung steht.

$$Q = m * c_{pp} * (T_s - T_p) = \sum H_{r,1360} - H_{s,1360} \quad (3-27)$$

Der Phasenübergang und die ablaufenden Reaktionen im Partikel bewirken eine Enthalpieänderung in einer Reaktionsschicht, mit Ausgangspunkt an der Partikeloberfläche. Mit fortschreitendem Reaktionsverlauf dringt die Reaktionsfront in das Partikel ein, bis der Phasenübergang und die Reaktionen abgeschlossen sind. Diese zeitliche Änderung der Lage der Reaktionsschicht ist ohne numerische Methoden nicht berechenbar, selbst für das Schmelzverhalten einfacher geometrischer Körper ohne Änderung der Lage der Reaktionsfront sind exakte analytische Lösungen nur für Spezialfälle vorhanden. [8] Daher wird die Änderung der inneren Energie durch die Reaktions- und Schmelzenthalpie und die daraus resultierende Änderung der Aufheizzeit über eine Energiebilanz abgeschätzt. Der Wärmeübergang von Konvektion und Strahlung auf ein Partikel kann wie folgt berechnet werden:

$$\dot{Q} = \alpha * A * \frac{\int_{T_p=T_a}^{T_u} (T_u - T_p) dt}{(T_u - T_a)} + A * \varepsilon * \sigma * \frac{\int_{T_p=T_a}^{T_u} (T_u^4 - T_p^4) dt}{(T_u - T_a)} \quad (3-28)$$

Ersetzt man den Wärmestrom durch die Summe aus Reaktions- und Schmelzenthalpie pro Zeiteinheit, kann die Zeit berechnet werden, welche benötigt wird um die Reaktionsenergie durch den Wärmetransport zu übertragen.

$$\Delta t_{\text{Reaktion}} = \frac{\sum H_{r, 1360} + H_{s, 1360}}{\alpha * A * \frac{\int_{T_p=T_a}^{T_u} (T_u - T_p) dt}{(T_u - T_a)} + A * \varepsilon * \sigma * \frac{\int_{T_p=T_a}^{T_u} (T_u^4 - T_p^4) dt}{(T_u - T_a)}} \quad (3-29)$$

Die Berechnung nach (3-29) erfolgt unter der Annahme, dass die Reaktionsenthalpie instantan auf die Partikelmasse aufgeteilt wird und somit eine gleichmäßige Erwärmung im gesamten Partikel stattfindet. In der Realität werden die Einzelreaktionen innerhalb der Grenzschicht nahe der Partikeloberfläche ablaufen. Diese Grenzschicht wird je nach Reaktionspartner, dem Temperaturgradienten, den damit verbundenen Stoffwerten und den Limitationen durch die Reaktion eine individuelle Dicke aufweisen. Sehr schnelle Reaktionen verbunden mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit könnten die Grenzschicht so weit erwärmen, dass sich eine Partikeltemperatur einstellt welche höher als die Umgebungstemperatur ist. Somit gibt das Partikel kurzzeitig Energie an die Umgebung ab. Vergleicht man die Berechnung der Schmelzzeit mit Berechnungsmethoden aus der Literatur (nach [8, 18]), liefert die Näherungslösung über die angesetzte Energiebilanz die besten Ergebnisse.

Tabelle 3 zeigt die Resultate der Berechnungen der Kennzahlen für den Wärmetransport der Staubpartikel. Kleine Partikelgrößen und geringe Relativgeschwindigkeiten zum Fluid bewirken naturgemäß sehr kleine Reynoldszahlen; die damit verbundenen Gesetzmäßigkeiten für den konvektiven Wärmeübergang lassen sehr hohe Wärmeübergangszahlen zu. Für die Partikel mit einer Größe bis ca. 15 μm ist der konvektive Wärmeübergang dominierend, der Strahlungsanteil ist für den Wärmeübergang im untersuchten Temperaturbereich zu vernachlässigen. Je nach Temperatur stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Wärmetransport von Konvektion und Strahlung bei einem Partikeldurchmesser von ca. 135 μm ($T=2227\text{ }^\circ\text{C}$) bzw. ca. 265 μm ($T=1700\text{ }^\circ\text{C}$) ein, wobei hier die Relativgeschwindigkeit der Partikel zum Fluid nicht mehr zu vernachlässigen ist. Bei weiterer Erhöhung der Partikelgröße wird der Strahlungsanteil dominierend.

Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Schlacke ergeben sich Biotzahlen von $> 0,1$ womit der Temperaturgradient und die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Stofftransport in den Partikeln nicht vernachlässigt werden darf. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit der Schlacke zeigt bei geringeren Temperaturen geringere Biotzahlen. Die untersuchte Schlacke besitzt einen Schmelzpunkt von ca. 1360 °C und weist im Bereich von 1450 °C und 1600 °C die höchste Wärmeleitfähigkeit auf (ca. 2 W/mK ; detailliert dem Anhang zu entnehmen).

Tabelle 3: Berechnete Kennzahlen für die eingesetzten Staubpartikel

Berechnungsergebnisse bei 2500 K				Berechnungsergebnisse bei 1973 K			
	d_{10}	d_{50}	d_{90}		d_{10}	d_{50}	d_{90}
Re [-]	0,02	0,29	1,38	Re [-]	0,02	0,26	1,23
Pr [-]	0,67	0,67	0,67	Pr [-]	1,01	1,01	1,01
Nu [-]	2,00	0,31	0,68	Nu [-]	2,00	0,64	0,74
α [$\text{W/m}^2\text{K}$]	153333	3345	829	α [$\text{W/m}^2\text{K}$]	140000	3358	816
Bi_i [-]	0,72	0,21	0,25	Bi_i [-]	0,55	0,17	0,20
α_r [$\text{W/m}^2\text{K}$]	1356	1356	1356	α_r [$\text{W/m}^2\text{K}$]	690	690	690
Bi_r [-]	0,73	0,29	0,65	Bi_r [-]	0,55	0,21	0,37

Im Bereich der Mündungsdüse des Brenners können kurzzeitig Gasgeschwindigkeiten im Bereich von $40 - 120\text{ m/s}$ auftreten, hier ist bei den kleineren Partikeln ein schlechterer, bei größeren ein besserer Wärmeübergang zu beobachten. Die primäre Limitation für die Durchwärmung liegt in der Wärmeleitfähigkeit der Schlacke.

Aufgrund der Geltungsbereiche der Nusseltbeziehungen ergeben sich insbesondere für die kleinsten Partikel (bis ca. $15\text{ }\mu\text{m}$) die größten Biotzahlen. Je nach Berechnungstemperatur und Partikeldurchmesser schwanken die Biotzahlen zwischen $0,21$ und $0,73$.

Die Berechnungsergebnisse, welche in **Tabelle 4** dargestellt sind, zeigen, dass der Name Flash-Reaktor richtig gewählt ist. Kleine und mittlere Partikel können, unabhängig davon, ob diese eine heiße Flammenzone passieren oder nicht, beim Reaktoreintritt als durchgehend schmelzflüssige Tropfen angesehen werden. Die Ausbildung einer schmelzflüssigen Oberfläche (OF) dauert maximal zehntel Sekunden.

Tabelle 4: Berechnete Aufheizzeiten von eingesetzten Staubpartikeln

Berechnungstemperatur	2500 K			1973 K		
Partikelgröße	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Biotzahl Bi	0,72	0,21	0,25	0,55	0,17	0,2
Zeit Oberfläche 1360°C [s]	2,5E-06	2,5E-03	0,05	1,1E-05	6,5E-03	0,27
Zeit Kern 1360 °C [s]	1,8E-05	0,01	0,20	5,0E-05	0,02	0,39
Zeit Kern 1700 °C [s]	2,3E-05	0,01	0,23	1,1E-04	0,05	0,88
Biotzahl Strahlung Bi _r	0,73	0,29	0,65	0,55	0,21	0,37
Zeit Oberfläche 1360°C [s]	2,5E-06	1,8E-03	0,01	1,1E-05	2,5E-03	0,09
Zeit Kern 1360 °C [s]	1,8E-05	0,01	0,07	5,0E-05	0,01	0,10
Zeit Kern 1700 °C [s]	2,1E-05	0,01	0,08	9,6E-05	0,01	0,56
Δt Reaktion	-4,8E-05	-0,02	-0,26	-8,5E-05	-0,04	-0,57

Die größten Partikel benötigen bis zur vollständigen Durchwärmung bei reiner Konvektion ca. eine Sekunde, sofern sie keine heiße Flammenzone passieren. Berücksichtigt man zusätzlich den Strahlungsanteil, wird die Aufheizzeit für die größten Partikel erheblich verkürzt. Die Ausbildung der schmelzflüssigen Oberfläche wird durch den Strahlungsanteil aufgrund der ohnehin schon sehr kurzen Zeitspanne nur unwesentlich beschleunigt. Eine weitere Reduktion der Aufheizzeit ist durch die ablaufenden Reaktionen gegeben. Durch die zahlreichen Annahmen und Vereinfachungen ist hier nur ein Richtwert abschätzbar, welcher teilweise über der Aufheizzeit liegt. Es zeigt sich aber ein signifikanter Einfluss der chemischen Reaktionen und des Phasenübergangs auf die Aufheizcharakteristik des Partikels.

Die Kerntemperatur der größten Partikel nach der Zeit bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen sind in **Abbildung 8** noch einmal illustriert. Hier zeigt sich deutlich, dass der Strahlungsanteil bei der Auslegung nicht vernachlässigt werden darf.

Insbesondere die größten Partikel des Korngrößenspektrums könnten durch die ausgebildeten Strömungsverhältnisse der Pilotanlage nach sehr geringer Verweilzeit (< 1s) im Schlackebad auftreten. Daher ist eine Betrachtung des Stofftransportes in Abhängigkeit der Temperatur in den unterschiedlichen Stadien des Aufheizvorganges vorzunehmen.

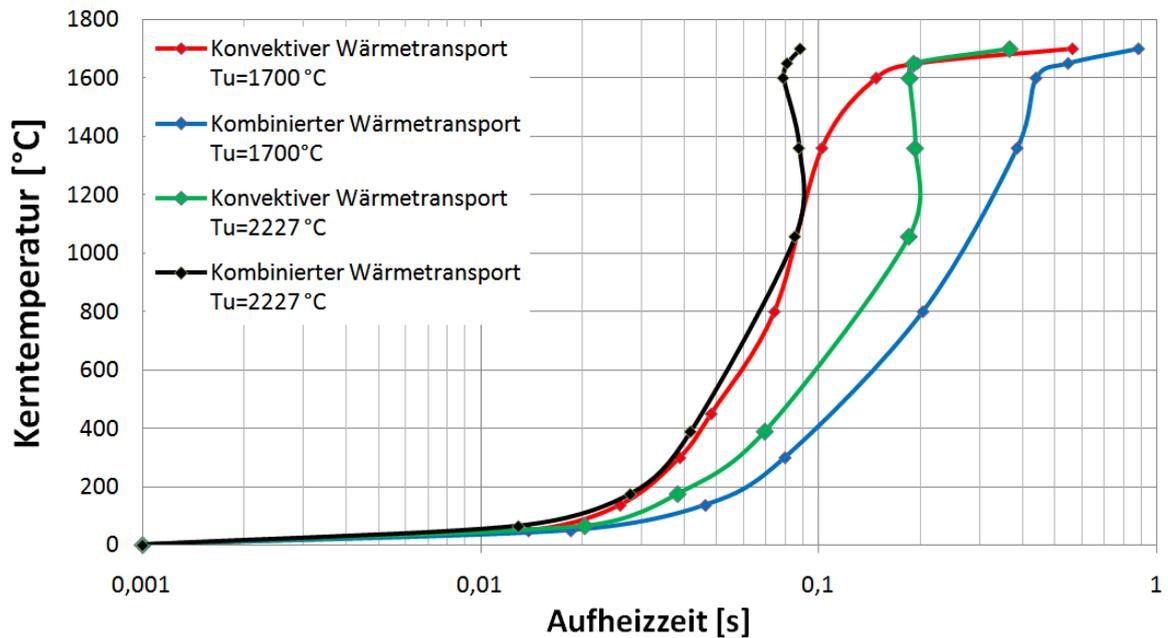


Abbildung 8: Kerntemperaturverlauf von Partikeln mit 190 μm Durchmesser bei 1700°C und 2227 °C Umgebungstemperatur

Als abzuleitende Fragestellung bleibt die Definition einer Kennzahl bzw. eines empirischen Ansatzes, welche die Aufheizzeit eines Partikels wiedergibt und die darin ablaufenden chemischen Reaktionen und Phasenübergänge zeitlich berücksichtigt.

3.4 Betrachtung des Stofftransportes im Flash-Reaktor

Wird ein Staubpartikel der reduzierenden Atmosphäre und der Temperatur, welche in der Brennkammer des Flash-Reaktors herrschen, ausgesetzt, nehmen über 50 Massenprozent des Partikels an den ablaufenden chemischen Reaktionen teil. Dies ist aus der Änderung der chemischen Zusammensetzung aus den Analysen in Kapitel 5.1 ersichtlich. Im vorangegangenen Kapitel konnte durch die Berechnung der Aufheizrate gezeigt werden, dass alle Partikel in Abhängigkeit ihres Durchmessers und ihrer Position im Reaktor sehr schnell als schmelzflüssige Tropfen oder zumindest als Partikel mit aufgeschmolzener Oberfläche vorliegen. Dieser Phasenübergang beeinflusst insbesondere die zur Berechnung des Stofftransportes verwendeten Gesetzmäßigkeiten und Stoffwerte.

Die Kernfragestellung für den Stofftransport in der Pilotanlage lautet: Ist die Entzinkung im Flash-Reaktor durch die Kinetik der Reaktionen oder durch den Stofftransport limitiert? Für eine Beantwortung der Fragestellung müssen alle Stofftransportphänomene aufgearbeitet und bewertet werden. Elementare Daten zum Stofftransport stehen nicht zu Verfügung und aufgrund mangelnder Fachliteratur können diese weder abgeschätzt noch interpoliert werden. Für eine weiterführende genauere Betrachtung werden in diesem Kapitel umfassend die Vorgänge am Partikel bzw. in der Reaktorkammer aufgezeigt.

Während des Aufheizvorganges des Partikels wird das anfangs feste Staubkorn zu einem flüssigen Tropfen aufgeschmolzen. Diese Aufheizphase kann für die Betrachtung grundsätzlich in drei Stadien unterteilt werden.

Stadium 1: Die Partikeloberflächentemperatur ist kleiner als die Schmelztemperatur

Solange das Partikel noch keinen oberflächlichen Phasenübergang erfährt, findet eine Reaktion einer festen Phase mit der umgebenden Gasphase statt. Hierbei werden von der Oberfläche des Partikels beginnend durch Diffusion und chemische Reaktionen das zu reduzierende Zinkoxid und andere flüchtige Elemente und Verbindungen abgebaut. Gleichzeitig wird das metallisch vorliegende Eisen durch Oxidation in höherwertige Eisenoxidverbindungen überführt.

Durch die Geschwindigkeit des Aufheizvorganges können die kleinen und mittleren Partikel mit Eintritt in den Reaktor als schmelzflüssig angesehen werden und auch die größeren Partikel sind innerhalb von 10 ms an der Oberfläche aufgeschmolzen.

Daher können die Stofftransportvorgänge, welche an einer fest-gasförmig Phasengrenzfläche auftreten, für den Anwendungsfall Flash-Reaktor vernachlässigt werden.

Stadium 2: Die Partikeloberflächentemperatur ist gleich der Schmelztemperatur

Bei weiterer Erhöhung der Partikeltemperatur erreicht die Oberfläche den Schmelzpunkt bzw.- je nach Zusammensetzung- das Schmelzintervall. Es beginnt sich ein schmelzflüssiger Film an der Oberfläche auszubilden, welcher Einfluss auf den Wärme- und Stofftransport nimmt. Durch die kurze Aufheizzeit ist anzunehmen, dass der Fluidfilm Bestandteile enthält, welche an Reaktionen mit der Gasphase teilnehmen. Die Reduktions- und Oxidationsvorgänge des vollständig festen Partikels werden durch die stetig steigende Temperatur beschleunigt.

Aus der im vorigen Kapitel berechneten Aufheizzeit ist ersichtlich, dass für kleine und mittlere Partikel dieser Fall ebenfalls vernachlässigt werden kann, da ein vollständiger Phasenübergang der Partikel nach ca. 10 ms gegeben ist. Bei den größten Partikeln können bis zur Ausprägung eines schmelzflüssigen Tropfens über 100 ms vergehen, womit dieser Fall für die Betrachtung ebenfalls vernachlässigbar ist.

Stadium 3: Die Partikelkerntemperatur ist gleich der Schmelztemperatur

Nach vollständigem Aufschmelzen bildet sich ein schmelzflüssiger Tropfen, welcher mit der umgebenden Gasphase reagiert. Aufgrund der Erkenntnisse aus den aufgestellten Hypothesen der ersten beiden Stadien kann gesagt werden, dass der Großteil der Reduktionsreaktion als Flüssig/Gasphasen-Reaktion abläuft. Diese Annahme wird durch die Abhängigkeit der Reaktionskinetik und der diffusiven Transportvorgänge von der Temperatur gesichert.

Der erste Schritt zur Charakterisierung der auftretenden Stofftransportphänomene ist die genauere Betrachtung der Tropfen und deren Verhalten im Reaktor und eine daraus resultierende Ableitung eines anwendbaren Modells für die Beschreibung des Stoffüberganges. Die Wahl des Modells hängt von der Stabilität der entstehenden Tropfen ab, ob diese nur leicht deformiert werden oder ob die Integrität der Tropfen ähnlich wie in einem Zerstäuber komplett zerstört wird. Die geringen Gasgeschwindigkeiten und die chemische Zusammensetzung legen eine nur geringe Deformation nahe.

Der Grad der Deformation lässt sich aus den Stoffdaten wie dynamische Viskosität, Oberflächenspannung, Dichte und Größe der Partikel sowie aus den Strömungsverhältnissen in der Reaktorkammer berechnen. Die Kennzahlen zur Charakterisierung der Tropfen bilden die Ohnesorge- und die Weberzahl, die wie folgt definiert sind:

$$Oh = \frac{\text{Reibungskraft}}{\sqrt{\text{Trägheitskraft} * \text{Oberflächenkraft}}} = \frac{\eta_p}{\sqrt{\rho_p * s * \sigma_p}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad (3-30)$$

$$We = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Oberflächenkraft}} = \frac{\rho_p * v^2 * s}{\sigma_p} \quad (3-31)$$

Analog zu den wärmetechnischen Betrachtungen ist die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Tropfen wieder mit 5 m/s definiert worden. Da diese einen besonders großen Einfluss auf die Tropfendehformation ausübt, sind auch weitere Fälle mit 20 m/s, 40 m/s und 120 m/s betrachtet worden. Die gewählten Geschwindigkeiten sind die theoretischen Maximalgeschwindigkeiten beim Gasaustritt aus der Brennerdüse (40 m/s für Sauerstoff und 120 m/s für Erdgas), wobei es sehr unwahrscheinlich ist, dass sich Partikel dort aufhalten. Bei einer eventuellen Neukonstruktion des Brenners und aufgrund des Fehlerpotentials welches bei der Abschätzung der Stoffeigenschaften auftreten kann, sind diese Betrachtungen sinnvoll. Das Ergebnis der Berechnungen der Kennzahlen wird in **Tabelle 5** dargestellt und im Diagramm zur Tropfenstabilität, welche in **Abbildung 9** visualisiert ist, eingetragen.

Tabelle 5: Berechnungsergebnisse der Kennzahlen für die Tropfendeformation bei ausgewählten Verfahrensparametern

Ergebnisse der Kennzahlen bei T=1700 °C				
	v [m/s]	d ₁₀ = 3 [µm]	d ₅₀ = 40 [µm]	d ₉₀ = 190 [µm]
We	5	4,27E-07	5,69E-06	2,70E-05
We	20	6,83E-06	9,11E-05	4,33E-04
We	40	2,73E-05	3,64E-04	1,73E-03
We	120	2,46E-04	3,28E-03	1,56E-02
Oh	-	2,13E-03	5,82E-04	2,67E-04

Ergebnisse der Kennzahlen bei T=2227 °C				
	v [m/s]	d ₁₀ = 3 [µm]	d ₅₀ = 40 [µm]	d ₉₀ = 190 [µm]
We	5	2,37E-07	3,15E-06	1,50E-05
We	20	3,78E-06	5,05E-05	2,40E-04
We	40	1,51E-05	2,02E-04	9,59E-04
We	120	1,36E-04	1,82E-03	8,63E-03
Oh	-	3,95E-05	1,08E-05	4,97E-06

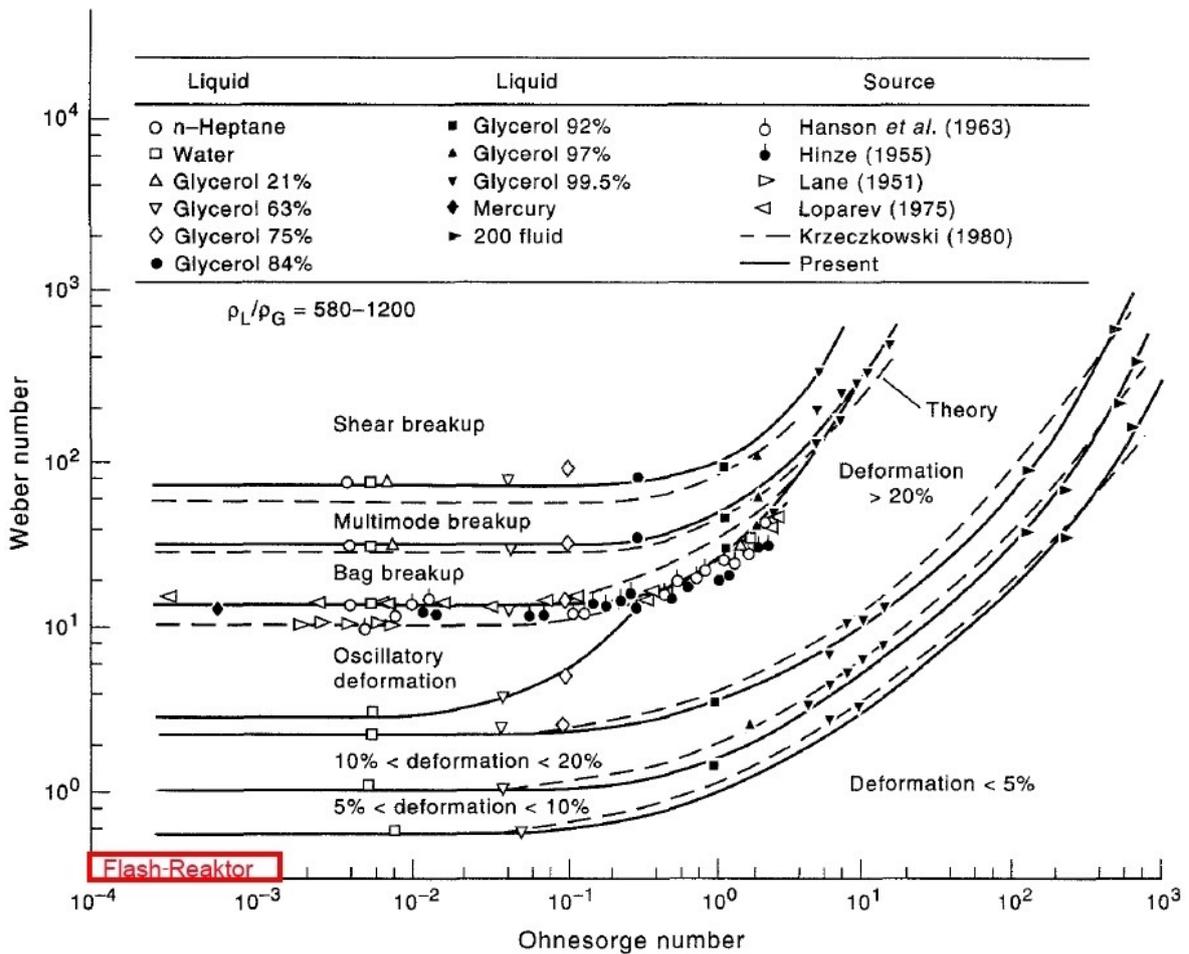


Abbildung 9: Diagramm zur Abschätzung der Tropfenstabilität [19]

Ideale Verhältnisse zur Tropfenzerstäubung herrschen bei einem Dichteverhältnis der Gasphase/Flüssigphase von ca. 580-1.200, beim Flash Reaktor liegt dies über 30.000. Die schon sehr kleine Partikelgröße des eingebrachten Einsatzmaterials und die geringen Geschwindigkeiten sind keine optimalen Parameter für die weitere Zerstäubung der Tropfen.

Grundsätzlich kann festgehalten werden, dass egal wie die Verfahrensparameter gewählt werden bzw. wie die Neukonstruktion einer Brenneinheit gestaltet wird, sich nie eine Deformation oder gar eine Zerstäubung der Tropfen im Flash-Reaktor einstellen wird. Die ermittelten Kennzahlen sind so eindeutig, dass auch die Unsicherheiten, welche durch die Abschätzung der Stoffdaten und des Temperatureinflusses entstehen, keine Veränderung des Regimes mit sich bringen können.

Da sich keine Tropfendeformation einstellt, kann eine geeignete Stoffübergangstheorie gewählt werden. Für den Fall der Zerstäubung bietet die Penetrationstheorie einen geeigneten Ansatz, für den vorliegenden Fall des ganzen Tropfens ist die Zweifilmtheorie die passende Theorie für die Betrachtung der Stofftransportvorgänge. Für das vorliegende Problem werden, als Basis für die weitere Betrachtung, die Vorgänge in der Reaktorkammer und am Einzelpartikel aufgeschlüsselt. Diese Betrachtung soll das Fundament für eine weitere detaillierte Aufarbeitung der Stofftransportvorgänge im Flash-Reaktor bilden.

Für die Betrachtung muss zwischen „lokalen“ Phänomenen d.h. Effekte, die direkt am Partikel auftreten und „globalen“ Phänomenen, welche einen größeren Teil des Reaktorraums einnehmen, unterschieden werden. Die Einwirkung der globalen Einflussgrößen auf jedes Einzelpartikel ist deutlich bedeutender, als die Wirkung der Summe lokaler Einzelphänomene auf die Umgebung.

Für die globalen Betrachtungen wird als Systemgrenze die Reaktorkammer inklusive des Flash-Reaktor Kopfes definiert, für die lokalen Vorgänge ist das Partikel selbst die Systemgrenze, wobei Stoffaustauschvorgänge mit der Gasphase miteinbezogen werden.

Folgende Vorgänge können als globale Vorgänge charakterisiert werden:

- Die Reaktorgeometrie beeinflusst die
 - Verweilzeitverteilung
 - Strömungsverhältnisse
 - Temperaturverteilung
- Die veränderbaren Verfahrensparameter
 - Temperatur
 - Luftzahl und Reaktoratmosphäre
- Das Brenner- und Eintragssystem wirkt primär auf
 - Temperatur und Temperaturverteilung
 - Strömungsverhältnisse
 - Verweilzeit
- Die Materialcharakteristika
 - Eisen- und Zinkgehalte
 - Flüchtige und reduzierbare Metalloxide
 - Korngrößenverteilung
- Reaktionen am Wandfilm und die Transportphänomene an diesem
 - Transportvorgänge und Reaktionen ähnlich dem Einzelpartikel mit erhöhter Verweilzeitverteilung und reduzierter Oberfläche
- Reaktionen im Schlackebad und die Transportphänomene an und im Bad
 - Transportvorgänge und Reaktionen ähnlich dem Einzelpartikel mit hoher Verweilzeitverteilung und geringer Oberfläche

Die Wirkungen und Wechselwirkungen globaler Vorgänge sind in **Abbildung 10** visualisiert. Es sind hier die kritischen globalen Einflussgrößen dargestellt, wobei in die im Prozess regelbare Größen (Steuergrößen) und in die durch die Anlage vorgegebene Größen (Störgrößen) unterschieden wird. Steuergrößen sind in erster Linie die Verfahrensparameter Temperatur und Luftzahl. Das Einsatzmaterial ist eine teilregelbare Größe, da durch entsprechende Lagerung und Vormischung Einfluss auf die chemische Zusammensetzung genommen werden kann. Der Brenner kann in einer größeren Anlage nur unter erheblichen Aufwand ausgewechselt werden und stellt somit, analog zum nichtregelbaren Reaktordesign, eine Störgröße dar. Zusätzlich wird angenommen, dass der Einfluss des Durchsatzes durch das Reaktordesign limitiert wird. Für die Gewichtung der Wirkungen und Wechselwirkungen sind primäre und sekundäre Einflüsse festgelegt worden, wobei hier keine Quantifizierung stattfindet, es soll nur hervorgehoben werden, dass die primären Einflüsse stärker wechselwirken.

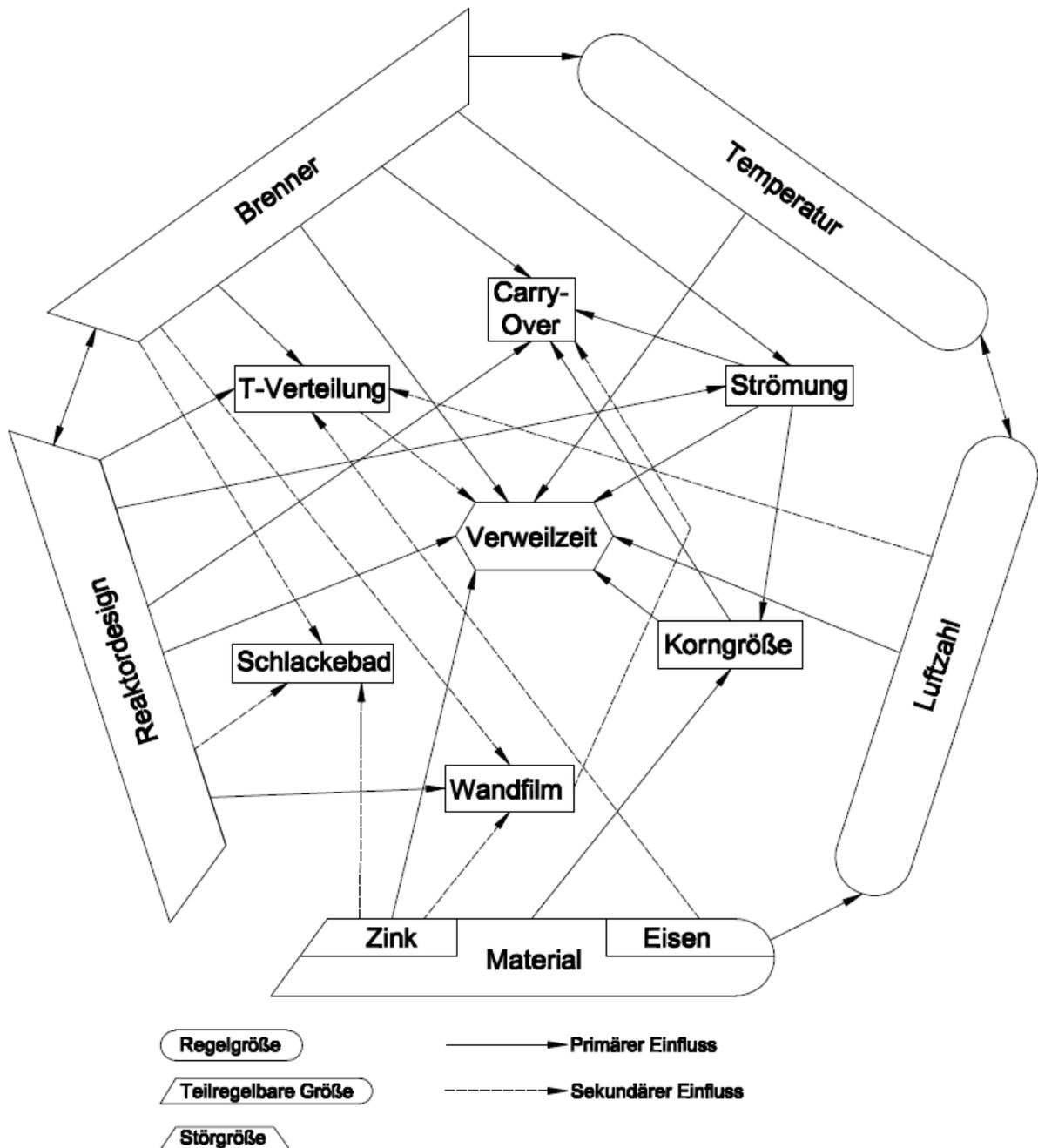


Abbildung 10: Wirkung und Wechselwirkungen globaler Einflussgrößen

Die in **Abbildung 10** wiedergegebenen Einflüsse sind sehr verzweigt und es soll unterstrichen werden, dass ohne geeignete Versuchsplanung bzw. durch die simultane Änderung mehrerer Parameter keine gesicherte Aussage möglich ist. Gleichzeitig wird die Modellbildung aufgrund der nicht zu vernachlässigbaren Wechselwirkungen sehr aufwändig.

Mit der Erstellung einer Einflussmatrix können die Wechselwirkungen der globalen Vorgänge noch deutlicher dargestellt und im gewissen Ausmaß quantifiziert werden. Hier werden die globalen Vorgänge gegenübergestellt und der Einfluss der Faktoren zueinander abgeschätzt. Der Einfluss von Faktor X (Spalten) auf den Faktor Y (Zeilen) kann mittels folgender Bewertungsskala beurteilt werden:

- Primärer Einfluss: 2 Punkte
- Sekundärer Einfluss: 1 Punkt
- Kein oder zu vernachlässigender Einfluss: 0 Punkte

Für jeden der Einflussfaktoren wurde in dem Schema der Einflussmatrix die Aktiv- (Wirkung des Faktors auf andere Einflussfaktoren) und Passivsumme (Wirkung anderer Einflussfaktoren auf den Faktor) sowie das Produkt (Interaktions-Index) und der Quotient (Aktivitäts-Index) ermittelt. Der Interaktions-Index sagt dabei aus, wie viele Interaktionen ein Systemelement im Gesamtsystem hat, d.h. wie stark es vernetzt ist, während der Aktivitätskoeffizient beurteilt, ob eine Variable eher andere Variablen beeinflusst oder davon beeinflusst wird [20]. Die daraus resultierende Einflussmatrix ist in **Abbildung 11** dargestellt.

Einflussfaktoren	Brenner	Temperatur	Luftzahl	Eisen	Material	Zink	Reaktordesign	T-Verteilung	Carry-Over	Strömung	Korngröße	Wandfilm	Schlackebad	Verweilzeit	Aktiv-Summe (AS)	Interaktionsindex (PS*AS)
1 Brenner	2	0	0	0	0	0	2	2	2	2	0	1	1	2	14	98,0
2 Temperatur	0	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	2,3
3 Luftzahl	0	2	2	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	2	5	8,3
4 Eisen	0	0	2	2	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	3	0,0
5 Material	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	2	0	0	0	2	0,0
6 Zink	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	1	2	4	0,0
7 Reaktordesign	2	0	0	0	0	0	2	2	2	2	0	2	1	2	13	84,5
8 T-Verteilung	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	1	1	0,2
9 Carry-Over	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0,0
10 Strömung	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	2	6	9,0
11 Korngröße	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2	0	0	2	4	4,0
12 Wandfilm	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	0	0	1	0,3
13 Schlackebad	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0,0
14 Verweilzeit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0,0
Passiv-Summe (PS)	2	4	3	0	0	0	2	6	9	4	4	4	3	15		
Aktivitäts-Index(AS/PS)	7,0	0,8	1,7	0,0	0,0	0,0	6,5	0,2	0,0	1,5	1,0	0,3	0,3	0,0		

Abbildung 11: Einflussmatrix nach Vester für die globalen Einflussfaktoren der Flash-Reaktor Pilotanlage

Als Kern der globalen Einflussgrößen hat sich die Verweilzeit herauskristallisiert, da diese die höchste Passivsumme aufweist und von allen Regel- und Störgrößen ein primärer Einfluss einwirkt. Die zweithöchste Passivsumme weist der Carry-Over auf, da dieser das Kriterium für die Produktqualität des Staubes ist.

Durch die durchgeführte Anlagenoptimierung ist der Brenner in Kombination mit der Reaktorgeometrie als kritischer Einfluss herauszuheben, da diese als Störgrößen definiert sind und somit im Regelbetrieb keine weitere Optimierung möglich ist. Mit Abstand zeigen beide die größte Aktivsumme und den, um eine Zehnerpotenz größeren Interaktionsindex. Aufgrund des maßgeblichen Einflusses auf die globalen Vorgänge sind die Versuchsergebnisse in Abhängigkeit der Brennergeometrie im Kapitel 5.3 detailliert aufgearbeitet.

Die Geschwindigkeit bzw. das Ablaufen der lokalen Vorgänge unterliegt nicht steuerbaren thermochemischen Gesetzmäßigkeiten. Diese können ausschließlich durch eine Änderung des Regimes, wie z.B. dem Wechsel von laminaren auf turbulente Strömungsverhältnisse im Reaktor, gesteuert werden. Als Steuergrößen bleiben die durch die globalen Vorgänge definierten Randbedingungen, wie Temperatur, Verweilzeit, Strömungsgeschwindigkeit oder das Angebot von Reduktionsmitteln in der Gasphase.

Der nächste Schritt ist eine Aufstellung der lokalen Vorgänge und eine Zuordnung zu einer oder mehreren Randbedingungen, welche über globale Vorgänge gesteuert werden können.

Folgende lokale Vorgänge treten am Partikel auf:

- Makroskopische – Konvektive Vorgänge am Partikel
 - Marangoni Effekt
 - Effekte durch einseitige Anströmung der Gasphase
 - Mischung durch Kollision oder Koagulation von Partikeln
- Gas-Flüssig Reaktionen am Partikel
 - Zinkreduktion durch die Gasphase (CO und H₂)
 - Phasenübergang von Zn im Partikel
 - Eisenoxidation bzw. Reduktion durch die Gasphase
 - Dadurch weitere Erhöhung der Partikeltemperatur (durch die Summenreaktion)

- Reaktion von flüchtigen Bestandteilen mit der Gasphase
 - PbO
 - Halogene insbesondere Cl, F,
 - Andere flüchtige Oxide und Schwermetalle wie z.B. S, P, As, Hg
K₂O, Na₂O, CuO.....
- Diffusive Transportvorgänge
 - Transport von Edukten aus der Flüssigphase in die Reaktionszone
 - ZnO
 - Eisen und Eisenoxide
 - Transport von Edukten aus und in die Gasphase
 - Gasförmige Reduktions- und Oxidationsmittel CO, H₂, O₂
 - Adsorption/ Lösung dieser in der Flüssigphase
 - Transport von Produkten in die Gasphase
 - Reaktionsprodukte Zn, Pb, CO₂ und H₂O
 - Andere Flüchtige Cl, F, K, Na.....
- Flüssig-Flüssig Reaktionen im Partikel
 - Zinkreduktion durch metallisches Eisen im Tropfen
 - Lösung von Zn oder ZnO in der Flüssigphase
- Dissoziation von chemischen Verbindungen aufgrund ansteigender Temperatur
 - Eisen-Zink Spinelle wie z.B. Franklinit (Zn, Mn²⁺, Fe²⁺)(Fe³⁺, Mn³⁺)₂O₄
 - Zinkoxid
 - Spinelle, welche andere flüchtige Verbindungen oder Eisenoxide enthalten
- Einfluss der (steigenden) Partikeltemperatur auf
 - Chem. Reaktionskinetik
 - Phasenübergang
 - Diffusion
 - Gaslöslichkeit
 - Material- und Partikelcharakteristika
 - Oberflächenspannung
 - Viskosität
 - Dichte
 - Partikelgröße
 - Wärmeleitfähigkeit

Im Gegensatz zu den globalen gibt es zwischen den lokalen Vorgängen weniger Wechselwirkungen, aber dafür viele gemeinsame Einflussgrößen. Hier sind insbesondere das Angebot von Reaktionspartnern aus der Gasphase und die Abhängigkeit fast aller Parameter von der Temperatur zu nennen. Daher ist eine bildliche Darstellung oder eine Einflussmatrix nicht mehr sinnvoll möglich. Zusätzlich können viele Phänomene in Ermangelung von Stoffdaten nicht genau quantifiziert oder gänzlich ausgeschlossen werden. In **Tabelle 6** erfolgt eine Zuordnung der übergeordneten Vorgänge am Partikel zu den Randbedingungen, welche gleichzeitig die Regel- und Störgrößen der globalen Vorgänge darstellen.

Tabelle 6: Zuordnung lokaler Vorgänge zu globalen Randbedingungen

Vorgang	Temperatur	Verweilzeit	Atmosphäre	Brenner + Reaktor	Material
Kinetik der Zinkreduktion (flüssig/gasförmig)	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Diffusiver Transport der Zinkreaktion	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Flüssig- Flüssig Reaktionen (Fe-ZnO)	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss
Kinetik der Eisenoxidation	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Diffuser Transport der Eisenoxidation	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Andere Gas-Fluid Reaktionen	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Dissoziation	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss
Makroskopische Vorgänge	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss
Materialcharakteristika	Primärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Sekundärer Einfluss	Primärer Einfluss

 Primärer Einfluss
 Sekundärer Einfluss

Wie bereits erwähnt, sind im laufenden Betrieb einer Großanlage der Brenner und das Reaktordesign keine Regelgrößen, bei der Konstruktion einer neuen Anlage können diese aber als einmalige Regelgrößen angesehen werden. Die Brennerkonstruktion und das Reaktordesign definieren überlappende Randbedingungen und sind für die Betrachtung der lokalen Größen zusammengefasst. Für die Quantifizierung des Einflusses sind, analog zu den globalen Einflüssen, wieder primäre und sekundäre Einflüsse definiert worden. Um die Wirkung der Einflussgrößen präziser zu gestalten, sind die primären Einflüsse auf maximal zwei pro Vorgang limitiert worden.

Hier charakterisiert sich die Temperatur bzw. in weiteren Sinne die Temperaturverteilung als primärer Einfluss für die lokalen Vorgänge heraus. Die Verweilzeit bzw. die Atmosphäre sind jene Einflussgrößen, welche die nächsthöhere Priorität aufweisen.

In der Anzahl der primären Einflüsse sind sie dem Material gleichgestellt, der Einfluss der Dissoziation bzw. der Materialcharakteristika auf die Entzinkung ist sicherlich weit geringer als der Einfluss der Kinetik oder der Diffusion.

Für die Betrachtung der Stofftransportvorgänge haben sich die Verweilzeit(Verteilung) sowie die Temperatur(Verteilung) als maßgebenden Größen herausgestellt. Die maximale Temperatur ist relativ einfach über die Luftzahl und über die Brennerlanze beeinflussbar. Für die Temperaturverteilung und Verweilzeitverteilung müssen großräumigere und komplexere konstruktive Eingriffe getätigt werden. Für diese ist primär das Zusammenspiel von Brenner- und Reaktordesign maßgeblich. Wenn die Vorgänge zu Entzinkung kinetisch limitiert sind muss der Fokus des Designs auf der Temperaturseite liegen. Bei einer Limitierung durch Diffusion liegt die Priorität bei der Verweilzeit.

Für die technische Umsetzung steht primär die Einhaltung der Anforderungen an die Produktqualität im Vordergrund. Die genaue Kenntnis der Stofftransportvorgänge und deren Auswirkung auf die Entzinkung ermöglicht allerdings eine ökonomische Konstruktion der Versuchsanlage.

Für die weitere Vorgehensweise wären Laborversuche zur Bestimmung der notwendigen Stofftransportgrößen und die Betrachtung einzelner ausgewählter Vorgänge oder Phänomene anzustreben. Auf Basis dieser Daten kann anschließend in einem geeigneten Programm (z.B. MatLab) ein detailliertes Einzelpartikelmodell programmiert werden, mit dessen Hilfe die Effekte des Stoff- und Wärmetransportes mit der notwendigen Präzision und Sicherheit betrachtet werden können. Nur durch diese Vorgehensweise lässt sich die Fragestellung, ob die Limitierung der Zinkoxidreduktion durch die Kinetik der Reduktion oder durch den Stofftransport erfolgt, abschließend beantworten.

4 Ergebnisse der Schmelzkampagnen

Die Ergebnisse der Inbetriebnahme und der Kampagnen 01 bis 04 standen vor Beginn der Arbeit zur Verfügung. Die Resultate dieser Testreihen sind hier kurz zusammengefasst und die Situation nach der Kampagne 04 sowie die daraus resultierenden Aufgabenstellungen für die folgenden Versuchsreihen dargestellt. Die detaillierten Auswertungen der Kampagnen 01 bis 04 sowie die Umbauarbeiten an der Anlage in diesem Zeitraum sind in der Dissertation von Delfs [21] beschrieben.

4.1 Ergebnisse der Kampagnen 01 – 04

Aufgrund zahlreicher anlagentechnischer und konstruktiver Herausforderungen in den Kampagnen 01-04 können nachfolgende Versuchsreihen nur auf Kampagne 03 aufbauen.

Als Einsatzmaterial diente die Konverterfeinstaubfraktion der voestalpine Stahl GmbH Linz, welche durch einen sehr hohen Zinkgehalt charakterisiert ist. Die optimalen Versuchsparameter konnten in den wenigen Abstichen der vorangegangenen Kampagnen 01 und 02 ermittelt werden.

Die Zusammenstellung der Kerndaten ist einheitlich für alle Kampagnen dargestellt und enthält die wichtigsten Analyseparameter der Einsatzmaterialien und Produkte sowie die essentiellen Verfahrensparameter.

Wie in **Tabelle 7** dargestellt, erfolgte die Wahl konstanter Prozessbedingungen bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Luftzahl von $\lambda = 0,7$. Für die wichtigsten Produktkennwerte wie Eisen und Zink erfolgte zusätzlich zu den Analysen der voestalpine auch eine redundante Untersuchung bei der Firma AMCO. Es sind teilweise signifikante Unterschiede bei den Analyseergebnissen zu beobachten, auf die nicht in allen Analyseergebnissen eingegangen wird. Detailliert wird auf diese Problematik in den einzelnen Kampagnenberichten eingegangen.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Kerndaten Kampagne 03 [21], [22]

		Gegenüberstellung Kerndaten K03						
		K03-Z01	K03-Z02	K03-Z03	K03-Z04	K03-Z05	K03-Z06	
Einsatz	Temperatur [°C]	1700	1700	1700	1700	1700	1700	
	Durchsatz [kg/h]	100	100	100	100	100	100	
	Lambda	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
	Fe [%] Staub	VAS	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0	47,0
	Zn [%] Staub	VAS	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	43,9	46,8	48,3	42,2	46,3	48,8
		AMCO	38,7	43,2	50,0	44,0	48,3	52,5
	Zn [%] Schlacke	VAS	1,1	0,8	0,9	1,2	1,1	1,3
		AMCO	0,7	0,6	0,7	0,9	0,8	0,9
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	12,1	11,8	11,4	11,5	11,5	10,9
		AMCO	8,7	8,7	9,0	8,7	7,8	8,1
	Fe tot. [%] Staub	VAS	3,0	3,1	3,2	2,7	3,1	6,7
		AMCO	2,5	2,6	2,8	2,3	2,7	3,3
	ZnO [%] Staub	VAS	91,4	91,1	89,7	87,0	90,0	87,7
		AMCO	86,1	88,3	89,4	87,5	87,5	86,8
	Ausbringen [%]		94	97	98	117	94	94
	Carry-Over [%]		2	<1	<1	<1	<1	<1

Wie bereits bei der Prozessbeschreibung erwähnt, ist der Zinkgehalt das primäre Beurteilungskriterium der Schlacke und der Filterstaubqualitäten. In der Schlacke sollte dieser so klein wie möglich, im Zinkstaubprodukt maximal sein. Die feuerfeste Zustellung des Flash-Reaktors besteht aus einem Aluminachromit Verschleißfutter, für welches der Abtrag über den Eintrag von Aluminiumoxid in die Schlacke beurteilt werden kann.

Der Restzinkgehalt der Schlacke war bei diesen Versuchen mit knapp 1 % überdurchschnittlich hoch, jedoch ist die Staubqualität ausgezeichnet, wobei sich beides auf die Einsatzstaubcharakteristika und die verwendete Brennerlanze zurückführen lässt. Der Feinstaub zeichnet sich durch die höchsten Zinkgehalte bei gleichzeitig sehr niedrigen Anteilen an metallischem Eisen aus. Auch die besondere Form der Brennerlanze, welche in Kapitel 5.3 diskutiert wird, ist für die Produktbeschaffenheit maßgeblich verantwortlich. In der Kampagne 03 konnte das Prozessprinzip verifiziert werden und die sechs durchgeführten Abstiche bei konstanten Versuchsparametern bilden eine wertvolle Datenbasis für die folgenden Schmelzkampagnen.

4.2 Ausgangssituation nach Kampagne 04

Die Ausgangssituation nach der Kampagne 04 liefert die Randbedingungen für die Versuchsplanung und setzt die Schwerpunkte für die weitere technische und wissenschaftliche Vorgehensweise, welche an dieser Stelle kurz zusammengefasst wird.

Die Kampagne 04 musste aufgrund eines Versagens des Kühltopfes ohne relevante Ergebnisse für das Recycling von zinkhaltigen Stahlwerksrückständen abgebrochen werden. Dies war das zweite kritische Versagen dieses sicherheitstechnisch sehr relevanten Bauteils, (aufgrund des Risikos, welches von einem Versagen der Kopfkühlung für die Anlage und dessen Betreiber ausgeht), wodurch umfangreiche Optimierungsarbeiten notwendig waren.

Eine metallographische Analyse sowie eine elektrooptische Beurteilung der nicht geschmolzenen Teile des in der Kampagne 04 eingesetzten Kühltopfes kamen zu dem Ergebnis, dass der verwendete hochtemperaturbeständige Werkstoff (X15CrNiSi25-20 oder 1.4841) für die Anforderungen ungeeignet war. Der größtenteils in der Hochofenschlacke vorhandene Schwefel zerstörte das Gefüge des Werkstoffes durch die Bildung von Nickel- und Chromsulfiden, welche die ohnehin schlechte Wärmeleitfähigkeit des Werkstoffes weiter herabsetzten. Zusätzlich erfolgten eine Kalkausfällung des Kühlwassers an den heißen Bereichen und eine Anbackung des Kalkes insbesondere an der Kühltopfspitze. Dadurch war ein entsprechender Wärmeabtransport durch das Kühlwasser nicht mehr möglich und der Kühltopf wurde in Folge thermisch zerstört. Die Empfehlung der mit der Untersuchung beauftragten Stelle (Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung, Montanuniversität Leoben), deckte sich mit den Empfehlungen der externen Berater der voestalpine; einen Werkstoff mit hoher Wärmeleitfähigkeit für den Bau des Kühltopfes einzusetzen. [23]

4.3 Kampagne 05 [24]

Dieser Abschnitt fasst die Ergebnisse der Versuchskampagne 05 zusammen und beschreibt die getätigten Umbauten auf Basis der Erfahrungen und Probleme der vorangegangenen Versuchsreihen. Die Aufbereitung der Ergebnisse erfolgt nur mit ausgewählten Datensätzen. Relevante Rohdaten sind dem Anhang, alles darüber hinausgehende dem „Abschlussbericht zur Versuchskampagne K05“ [24] zu entnehmen.

4.3.1 Umbau- und Optimierungsarbeiten vor der Kampagne 05

Die Notwendigkeit der Überarbeitung des Kühlsystems der Anlage ergab sich aus der Kampagne 04 und auf Basis der Expertenempfehlungen der voestalpine Stahl und der Montanuniversität Leoben. In Zusammenarbeit mit der Firma MAL erfolgte eine Neukonstruktion des Kühltopfes, welcher in **Abbildung 12** dargestellt ist.

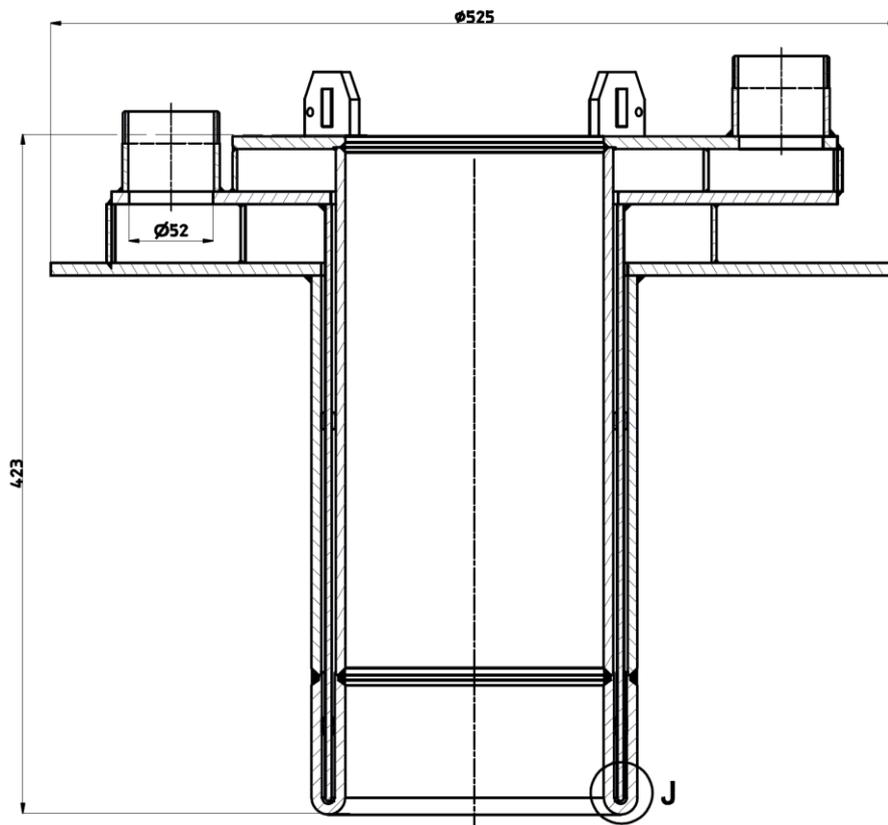


Abbildung 12: Zusammenstellungszeichnung des Kühltopfes [25]

Der Kühltopf besteht, wie in **Abbildung 12** ersichtlich, aus einer Kupferspitze (1), die auf einen doppelwandigen Stahlkorpus (2,3) aufgeschweißt ist. In den Wänden, welche durch einen Innenteil (11,12) getrennt sind, verläuft das Kühlwasser, das durch die Anschlüsse (9) ein- bzw. ausströmt. Die Hauptabmessungen, insbesondere der Innerdurchmesser, sind nur minimal den konstruktiven Erfordernissen angepasst, um Veränderungen des Staubeintrages auszuschließen. Als Werkstoff des Stahlkorpus wird S235JR gewählt, da dieser durch seinen niedrigen Legierungsanteil einen guten Kompromiss zwischen Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit für den oberen Teil des Kühltopfes bietet. Eine durchgeführte Simulation des zu erwartenden Energieeintrages aus dem Reaktorraum ergab, dass der größte Teil der Wärmeenergie des Reaktorraumes auf einen Bereich des Kühltopfes einwirkt, welcher in etwa der Größe des Details J der Konstruktionszeichnung entspricht. Der höher gelegene Teil des Kühltopfes wird durch die Feuerfestausmauerung überdeckt.

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des an der Spitze eingesetzten Kupfers kann die eingetragene Energie durch das Kühlwasser, welches durch den dahinterliegenden Spalt strömt, aufgenommen und über den Kühlkreislauf an die Umgebung abgeführt werden. Relevant ist die Strömungsgeschwindigkeit des Kühlwassers in der Spitze, welche den Wärmeübergang vom Kupfer in das Fluid bestimmt und einen gewissen Mindestwert nicht unterschreiten darf.

Mit der bisherigen Konfiguration der Wasserwirtschaft konnte weder die minimal erforderliche Strömungsgeschwindigkeit in der neuen Kupferspitze erreicht, noch der erhöhte Energieeintrag durch die neue Werkstoffkombination rückgekühlt werden. Der Kühlkreislauf wurde auf die Erfordernisse des neuen Kühlkonzeptes abgestimmt, wobei die Änderungen an der Wasserwirtschaft in **Abbildung 13** dargestellt sind.

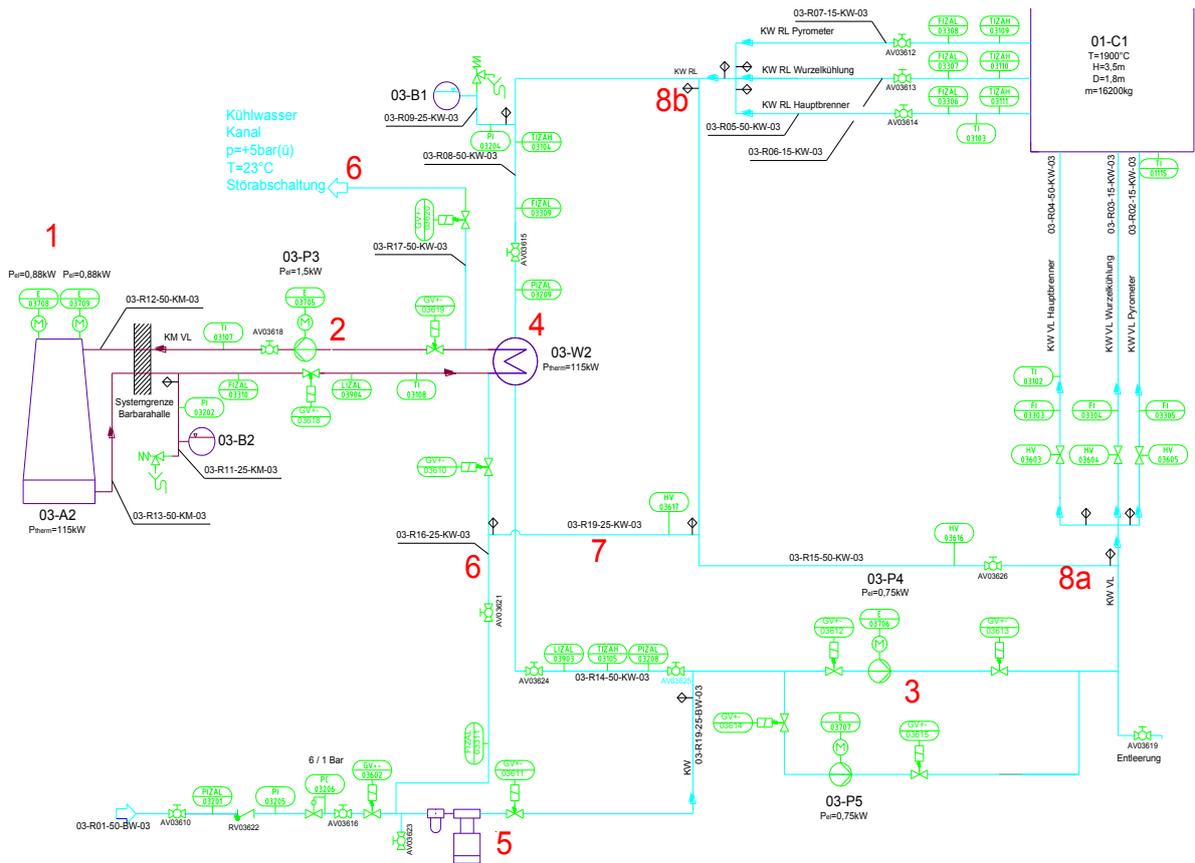


Abbildung 13: Änderung des Kühlkreislaufes

Aufgrund des höheren Energieeintrages aus der Pilotanlage wird die Leistung des Rückkühlers (1) und des Wärmeübertragers (4), ersichtlich in **Abbildung 13**, von 52 kW auf 115 kW erhöht. Für die notwendige Umwälzung zwischen den beiden Komponenten sorgt eine neue Pumpe (2). Bei Ausfall des Rückkühlers oder der Pumpe kann über die Leitung (6) die Wärmeabfuhr über den Wärmeübertrager mit Frischwasser erfolgen.

Eine gewisse minimale Strömungsgeschwindigkeit ist in der Spitze des Kühltopfes zur Ausbildung einer turbulenten Strömung für einen effektiven Wärmeabtransport notwendig. Dies erforderte den Einsatz stärkerer Kühlwasserpumpen, welche aus Sicherheitsgründen redundant ausgeführt sind (3).

Um das Ausfällen von Kalk innerhalb des Kühlkreislaufes zu verhindern, wurde ein vollkommen geschlossener Kreislauf geschaffen und ein Wasserenthärter vorgeschaltet (5), wobei ein Handregelventil (7) die Möglichkeit, diesen in Störfällen manuell zu füllen, vorsieht. Da die Pumpen nicht drehzahl geregelt ausgeführt sind, erfolgte die Installation eines Bypasses von 8a nach 8b.

Sollte es zu einem Störfall kommen, bei dem die Wasserzufuhr zum Kühltopf, welcher 90 % des gesamten Volumenstroms des Kühlwassers abnimmt, unterbrochen werden muss, kann dieser Bypass geöffnet werden und die übrigen Anlagenteile können weiter gekühlt werden.

Darüber hinaus wurden für fast alle Kampagnen unterschiedliche Brennerlanzen verwendet. Aufgrund der vielfältigen Auswirkungen auf die Anlage und die Produktqualität werden die Modifikationen der Brennerlanzen und deren Auswirkungen in Kapitel 5.3 detailliert beschrieben und miteinander verglichen. Insbesondere der Übertrag an Carry-Over wird wesentlich durch die Konstruktion der Brennerlanze beeinflusst.

4.3.2 Aufgabenstellung und Versuchparameter der Kampagne 05

Durch das Versagen des Kühltropfes in der Kampagne 04 und den massiven Umbauarbeiten ist die Überprüfung der Funktionalität der neu designten Komponenten als eines der primären Ziele der Kampagne 05 definiert. Da die Feinstaubversuche in der Kampagne 03 erfolgreich abgeschlossen wurden, kommen auch 2 neue Materialien zum Einsatz: Grobstaub und Gichtschlamm, beide vom integrierten Hüttenwerk der voestalpine in Linz. Für diese beiden Einsatzmaterialien gilt es die optimalen Betriebspunkte hinsichtlich der Produktqualität zu finden.

Da die anfallende Menge des Grobstaubes jene des Gichtschlammes um ein vielfaches übersteigt, wird ein Großteil der Versuche für die Evaluation der Verfahrensparameter des Grobstaubes verwendet. Dieser unterscheidet sich primär von den bisher prozessierten Feinstäuben in der größeren Korngröße, dem deutlich niedrigeren Zinkoxidgehalt und dem Reduktionsgrad des Eisens. Die wichtigsten Elemente und Verbindungen der beiden Einsatzstoffe sowie die Zusammensetzung der bereits prozessierten Feinstäube der Kampagne 03 sind in **Tabelle 8** zusammengestellt.

Tabelle 8: Zusammensetzung der eingesetzten Stäube der Kampagne 05 sowie Feinstaub

	Fe met.	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	SiO ₂	C	Rest	unbest.
Feinstaub K03	12,2	12,6	35,8	17,1	11,8	3,3	1,0	n.a.	1,2	5,2
Grobstaub	34,1	14,5	8,8	7,7	20,9	5,2	2,6	0,8	0,7	4,8
Gichtschlamm	0,2	3,3	50,8	3,0	3,3	0,9	7,5	20,3	4,3	6,5

Die Zusammensetzung des Gichtschlammes weist mehrere Besonderheiten auf. Der Zinkgehalt ist geringer als jener der Grobstäube und der Anteil des Kohlenstoffs beträgt 20 %. Ebenso zeigt sich so gut wie kein metallisches Eisen in der Analyse, welches als Energieträger und Reduktionsmittel dient. Der Kohlenstoffgehalt des Gichtschlammes übernimmt diese Funktion und bringt überdies eine entsprechende Reduktion des Erdgasbedarfs mit sich. Es gilt zu beobachten, ob die Substitution der Energieträger Einfluss auf das Anlagenverhalten und die Produktqualität hat. Der Schwefelgehalt (0,7 %) des Gichtschlammes ist kritisch zu beurteilen, da die Abgasstrecke für eine solche Belastung nicht ausgelegt ist. Im Zuge dieser Kampagne wird vom Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes an der Montanuniversität Leoben eine Messung der Schwefeldioxidgehalte durchgeführt. Es erfolgte die Bestimmung der Stickoxidgehalte, da deren Bildung beim Abkühlen des Abgases nicht ausgeschlossen werden kann.

Alle gewählten Betriebspunkte für die Kampagne 05 sind in **Tabelle 9** dargestellt. Beim Grobstaub werden die Luftzahlen 0,7 und 0,8 in Kombination mit unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von 1650 °C bis 1800 °C getestet. Aufgrund der Ähnlichkeit mit den Feinstäuben werden Temperaturen nahe der optimalen Betriebstemperatur des Feinstaubes von 1700 °C gewählt.

Der Gichtschlamm wird ebenfalls mit einer Temperatur von 1700 °C und einer Fördermenge von 100 kg/h getestet. Die Ventile der Erdgasregelstrecke geben einen Minstdurchsatz von 11 m³/h Erdgas vor, daher schränkt der hohe Kohlenstoffgehalt die Wahl der Betriebspunkte bezüglich der Luftzahl auf 0,7 ein.

Tabelle 9: Gewählte Betriebspunkte der Kampagne 05

Abstichplan K05				
Abstich Nr.	Staubart [-]	Temperatur [°C]	Luftzahl λ [-]	Durchsatz [kg/h]
K05-Z01	Grobstaub	1750	0,8	100
K05-Z02	Grobstaub	1650	0,8	100
K05-Z03	Grobstaub	1750	0,8	100
K05-Z04	Grobstaub	1750	0,7	100
K05-Z05	Grobstaub	1650	0,7	100
K05-Z06	Grobstaub	1800	0,7	100
K05-G01	Gichtschlamm	1700	0,7	100
K05-G02	Gichtschlamm	1700	0,7	100

4.3.3 Ergebnisse Kampagne 05

In **Tabelle 10** sind die wichtigsten Kenndaten der Versuchskampagne 05 dargestellt. Der obere Teil der Tabelle gibt die relevanten Analysedaten des Einsatzmaterials sowie die Zusammenfassung der Betriebsdaten wieder, der untere Produktteil zeigt die wichtigsten Analyseergebnisse der Schlacke und des Zinkoxidstaubes. Zusätzlich werden als Kennziffern der Carry-Over Anteil sowie die Entzinkung des Materials berechnet.

Die Entzinkung gibt an, wie viel Prozent des Elementes Zink in die Gasphase verflüchtigt und im Staub abgeschieden wurden. Eine hohe Entzinkungsrate bedeutet optimale Verhältnisse in der Anlage für die Separation Eisen/Zink und somit eine hohe Produktqualität der Schlacke. Aufgrund der vielen Unsicherheiten der Zinkmenge im Staub wie der Probenahme, der Analysenunsicherheit, den Staubverlusten in der Anlage und dem schwankenden Feuchtigkeitsgehalt des Staubes, wird die Entzinkung ausschließlich über das Verhältnis von Zink in der Schlacke zu Zink im Eingangsmaterial nach Gleichung (3-1) berechnet:

$$\text{Entzinkung [\%]} = \left(1 - \frac{m_{\text{Zn}}(\text{Schlacke})}{m_{\text{Zn}}(\text{Eingangsmaterial})} \right) * 100 \quad (4-1)$$

Der Carry-Over gibt das Verhältnis der Schlackegänger (Fe, CaO, SiO₂, und MgO) im Staub zum Gesamteintrag dieser Verbindungen in Staub und Schlacke wieder. Er ist ein Maß zur Beurteilung des Austragens von nichtflüchtigen Elementen und Verbindungen aus der Reaktorkammer, wobei bei einem niedrigen Carry-Over eine gute Qualität des Produktstaubes zu erwarten ist. Auch beim Carry-Over, der nach Gleichung (3-2) berechnet wird, gibt es gewisse Unsicherheiten, insbesondere bei der Schlackeanalyse und der Filterstaubmenge. Problematisch bei der Berechnung des Carry-Overs ist die um den Faktor 10 geringere Filterstaubmenge im Vergleich zur Schlackenmenge.

$$\text{Carry - Over [\%]} = \frac{m_{\text{Fe}}(\text{Filter}) + m_{\text{CaO}}(\text{Filter}) + m_{\text{SiO}_2}(\text{Filter}) + m_{\text{MgO}}(\text{Filter})}{m_{\text{Fe}}(\text{gesamt}) + m_{\text{CaO}}(\text{gesamt}) + m_{\text{SiO}_2}(\text{gesamt}) + m_{\text{MgO}}(\text{gesamt})} * 100 \quad (4-2)$$

Tabelle 10: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Kampagne 05

		Gegenüberstellung Kerndaten K05								
		K05-Z01	K05-Z02	K05-Z03	K05-Z04	K05-Z05	K05-Z06	K05-G01	K05-G02	
Einsatz	Temperatur [°C]	1750	1650	1750	1750	1650	1800	1700	1700	
	Durchsatz [kg/h]	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Lambda	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
	Fe [%] Staub	VAS	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	51,5	38,2	38,2
	Zn [%] Staub	VAS	5,5	5,5	5,6	5,6	5,1	5,1	1,5	1,5
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	2,5	2,5
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	30,2	36,8	35,7	36,3	39,8	36,3	36,2	34,8
		AMCO	30,2	36,5	36,6	37,8	41,4	36,7	40,4	39,6
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,11	0,17	0,13	0,12	0,15	0,05	0,07	0,12
		AMCO	0,08	0,15	0,10	0,10	0,15	0,06	0,05	0,07
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	19,5	12,5	17,7	19,6	11,9	21,8	19,2	21,1
		AMCO	16,0	10,3	14,6	16,2	10,4	17,8	24,2	14,5
	Fe tot. [%] Staub	VAS	10,8	13,6	17,2	12,8	11,8	13,7	43,4	36,7
		AMCO	8,4	11,0	17,6	12,4	10,8	12,1	44,1	37,1
	ZnO [%] Staub	VAS	48,6	59,8	61,1	72,5	79,6	74,8	16,6	16,6
		AMCO	51,1	65,2	64,2	86,1	89,1	85,6	18,6	19,3
Entzinkung [%]		98	97	98	98	97	99	96	99	
Carry-Over [%]		10	2	3	2	2	3	17		

Ergebnisse Grobstaub (K05-Z0X)

Der durchgehend niedrige Zinkgehalt (um 0,1 %) in der Schlacke und die daraus resultierende hohe Entzinkungsrate lassen auf eine ausgezeichnete Prozessierbarkeit des Grobstaubes in der Anlage schließen. Die Mittelwerte der Zinkkonzentrationen in der Schlacke (0,16 % bei 1650 °C; 0,11 % bei 1700 °C; 0,06 % bei 1850 °C) zeigen den Trend, dass eine Verringerung der Zinkkonzentration in der Schlacke mit einer Steigerung der Brennkammertemperatur einhergeht.

Die Qualität des Filterstaubes in Bezug auf den ZnO-Gehalt ist stark von der Luftzahl abhängig. Hier zeigt sich eine wesentliche Erhöhung des Zinkoxidgehaltes bei einer Luftzahl von 0,7 im Vergleich zu einer Luftzahl von 0,8. Die Temperaturabhängigkeit kann aufgrund der geringen Anzahl an Abstichen nicht genau beurteilt werden, scheint aber geringen Einfluss zu haben.

Generell findet sich bei Versuchen mit einer Luftzahl von 0,8 ein höherer Anteil (ca. 13,1 %) an Eisenoxiden im Filterstaub als bei Luftzahl 0,7 (ca. 12,3 %). Der Gehalt an Eisenoxiden steigt in den ersten drei Abstichen kontinuierlich an.

Dies lässt sich aus der Anlagengeometrie erklären, da sich insbesondere der Schweranteil des Produktstaubes bis zum Einstellen eines Gleichgewichtes in der Anlage ablegt. Dadurch ist zu Beginn der Versuche eine geringere Eisenkonzentration vorhanden als bei längerem Betrieb der Anlage.

Ergebnisse Gichtschlamm (K05-G0X)

Auch bei deutlich geringerem Zinkgehalt zeigt sich kein Unterschied bei der Entzinkung der Schlacke. Deutlich kleiner ist der Gehalt des Zinkoxides im Filterstaub, hier konnten nur 17 % erreicht werden. Hier zeigt sich allerdings ein sehr hoher Eisenübertrag von ca. 40 %.

Aufgrund von Problemen bei der Filterentleerung konnte beim Abstich K05-G01 nur ein kleiner Teil der Staubmenge aus dem Filter entfernt werden, eine komplette Reinigung erfolgte nach dem letzten Abstich der Serie K05-G02. Dies hatte eine Mittelwertbildung beim Carry-Over zur Folge.

Weitere Ergebnisse

Der Feuerfestverschleiß, welcher durch die Feuerfestbestandteile von Al_2O_3 und Chrom in der Schlacke charakterisiert ist, weist wie in den bisher durchgeführten Versuchsreihen eine reine Temperaturabhängigkeit auf und ist mit im Mittel 10 % sehr hoch. Während des Betriebes sind keine Stickoxidemissionen durch die Kühlung zu erwarten. In der Pilotanlage sind aufgrund des Spülens (Stickstoff) und Kühlens (Druckluft) während des Abstiches und des Haltebetriebes NO_x -Emissionen bis zu 700 ppm zu finden. Die Schwefeldioxidemissionen ergaben im Durchschnitt ca. 900 ppm SO_2 im Abgas. Eine graphische Darstellung der Messergebnisse inklusive genauer Beschreibung der einzelnen Messphasen befindet sich im Kampagnenbericht.

4.3.4 Interpretation der Ergebnisse Kampagne 05

Die neue Kopfkühlung sowie die Umbauarbeiten der Wasserwirtschaft hielten den Beanspruchungen der Versuchsreihe stand. Eine nachfolgende zerstörende Prüfung des Kühltopfes, die am Department für Metallkunde und Werkstoffprüfung durchgeführt wurde, zeigte keine thermischen oder chemischen Angriffe, welche relevant für die Lebensdauer der Konstruktion wären. Somit kann das neue System permanent in die Anlagenkonfiguration integriert werden. [26]

Für die Wahl der Verfahrensparameter ist eine Luftzahl von 0,7 aufgrund der wesentlich höheren Qualität des Filterstaubes vorteilhaft. Insbesondere der Übertrag an Eisen ist bei Luftzahl 0,8 deutlich erhöht.

Berücksichtigt man die Ablagerungen (von sehr eisenhaltigen Filterstaub) in der Anlage ist von einer weiteren Erhöhung des Eisengehaltes bei den Versuchen mit der Luftzahl K08 auszugehen.

Die Einbringung von festem Kohlenstoff der Gichtschlämme, die den Brenngasbedarf senkt, hat nicht bekannte Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf der Zinkreduktion. Die Zinkgehalte der Schlacke unterscheiden sich kaum, jedoch bei Grobstäuben welche ca. den doppelten Zinkgehalt aufweisen, funktioniert die Anreicherung im Produktstaub deutlich besser. Nicht abzuschätzen ist, ob die schlechte Anreicherung der niedrigen Brenngasmenge und der damit verbundenen Änderung der Flammgeometrie den Strömungsverhältnissen und dem Wärmehaushalt im Reaktor oder dem Wechsel von gasförmigen auf feste Reduktionsmittel zuzuordnen ist. Weitere Einflussfaktoren könnten der geringe Zinkgehalt bzw. dessen chemische Zusammensetzung im Staub sowie die Korngröße des Gichtschlammes sein. Insbesondere das metallische Eisen hat wesentlichen Einfluss auf die Ausprägung der Atmosphäre in der Brennkammer. Der Analyse des Gichtschlammes gibt mit 0,2 % so gut wie kein metallisches Eisen aus, der Anteil im Grobstaub beträgt fast 35 %. Eventuell vorhandenes metallisches Eisen kann in der Schlacke mit Zinkoxid reagieren und dadurch eine Tiefentzinkung im Schlackebad ermöglichen.

Der höhere Schwefelgehalt des Gichtschlammes verursachte keine akuten Probleme in der Abgasstrecke und den Filterschläuchen. Bei der nachfolgenden Inspektion der Abgasstrecke wird aber deutlich, dass aufgrund von Korrosionserscheinungen und der niedrigen Abgastemperatur von ca. 100 °C ein längerdauernder Einsatz von schwefelhaltigem Material in der Pilotanlage nicht möglich ist.

Der sortenreine Einsatz von Gichtschlammern ist für nachfolgende Kampagnen nicht zu empfehlen, durch den geringen anfallenden Massenstrom im integrierten Hüttenwerk (< 5 %) ist eine Zumischung zu den Grob- oder Feinstäuben sinnvoll.

Bei der Planung einer Großanlage sind keine Stickoxid-Emissionen zu erwarten, da die Halte- und Abstichphasen keine Stickstoffspülung wie in der Pilotanlage erfordern. Diese Ergebnisse werden durch wiederholte Messungen der voestalpine Stahl in der Kampagne 09 nicht bestätigt. Die Schwefeldioxidmessungen ergeben aber in der Abgasstrecke Handlungsbedarf, sofern der Einsatz von höher schwefelhaltigem Material erfolgen sollte.

Die Absicherung der Ergebnisse und die Wahl der idealen Betriebstemperatur sollen in der Kampagne 06 erfolgen, wobei als Obergrenze der Betriebstemperatur 1750 °C definiert werden kann, um den Feuerfestverschleiß nicht unnötig zu erhöhen.

4.4 Kampagne 06 [27]

Wie bei der Kampagne 05 sind aufgrund des Umfangs wieder nur die Kernaussagen und Analysenergebnisse für die vorliegende Arbeit verwendet worden, der Anhang sowie der „Abschlussbericht der Kampagne K06“ [27] enthalten wieder alle relevanten Informationen. Ebenfalls erfolgt ist eine Optimierung der Brennerlanze, welche in Kapitel 5.3 detailliert behandelt wird.

4.4.1 Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 06

Kampagne 05 brachte klare Ergebnisse bezüglich der Wahl der Luftzahl. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll eine Variation der Prozesstemperatur erfolgen. Eine Anzahl von 8 Abstichen soll die Ergebnisse der letzten Versuchsreihe bestätigen und die Thematik des Recycling von Konvertergrobstäuben abschließen. Ein Augenmerk liegt auf einer konstanten Produktqualität, auch wenn die Brennkammertemperatur verändert wird. Ebenfalls soll ein weiterer Test der in der vorherigen Kampagne integrierten Komponenten erfolgen. Für die Variation der Temperatur soll ein Bereich von 1750 °C bis 1650 °C abgedeckt werden, wobei der Fokus auf den beiden Temperaturgrenzen liegt. Die Luftzahl wird aufgrund der Ergebnisse der Kampagne 05 bei $\lambda = 0,7$ konstant belassen. Einsatzmaterial ist Grobstaub derselben Charge wie in der Kampagne 05 und er wird konstant mit 100 kg/h chargiert. Da nur die Temperatur variiert wird, können die Prozessparameter **Tabelle 11** entnommen werden.

4.4.2 Ergebnisse der Kampagne 06

Analog zur Kampagne 05 sind die wichtigsten Versuchsdaten in **Tabelle 11** zusammengestellt.

Tabelle 11: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Kampagne 06

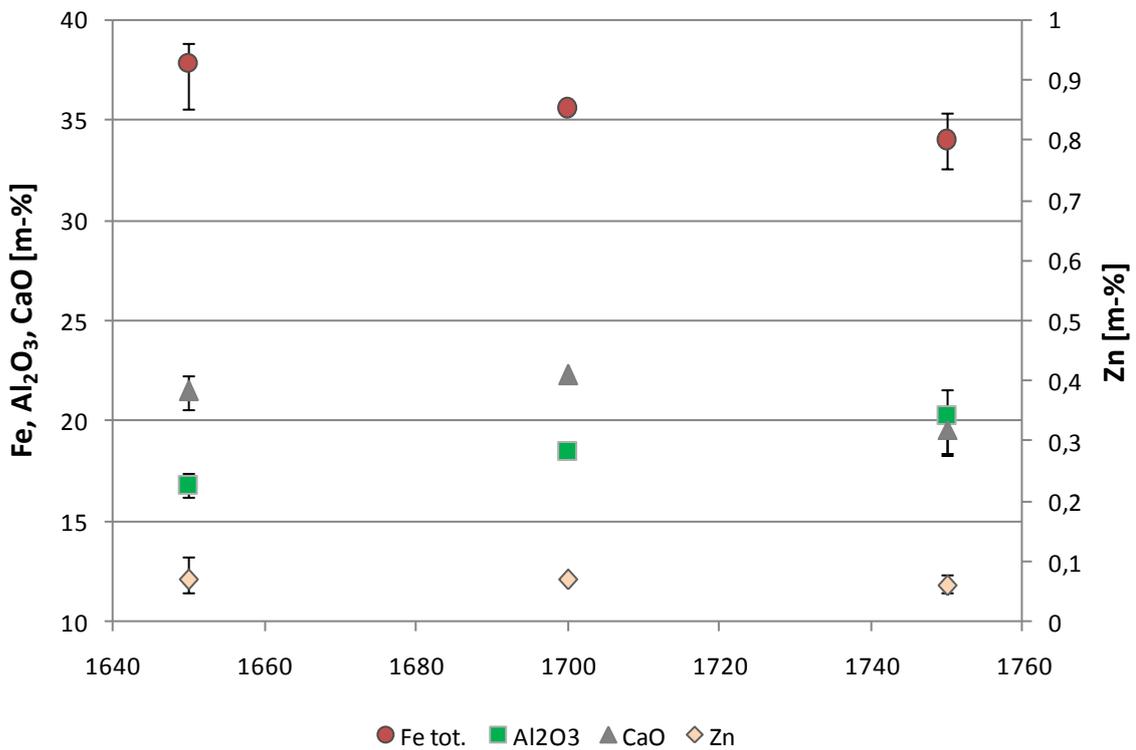
		Gegenüberstellung Kerndaten K06								
		K06-Z01	K06-Z02	K06-Z03	K06-Z04	K06-Z05	K06-Z06	K06-Z07	K06-Z08	
Einsatz	Temperatur [°C]	1750-	1650	1700	1650	1750	1650	1750	1750	
	Durchsatz [kg/h]	100	100	100	100	100	100	100	100	
	Lambda	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
	Fe [%] Staub	VAS	52,9	52,9	52,9	52,9	52,9	52,9	52,9	52,9
	Zn [%] Staub	VAS	5,1	4,4	4,5	4,1	4,5	4,2	3,9	4,2
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	37,4	38,9	36,5	38,0	34,5	39,7	33,5	35,8
		AMCO	35,6	38,6	34,7	36,3	33,8	38,0	31,8	34,9
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
		AMCO	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	18,4	17,3	19,6	18,7	24,4	17,8	24,0	20,0
		AMCO	16,4	15,1	17,3	15,8	17,9	14,9	19,1	16,6
	Fe tot. [%] Staub	VAS	12,5	12,5	12,3	9,2	9,7	11,8	13,5	15,0
		AMCO	11,7	11,7	12,2	9,2	9,0	11,4	12,2	13,5
	ZnO [%] Staub	VAS	61,3	61,3	55,5	81,0	77,9	76,0	68,4	68,4
		AMCO	68,8	68,8	61,8	81,1	83,0	77,1	61,4	61,3
Entzinkung [%]		99	99	98	97	98	99	98	99	
Carry-Over [%]		1	1	2	2	1	2	4	4	

Ergebnisse der Schlackefraktion

In der Kampagne 06 zeigt sich die in Kampagne 05 festgestellte Temperaturabhängigkeit des Zinkgehaltes in der Schlacke nicht mehr. Der Zinkgehalt in der Schlacke ist mit einem Anteil unter 0,15 % konstant gering und weist über den untersuchten Temperaturbereich minimale Ausreißer auf. Die Entzinkung beträgt im Mittel über 98 %, was ein ausgezeichnetes Ergebnis darstellt.

Abbildung 14 zeigt den Mittelwert der wichtigsten Schlackekomponenten über die Temperatur (Z02, Z04, Z06 bei 1650 °C; Z03 bei 1700 °C; Z05, Z07, Z08 bei 1700 °C). Hier zeigt sich noch einmal deutlich, dass die Schlackenchemie keine eindeutige Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Inhomogenität der Schlacke lässt sich auf den stetigen Auf- und Abbau eines Schlackenpanzers an der Reaktorwand sowie am Boden zurückführen. Die daraus resultierenden Schwankungen beim Wiegen der Schlackemengen jedes Abstiches sind ebenso Folge dieses Phänomens.

Der Feuerfestverschleiß ist, verglichen mit den bisherigen Versuchen, über dem Mittel. Dies ist auf die Neuzustellung des Reaktors sowie dem höheren FeO-Gehalten der Schlacke, welche durch die höheren Einsatzgehalte an Eisen gebildet werden, zurückzuführen. In der Literatur ist der Zusammenhang zwischen höherem FeO-Gehalt, sinkender Viskosität der Schlacke und daraus resultierenden Feuerfestmehrverbrauch dokumentiert [28, 29].



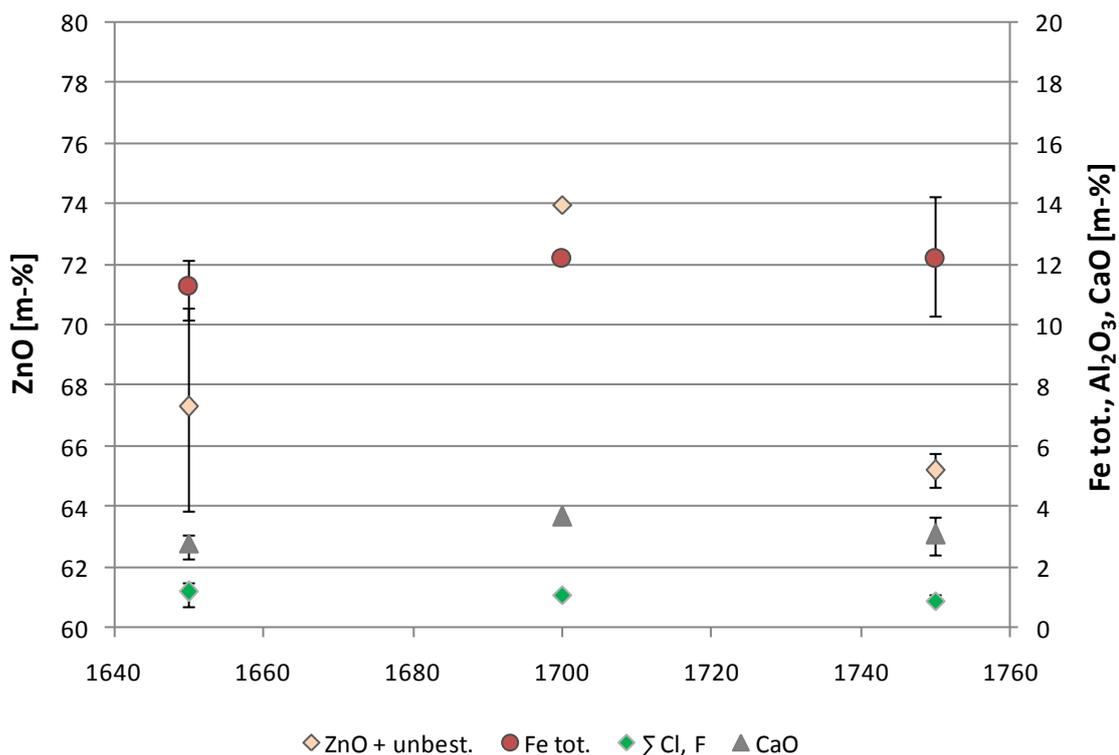
	1650 °C	1700 °C	1750 °C
Zn	0,07	0,07	0,06
Fe tot.	37,8	35,6	34
Al ₂ O ₃	16,8	18,5	20,3
CaO	21,5	22,3	19,6

Abbildung 14: Verlauf der wichtigsten Schlackekomponenten der Kampagne 06

Ergebnisse der Produktstaubfraktion

Die Anreicherung des Zinkstaubes in **Tabelle 11** ist starken Schwankungen unterworfen und steht in keinerlei Abhängigkeit zur Temperatur. Erklärungen könnten die Schwankungen der Zinkgehalte im Einsatzmaterial, die Probenahme oder die Unsicherheit der Analysen liefern.

Die wichtigsten Komponenten und ihre Schwankungsbreiten sind in Abhängigkeit der Temperatur in **Abbildung 15** dargestellt. Aus den detaillierten Analyseergebnissen geht hervor, dass geringere Zinkoxidgehalte mit einem sehr viel höheren unbestimmten Anteil in den Analyseergebnissen einhergehen. Der unbestimmte Anteil wurde anteilig der Zinkfraktion zugerechnet und in **Abbildung 15** dargestellt. Der Summenparameter Chlor und Fluor (Σ Cl, F) bewegt sich mit ca. 1 % in einem normalen Spektrum, es erfolgt aufgrund der Prozessabläufe eine Anreicherung dieser im Staub. Der Carry-Over, insbesondere der Eisenübertrag, ist hier mit 9 - 14 % deutlich höher als in der vorangegangenen Kampagne 05.



	1650 °C	1700 °C	1750 °C
ZnO + unbest.	67,3	74	65,2
Fe tot.	11,3	12,2	12,2
Σ Cl, F	1,2	1,1	0,9
CaO	2,8	3,7	3,1

Abbildung 15: Verlauf der wichtigsten Staubkomponenten der K06 (korrigiert)

Weitere Ergebnisse

Beim Feuerfestverbrauch und dem Carry-Over sind Unterschiede auszumachen, dies hängt primär mit dem Aufbau und dem Abschmelzen des Schlackepanzers im Reaktor zusammen, der die Masse der ausgetragenen Schlacke pro Abstich um bis zu +/- 25 % verändert.

Bei der Kampagne 06 kam es wieder vermehrt zu Durchbrüchen während des Chargiervorganges. Bei optischer Kontrolle ist ein merkbarer Verschleiß zwischen den wechselbaren Hülsen beobachtbar. Die Kampagne musste mit einem sehr geringen letzten Chargiergewicht beendet werden, da ein heißer Wechsel des bereits völlig zerstörten Abstichsteines nicht sinnvoll gewesen wäre.

Der Kühltopf ist nach der Kampagne optisch begutachtet worden und wies deutliche thermische Angriffe der Schweißverbindung Kupfer-Stahl auf. Dies resultiert aus Anbackungen die von der Kühltopfspitze nach oben wachsen und am Kühltopf aufschmelzen. Aufgrund der deutlich geringeren Wärmeleitfähigkeit der Schweißverbindung kann die Wärme dort nicht mehr so effizient abgeführt werden wie an der Kupferspitze und es kommt zu einer Schädigung der Naht.

4.4.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 06

Die geringe Temperaturabhängigkeit des Zinkgehaltes in der Schlacke der Kampagne 05 konnte in der Kampagne 06 nicht beobachtet werden. Eine Erklärung liefern Analysenungenauigkeiten und die wenigen Abstiche der Kampagne 05. Eine weitere Senkung der Brennkammertemperatur bei Grobstäuben ist möglich. Mit den ausgezeichneten Zinkgehalten der Produkte sind keine Einschränkungen beim Recycling von Grobstaubschlacken in einem integrierten Hüttenwerk gegeben.

Die Staubqualität ist im Mittel sehr zufriedenstellend, weist aber noch starke Inhomogenität auf. Bei Variation der Temperatur der Reaktorkammer ändert sich die Brenngasmenge kaum und ist bei unterschiedlichen Temperaturen oft gleich belassen worden. Vergleicht man die eingebrachten Gasmengen in die Reaktorkammer (Erdgas und Sauerstoff) mit den Produktqualitäten, lässt sich auch hier kein Muster erkennen. Aufgrund der minimalen Variation können nur kleine Änderungen der Flammentemperatur, der Strömungsverhältnisse und des Wärmehaushaltes der Reaktorkammer einhergehen.

Da nur die Brennerlanze geändert wurde, ist die Erhöhung des Übertrages mit der Veränderung dieser zu erklären. Detailliert wird auf diese Problematik im Kapitel 5.3 eingegangen.

Auf Basis der Feststoff- und Eluatanalysen der Kampagne 06 wird auch die Deponiefähigkeit der Schlacke beurteilt. Es ergeben sich nur Einschränkungen bezüglich des Chromgehaltes, welcher aus dem Feuerfestmaterial eingetragen wird. Bei einem Scale-Up der Anlage wäre eine Deponierung auf allen Deponiearten möglich, da ein Feuerfesteintrag dieser Größenordnung nicht akzeptabel ist. Alles andere als eine stoffliche Verwertung dieser Schlackequalität wäre nicht zu verantworten und könnte die Unwirtschaftlichkeit des Verfahrens bedeuten.

Des Weiteren hat insbesondere die Kampagne 06 stark schwankende Massen der einzelnen Staub- und Schlackechargen aufgezeigt. Eine kampagnenübergreifende Auswertung anstatt der Interpretation einzelner Analyseergebnisse wird in Kapitel 5 durchgeführt.

4.5 Kampagne 07 [30]

Analog zu den bisherigen Kampagnen werden die Umbauarbeiten an der Brennerlanze wieder gesondert behandelt, alle zusätzlichen Informationen sind dem „Abschlussbericht zur Versuchskampagne 07“ [30] zu entnehmen.

4.5.1 Aufgabenstellung und Versuchparameter der Kampagne 07

Die Reinfractionen des Grobstaubes, Feinstaubes und des Gichtschlammes konnten erfolgreich in der Pilotanlage prozessiert werden. Auch die Anlagentechnik lief in den letzten Kampagnen ohne Störungen, es gab nur minimales Verbesserungspotential beim Handling. In dieser Kampagne sollen eine Staubmischung von Grob- und Feinstäuben sowie ein komplett neues Einsatzmaterial, EAF-Stäube von Böhler Kapfenberg getestet werden. Die Staubmischung besteht aus den bereits verwendeten Stäuben, im ähnlichen Verhältnis wie sie bei der Stahlproduktion der voestalpine Linz anfallen, d.h. ca. 1/3 Grobstaub und 2/3 Feinstaub.

Während die Staubmischung keine besondere Aufgabe darstellen sollte, ist der hohe Schmelzpunkt der EAF-Stäube eine große Herausforderung für die Anlage. Die zu erwartenden höheren Zinkgehalte lassen auf neue Erkenntnisse im Anlagenverhalten hoffen. In **Tabelle 12** sind die geplanten Versuchparameter der Kampagne 07 zusammengefasst.

Tabelle 12: Zusammenstellung der Versuchparameter der Kampagne 07

Abstichplan K07				
Abstich Nr.	Staubart [-]	Temperatur [°C]	Luftzahl λ [-]	Durchsatz [kg/h]
K07-1-HOS	Hochofenschlacke	1500	1,05	100
K07-2-SM	Staubmischung	1700	0,7	100
K07-3-SM	Staubmischung	1700	0,7	100
K07-4-SM	Staubmischung	1650	0,7	100
K07-5-SM	Staubmischung	1650	0,7	100
K07-6-BÖ	EAF-Staub	1850+	0,7	100
K07-7-BÖ	EAF-Staub	1850+	0,7	100
K07-8-XX		Reserve		

Aufgrund der neuen Zustellung des Reaktors wird der erste Abstich zur Einschlackung mit Hochofenschlacke genutzt, um den Feuerfestverbrauch der folgenden Abstiche zu minimieren. Anschließend folgen 4 Abstiche mit der Staubmischung bei minimaler Variation der Temperatur und abschließend sind 2 Abstiche mit den EAF-Stäuben geplant.

Da der Schmelzpunkt dieser Stäube nicht mehr mit dem Erhitzungsmikroskop bestimmbar ist ($T_{\max} \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$), kann eine genaue Versuchstemperatur nicht festgelegt werden. Mittels einer induktiv beheizten Versuchsanlage konnte ein Schmelzpunkt von ca. $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen werden, wobei dieser Messwert eine nicht definierte positive Schwankungsbreite besitzt. Die Brennkammertemperatur sollte ca. $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ über dem Schmelzpunkt liegen und ist daher mit $> 1850 \text{ }^\circ\text{C}$ angesetzt. Der letzte Abstich wird als Reserveabstich bereitgehalten, die erforderlichen Parameter werden dann während der Kampagne festgelegt.

Die chemische Analyse der Einsatzmaterialien ist in **Tabelle 13** zusammengefasst. Der Zinkgehalt für EAF-Stäube bewegt sich normalerweise im Bereich von 14-35 %, ist aber in dieser Charge untypisch gering und trotz der Vielzahl der analysierten Parameter verbleibt ein hoher unbestimmter Anteil. Hervorzuheben sind ebenfalls der geringe Gehalt an metallischem Eisen, welches den Prozess wesentlich beeinflusst, sowie die Gehalte an hochschmelzenden Legierungselementen wie Mangan oder Chrom. Auch der Gehalt an Alkalien sollte, ähnlich dem Zinkgehalt, deutlich höher sein (ca. 1-5 %). Die Staubmischung weist keine Besonderheiten auf, diese besteht aus einer Mischung von ca. 2/3 Feinstaub und ca. 1/3 Grobstaub, alle aus der selben Charge wie bereits in den bisherigen Kampagnen eingesetzt. [31]

Tabelle 13: Zusammensetzung der Einsatzmaterialien K07

	Fe met.	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	SiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Rest	unbest.
Staubmischung	18,3	11,9	25,2	13,2	17,7	4,1	1,5	n.a.	0,0	0,9	7,2
EAF-Staub	1,1	0,5	31,1	4,2	10,0	9,2	5,6	8,8	11,9	6,3	11,3

4.5.2 Ergebnisse der Kampagne 07

Betriebsstörungen

In dieser Kampagne konnte das geplante Versuchsprogramm nicht umgesetzt werden, es kam zu mehreren Durchbrüchen des Abstiches. Nur die ersten beiden Abstiche konnten ohne Probleme durchgeführt werden, beim Dritten war bereits massiver Verschleiß der Innenhülle des Abstiches bemerkbar. **Abbildung 16** zeigt deutlich den Verschleiß einer gebrauchten Hülle, wobei die nutzbare Stichlochtiefe im Vergleich mit einer neuwertigen ca. 1/3 beträgt. Mit dieser geringen Tiefe kann mit der Stichlochmasse keine ausreichende Barriere gegen den ungewollten Schlackeaustritt aufgebaut werden. Es musste der Reaktor auf ca. 1000 °C abgekühlt und die Hülle anschließend getauscht werden.



Abbildung 16: Vergleich einer gebrauchten Innenhülle mit einer neuwertigen

Da ein weiterer Wechsel der Hülle zu zeitaufwendig gewesen wäre, erfolgte noch 1 Abstich mit dem Material der Staubmischung, um eine repräsentative Anzahl an Abstichen zu erhalten. Anschließend begann die Umstellung des Einsatzmaterials auf EAF-Staub. Hier musste das Versuchsprogramm ebenfalls auf einen Abstich reduziert werden, da der hohe Schmelzpunkt der Stäube mit der gegenwärtigen Anlagenkonfiguration nur unter größten Schwierigkeiten prozessiert werden konnte. In **Tabelle 14** sind die durchgeführten Abstiche sowie die Versuchsparameter zusammengestellt.

Tabelle 14: Angepasstes Versuchsprogramm der Kampagne 07

Durchgeführte Abstiche K07				
Abstich Nr.	Staubart [-]	Temperatur [°C]	Luftzahl λ [-]	Durchsatz [kg/h]
K07-1-HOS	Hochofenschlacke	1500	1,05	100
K07-2-SM	Staubmischung	1700	0,7	100
K07-3-SM	Staubmischung	1700	0,7	100
K07-4-SM	Staubmischung	1650	0,7	100
K07-5-BÖ	EAF-Staub	1800 sinkend	0,7	100

Versuchsergebnisse

Die Kerndaten sind **Tabelle 15** zu entnehmen. Aufgrund der langen Abstichdauer des Böhlerversuches sind 3 Proben entnommen und entsprechend analysiert worden.

Tabelle 15: Zusammenstellung der Kerndaten K07

		Gegenüberstellung Kerndaten K07						
		K07-2-SM	K07-3-SM	K07-4-SM	K07-5-BÖ-1	K07-5-BÖ-2	K07-5-BÖ-3	
Einsatz	Temperatur [°C]	1750-	1650	1700	1650			
	Durchsatz [kg/h]	100	100	100	100			
	Lambda	0,7	0,7	0,7	0,7			
	Fe [%] Staub	VAS	45,1	45,1	45,1	23,2	23,2	23,2
	Zn [%] Staub	VAS	12,1	11,7	11,6	3,4	3,4	3,4
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	0,2	0,2	0,2	1,1	1,1	1,1
	Cr [%] Staub	VAS	0,0	0,0	0,0	8,2	8,2	8,2
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	39,9	42,0	41,9	21,6	21,3	25,2
		AMCO	39,8	41,0	41,5	24,6	24,0	25,5
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,33	0,38	0,49	0,71	0,51	0,46
		AMCO	0,27	0,31	0,41	0,55	0,42	0,36
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	14,0	12,1	11,5	20,6	24,4	19,3
		AMCO	15,3	13,5	12,8	22,5	25,5	20,0
	Cr [%] Schlacke	VAS	0,7	0,3	0,5	1,9	1,2	0,5
		AMCO	0,8	0,4	0,6	2,2	2,1	0,6
	Fe tot. [%] Staub	VAS	5,1	4,3	5,6	1,9		
		AMCO	5,3	4,3	5,3	1,6		
	ZnO [%] Staub	VAS	86,2	77,3	90,7	71,7		
		AMCO	81,9	83,9	85,4	77,0		
Entzinkung [%]		98	97	96	81	86	88	
Carry-Over [%]		2	1	2	1	1	1	

Da der erste Abstich mit Hochofenschlacke dem Aufbau eines schützenden Schlackepanzers dient, wird dieser nicht näher behandelt, die Ergebnisse der unterschiedlichen Einsatzmaterialien werden getrennt aufgearbeitet.

Ergebnisse der Versuche mit dem Einsatzmaterial Staubmischung

Die Entzinkung der Schlacke ist im Mittel mit 97 % zufriedenstellend, dies spiegelt sich auch im Absolutwert des Zinks in der Schlacke mit durchschnittlich 0,38 % wieder. Dieser ist höher als bei der Reinfraction der Grobstäube (Mittelwert K05 und K06 = 0,07 %) und deutlich geringer als bei der Reinfraction der Feinstäube (Mittelwert K03 = 0,9 %). Da das Mischungsverhältnis 1:2 beträgt, ist eine deutliche Verbesserung der Entzinkung zu sehen.

Eine Aussage zur Temperaturabhängigkeit der Entzinkung kann aufgrund der wenigen Abstiche nicht getätigt werden. Beim Feuerfesteintrag zeigt sich ein gewohntes Bild, wie erwartet ist eine erhebliche Verdünnung der Schlacke in den Analysenergebnissen zu sehen. Der Zinkoxidanteil der Filterstaubfraktion in **Tabelle 15** zeigt trotz homogener Versuchsbedingungen eine große Schwankungsbreite.

Da der unbestimmte Anteil, nichtanalyisierte Elemente nur in Spuren enthalten kann und hauptsächlich aus Zinkoxid besteht, kann man diesen hauptsächlich dieser Fraktion zuordnen. Der unbestimmte Anteil wurde bei Überbestimmung mit dem Mittelwert der Zinkgehalte in % multipliziert und dann zu dem geringeren Analysenergebnis addiert. Bei Überbestimmung (neg. unbestimmter Anteil) wurde dieser Wert dem höheren Analysenergebnis abgezogen und als ZnO korr. in **Tabelle 16** ausgegeben. Mit einem Zinkgehalt von über 84 % und einem Eisenanteil von ca. 5 % sind die Ergebnisse sehr zufriedenstellend.

Tabelle 16 : Staubzusammensetzung K07 unter Einbeziehung des unbestimmten Anteiles

	ZnO min	ZnO max	unbest.	ZnO korr.	Fe	∑ Cl, F	Rest	T	
K07-2-SM	81,8	86,2	0,0	84,0	5,2	1,4	5,0	1650	K07-2-SM
K07-3-SM	77,2	83,8	8,8	84,3	4,3	1,4	6,3	1700	K07-3-SM
K07-4-SM	85,3	90,6	-6,0	85,3	5,4	1,4	6,1	1650	K07-4-SM

Ergebnisse der Versuche mit dem Einsatzmaterial EAF-Staub

Der Einsatz der EAF-Stäube stellte sich als sehr herausfordernd dar, die erforderliche Brennerleistung konnte aufgrund der Anlagenkonfiguration nicht erbracht werden. Die Brausedüse, auf deren Aufbau im Kapitel 5.3 detailliert eingegangen wird, ist mit ca. 300 kW Leistung (bei $\lambda=0,7$) limitiert. Aufgrund der Flammenausbildung erfolgte eine merkliche Aufheizung des Reaktorbodens. Mit dem Pyrometer wurde dort eine Temperatur von beinahe 2000 °C gemessen, eine höhere Brennkammertemperatur als 1800 °C war nicht möglich.

Trotz etwas zu geringer Temperatur erfolgte der Start des Chargiervorganges. Durch die oben genannten Limitationen sank die Temperatur der Brennkammer während des Versuches. Besonders problematisch gestaltete sich der Abstich aufgrund einer zu geringen Schlackentemperatur, die nach der Abstellung des Brenners noch weiter sank. Dadurch floss die Schlacke nur sehr zäh ab, bis der Strahl endgültig zum Erliegen kam. Es erfolgte eine weitere Aufheizung der Anlage während des Abstiches, der Versuch wurde aber nach 4 Stunden äußerst zähflüssigen Abstiches abgebrochen. Von den eingesetzten 224,4 kg Staub verließen nur ca. 160 kg als Produkte den Reaktor, der Rest verblieb als Schlackepanzer in der Anlage. Aufgrund des bereits vorhandenen Schlackepanzers und der höheren Temperaturen als bei den vorangegangenen Versuchen, kann es zu einem Abbau des Panzers und daraus resultierenden Verfälschungen der Schlacke kommen.

In **Tabelle 17** sind die wichtigsten Analyseparameter des letzten Abstiches sowie des Einsatzmaterials noch einmal zusammengefasst. Die drei gezogenen Schlackeproben unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung nur geringfügig, daher handelt es sich in der Tabelle um Mittelwerte.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für EAF-Staub

	Fe met.	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	Rest	unbest.
Einsatz	1,1	0,5	31,1	4,2	10,0	9,2	1,1	11,9	8,8	10,8	11,3
Schlacke	0,2	10,2	20,8	0,7	14,8	4,8	21,4	1,7	7,6	9,4	8,4
Zinkstaub	0,1	0,1	2,5	72	0,6	0,5	0,1	1,9	n.a.	9,7	12,5

Trotz des vergleichsweise geringen Zinkgehaltes im Einsatzmaterial fand nur eine unzureichende Entzinkung statt. Die schlechte Entzinkung wird auf die äußerst zähflüssige Schlacke und die geänderte Schlackenchemie zurückgeführt. Insbesondere das Fehlen von metallischem Eisen kann für eine fehlende Tiefentzinkung verantwortlich sein. Die Anteile an höherwertiger Eisenfraktion bzw. der Reduktionsgrad sind mit jenen der Staubb Mischung vergleichbar.

Die Anreicherung von Zinkoxid im Staub ist mit ca. 75 % ZnO ebenfalls geringfügig schlechter. Erwähnenswert ist der hohe unbestimmte Anteil, welcher sich durch alle Proben zieht. Bei den Stahlwerksstäuben kann der unbestimmte Anteil der Zinkfraktion zugerechnet werden, was eine deutliche Steigerung der Produktqualität nach sich zieht. Aufgrund des erstmaligen Einsatzes, wird der unbestimmte Anteil im EAF-Staub belassen.

Im Vergleich zu den bisher durchgeführten Kampagnen zeigt sich ein wesentlich höherer Al₂O₃ Eintrag in die Schlacke aufgrund der gesteigerten Brennkammertemperatur. Interessanterweise ist der Chromanteil in der Schlacke mit 1,7 % niedriger als im Einsatzmaterial, in welchem 8 % Chromoxid zu finden sind. Eine mögliche Erklärung ist die Einlagerung des Chromoxides in die Feuerfestmatrix, da sich mit steigendem Chromgehalt der Schmelzpunkt des Systems Al₂O₃-Cr₂O₃ stetig erhöht. Da ebenfalls ein signifikant geringerer Austrag von Magnesiumoxid auftritt, ist eine Ablagerung von hochschmelzenden Magnesiumchromitspinellen am Boden bzw. das Anreichern dieser im Schlackepelz möglich. Erste Messungen, die mit einem Röntgendiffraktometer durchgeführt wurden bestätigen diese Annahme. Der Kalkanteil in der Schlacke steigt von 10 % auf 15 %, dies deutet auf einen partiellen Abbau des Schlackepanzers hin.

4.5.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 07

Trotz der analysenfeinen Aufbereitung und Probenteilung in den Labors der voestalpine lassen die Abweichungen der Analysen zueinander auf eine starke Inhomogenität schließen. Insbesondere beim Zinkgehalt der Staubproben sind durch den unbestimmten Anteil gravierende Abweichungen vorhanden. Diese Problematik zieht sich durch die gesamte Versuchsreihe und wird in den Kampagnenberichten detailliert behandelt. Die prozessierten Eingangsmaterialien der Staubbmischung zeichneten sich, wie in den vergangenen Kampagnen, durch eine sehr gute Produktqualität, insbesondere der Zinkgehalte in Schlacke und Staub aus.

Die Ergebnisse des EAF-Staubes müssen mit größter Vorsicht behandelt werden, da die Änderung des Schlackepanzers mit der Temperatur nicht abschätzbar war und nur ein einziger Versuch durchgeführt werden konnte. Grundsätzlich können die Produktqualitäten als positiv beurteilt werden, für genauere Aussagen muss die Pilotanlage jedoch adaptiert und weitere Abstiche durchgeführt werden.

Die Staubanalyse des EAF-Staubes stand erst nach Abschluss der Versuchsreihe zur Verfügung, der eingesetzte EAF-Staub ist sehr atypisch. Der Zinkgehalt von 4 % liegt weit unter der üblichen Spanne von 20 % - 40 %. Zusammen mit dem extrem hohen Schmelzpunkt sind die Aussagen über die Behandelbarkeit von EAF-Stäuben im Flash-Reaktor limitiert. Hochschmelzende Fraktionen, welche mit nur geringer Optimierung der Brennerlanze prozessiert werden können, stellen hingegen für den Prozess kein Problem dar. Positiv hervorzuheben ist der schützende Einfluss auf das Feuerfestmaterial. Für zukünftige Versuche sollte daher eine Beimengung von EAF-Staub zur Hochofenschlacke angedacht werden, da diese alleine diesen Zweck nicht erfüllt.

Grundsätzlich erhöhen Alkalien die Viskosität der Schlacke und dienen als Katalysator für metallurgische Reaktionen, auch der Reduktion von Zinkoxid durch metallisches Eisen [8, 32]. Es sollte ein EAF-Staub mit einer typischen Zusammensetzung eingesetzt werden, um die Möglichkeit der Behandlung von EAF-Stäuben im Flash-Reaktor abzusichern.

4.6 Kampagne 08 [33]

Bei der Kampagne 08 war eine Optimierung der Anlagenkonfiguration nicht notwendig, aufgrund der Durchbrüche des Abstiches wurden aber neue Stichlochmassen getestet. Wie bisher können alle zusätzlichen Information dem „Abschlussbericht zur Versuchskampagne K08“ [33] entnommen werden.

4.6.1 Aufgabenstellung und Versuchsparameter der Kampagne 08

Im Fokus dieser Versuchsreihe steht der Einsatz von zwei in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlichen Staubmischungen, einmal mit dem Zusatz von Gichtschlamm und einmal ohne Gichtschlamm. Diese beiden Mischungen sollen bei gleichen Prozessbedingungen eingesetzt werden, wodurch sich Aussagen zur Prozessbeeinflussung durch den Gichtschlamm ableiten lassen. Zusätzlich zum Gichtschlamm wird beiden Mischungen sogenannte „Feineisen-Kellerschlacke“ zugegeben, ein weiterer Reststoff aus der Stahlherstellung. „Feineisen-Kellerschlacke“ oder „Tiegelauswurf“ wird als Sammelbegriff für jene Reststoffe verwendet, welche während des LD-Prozesses aus dem Konverter ausgeworfen werden. Primär sind das LD-Schlacke, Rohstahl und Einsatzstoffe, welche fehlchargiert werden, aber auch andere Materialien wie Stäube und Feuerfestbestandteile. Die Art der Entstehung legt einen geringen Zinkgehalt (< 1 %) sowie ein hohes Wertschöpfungspotential der Eisenfraktion nahe. Der Feinanteil (< 10 mm) wird momentan direkt auf das Sinterband zurückgeführt. Da bei einem großindustriellen Einsatz des Prozesses die Gesamtzinkfracht, welche auf die Hochofenroute zurückgeführt wird, maßgeblich ist und das „Feineisen Kellerschlacke“ den primären Zinkeintrag aus Reststoffquellen in Linz darstellt, soll die grundsätzliche Prozessierbarkeit in der Anlage erprobt werden. In **Tabelle 18** sind die Mischungsverhältnisse der „voest Mischung“ (VM) und der „voest Mischung mit Gichtschlamm“ (VMG) in Massenprozent angegeben.

Tabelle 18: Mischungsverhältnisse der Kampagne 08

	VM	VMG
Feinstaub [%]	55	52
Grobstaub [%]	30	28
Feineisen Kellerschlacke [%]	15	15
Gichtschlamm HO 5 und 6 [%]	0	5

Der Anteil der einzelnen Fraktionen am Mischungsverhältnis entspricht in etwa ihrem Anfall im integrierten Hüttenwerk Linz. Die chemische Analyse der Mischungen ist in **Tabelle 19** dargestellt, hier zeigt sich, dass der eingesetzte Gichtschlamm aufgrund seines geringen Massenanteiles und seiner ähnlichen Zusammensetzung nur minimale Änderungen der Zusammensetzung bewirkt. Elementarer Kohlenstoff war nicht Teil des Analyseprogramms. Aufgrund der Zusammensetzung des beigemengten Gichtschlammes ist jedoch davon auszugehen, dass ca. 1 Massenprozent der VMG-Mischung aus elementarem Kohlenstoff besteht. Auffallend ist der konstante Zinkgehalt der Mischung, obwohl der zugegebene Gichtschlamm einen Zinkgehalt von 1,5 % besitzt. Dies könnte in der großen Unsicherheit der Analysen liegen, da der unbestimmte Anteil trotz umfangreichem Analyseprogramm bei ca. 8 % liegt.

Tabelle 19: Zusammensetzung der eingesetzten Mischungen der Kampagne 08

	Fe met.	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Rest	unbest.
VM	19,7	11,5	20,2	10,7	19,3	4,6	1,8	3,0	1,0	8,2
VMG	17,3	11,3	23,8	10,7	18,6	4,4	1,8	3,3	1,2	7,6

Um vergleichbare Ergebnisse mit den Mischungen zu erzielen, sind jeweils drei Abstiche für jede Mischung geplant, alle bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Luftzahl $\lambda=0,7$. Aufgrund der bereits verifizierten Versuchsparameter kann bei dieser Kampagne eine große Menge Filterstaub hoher Qualität erwartet werden, welcher für Versuche zur Optimierung der Produktqualität durch nachfolgende Behandlungsschritte (Klinkern oder Sodalaugung) zur Verfügung steht.

4.6.2 Ergebnisse der Kampagne 08

Die wichtigsten Daten sind zur leichteren Vergleichbarkeit in **Tabelle 20** zusammengefasst. Bei den Schlüsselparametern Eisen und Zink weisen die unterschiedlichen Staubmischungen keine Unterschiede auf. Die Entzinkung sowie der Carry-Over sind ausgezeichnet, wobei diese Kennzahlen durch den hohen Zinkgehalt im Filterstaub und minimalen Anbackungen in der Anlage bestätigt werden.

Tabelle 20: Zusammenstellung der Kerndaten der Kampagne 08

			Gegenüberstellung Kerndaten K08					
			K08-1-VMG	K08-2-VMG	K08-3-VMG	K08-4-VM	K08-5-VM	K08-6-VM
Einsatz	Temperatur [°C]		1700	1700	1700	1700	1700	1665
	Durchsatz [kg/h]		100	100	100	100	100	100
	Lambda		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
	Fe [%] Staub	VAS	42,8	42,8	42,8	42,8	42,8	42,8
	Zn [%] Staub	VAS	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	38,3	36,9	39,0	38,3	37,9	39,7
		AMCO	39,0	36,5	39,8	37,7	37,9	39,0
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,17	0,13	0,17	0,16	0,27	0,19
		AMCO	0,16	0,14	0,19	0,16	0,26	0,20
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	11,1	14,8	12,6	15,1	14,6	13,8
		AMCO	10,3	13,0	9,8	12,7	13,5	13,0
	Fe tot. [%] Staub	VAS	3,8	4,3	4,1	2,7	2,7	2,9
		AMCO	3,4	3,9	3,6	2,3	2,4	2,6
	ZnO [%] Staub	VAS	83,4	83,4	85,5	87,9	87,4	85,6
		AMCO	80,6	82,2	84,6	88,6	87,7	87,0
	Entzinkung [%]		99	99	98	98	97	98
Carry-Over [%]		2	1	1	1	1	1	

Ergebnisse der Schlackefraktion

Abbildung 17 visualisiert die sehr homogene Schlackequalität sowie die wichtigsten Analyseparameter. Mit durchschnittlich 0,2 % Restzinkgehalt ist die Kampagne sehr zufriedenstellend. Die schwankenden Gehalte an Eisen und Aluminiumoxid erklären sich wieder mit dem Auf- und Abbau des Schlackepanzers. Eine Abhängigkeit der Schlackezusammensetzung von den beiden Einsatzmaterialien konnte nicht festgestellt werden.

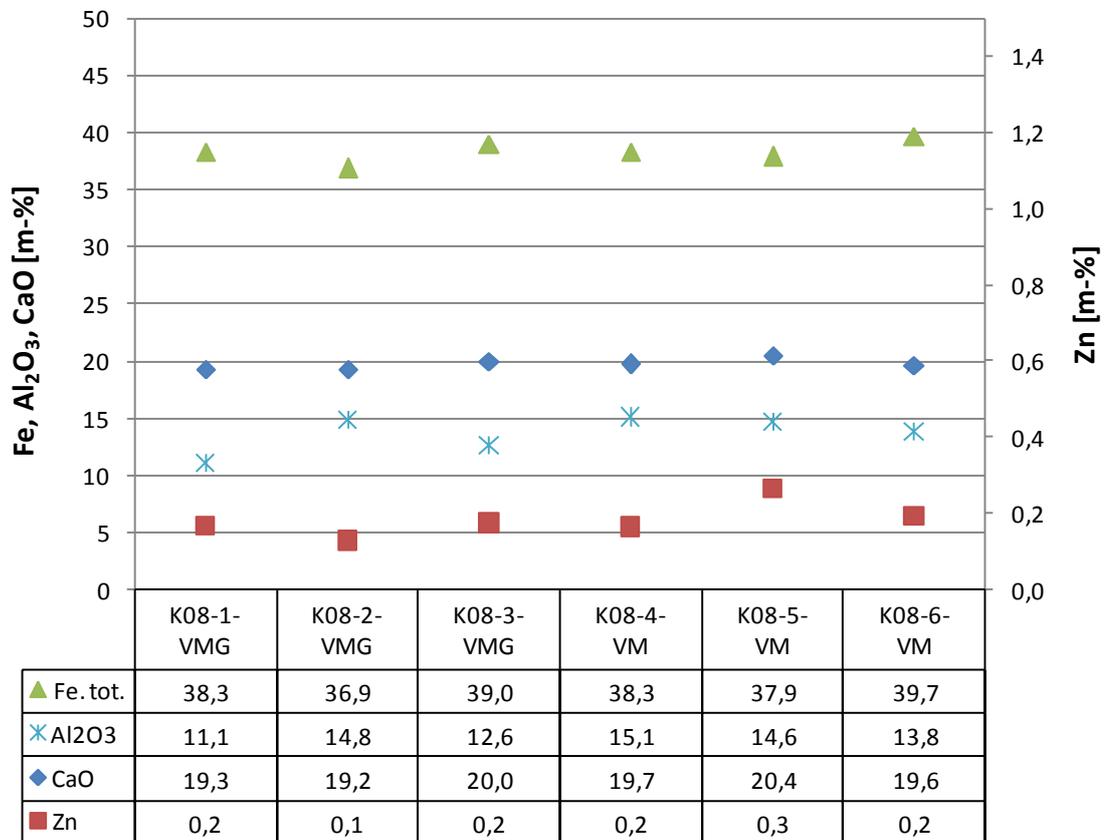


Abbildung 17: Ergebnisse der Schlackefraktion der K08

Ergebnisse der Produktstaubfraktion

Ein deutlicher Trend der Einsatzmaterialien ist bei den Analysen des Produktstaubes erkennbar. Bei der Mischung mit Gichtschlamm (VMG) ist eine geringere Konzentration an Carry-Over (Fe. tot und CaO) sowie eine höhere Zinkanreicherung im Staub zu beobachten. In **Abbildung 18** kann im Mittel ein ca. 3 % höherer Gehalt an ZnO, bei gleichzeitig niedrigerem Eisengehalt in der VMG-Mischung abgelesen werden.

Insbesondere bei der VMG-Mischung lag der unbestimmte Anteil teilweise über 8 %, eine entsprechende Korrektur des Zinkwertes (ZnO korr.) wurde durchgeführt. Sehr konstante Werte, unabhängig vom Einsatzmaterial, lassen sich beim Summenparameter von Chlor und Fluor beobachten.

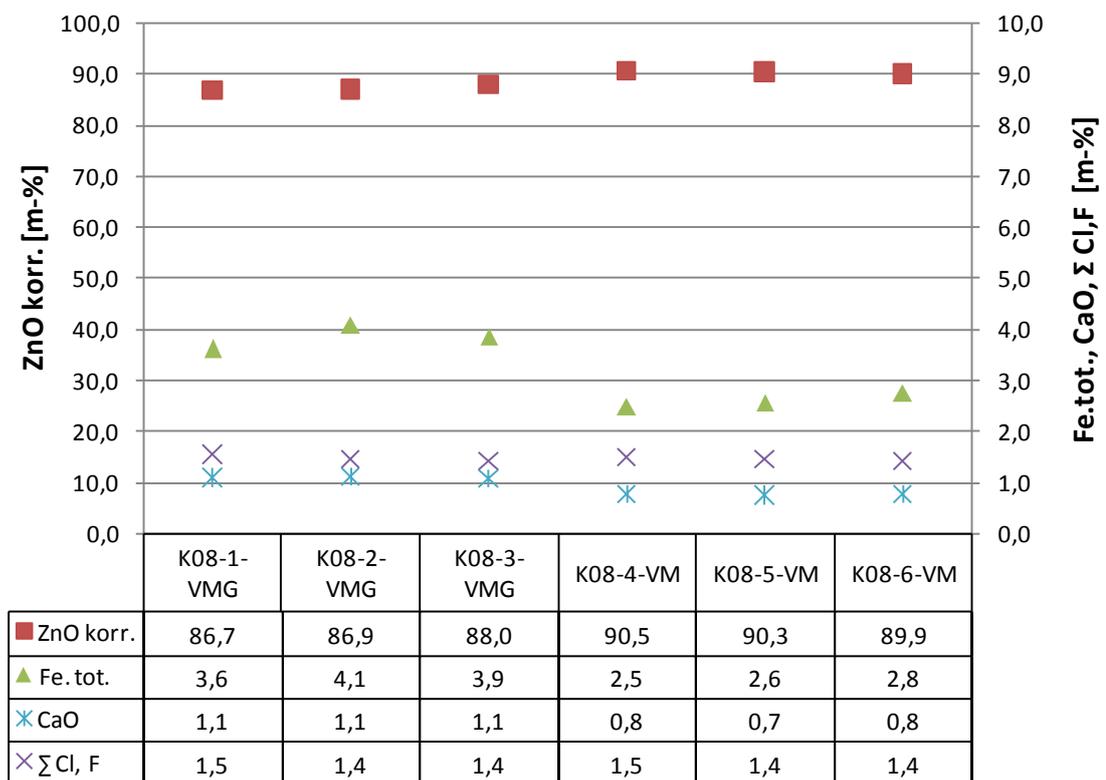


Abbildung 18: Ergebnisse der Produktstaubfraktion der K08

4.6.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 08

Zusammengefasst war die Kampagne 08 sehr erfolgreich, da bei allen Versuchen eine ausgezeichnete Qualität des Produktstaubes sowie der Schlacke erzielt werden konnte. Der Zusatz von Gichtschlamm wirkt sich beim Produktstaub negativ auf die Qualität aus, auf die Zusammensetzung der Schlacke hat dieser keine Auswirkungen. Der Einsatz von Gichtschlamm als Reifraktion wurde bereits in der K05 mit wenig Erfolg getestet. Dieser weist eine geringfügig feinere Korngrößenverteilung als der Feinstaub auf und enthält so gut wie kein metallisches Eisen. Insbesondere der höhere Feinanteil des Gichtschlammes könnte eine Erklärung für den geringfügig höheren Carry-Over liefern. Die Analysen lieferten keinen geringeren Zinkgehalt in der Mischung, obwohl der beigemengte Gichtschlamm deutlich geringere Zinkgehalte aufweist. Ein geringerer Zinkgehalt in der Eingangsmischung bedeutet im Normalfall geringere Zinkgehalte im Produktstaub, da verhältnismäßig mehr Carry-Over mitgerissen wird. Für eine eindeutige Identifizierung der Einflussgrößen müssten Parameterstudien mit Korngrößenverteilung und Eisengehalten durchgeführt werden. Da der Einfluss auf die Qualität des Produktstaubs begrenzt ist, der unbestimmte Anteil der Analysen hoch ist und die Beimengung in einer Großanlage die Versuchsbedingungen nicht überschreiten wird, sind vorerst keine weiteren Versuche zur dieser Thematik geplant. Dennoch sollte aufgrund der Entsorgungs- und Deponiekosten von ca. 190 €/t (mündliche Auskunft voestalpine - 09.2015) die Beimengung geringer Mengen (< 5 %) aufbereiteten Gichtschlammes zum Einsatzmaterial forciert werden.

Ebenfalls erfolgreich konnte die neue Stichlochmasse eingesetzt werden. Konventionelle Hochofenstichlochmassen, welche bisher zum Einsatz kamen, sind meist mit Teer oder anderen organischen Substanzen abgebunden, welche beim Aushärten verdampfen. Beim bisherigen Konzept des Abstiches entwich ein Teil dieser Dämpfe durch das Schlackebad in den Reaktorraum, wodurch es zu einem verstärkten chemischen Angriff der Masse kam. Die kurze Stichlochtiefe sorgte zusätzlich für eine Schwächung der Masse und das Ausspülen der Innenhülle. Diese Phänomene konnten auch optisch über das Schauglas bzw. beim Ausbau der Innenhülle verifiziert werden. Die neue Masse ist gegenüber diesen Einflüssen widerstandsfähiger, da sie einen wesentlich geringeren Anteil an organischen Bestandteilen besitzt und chemisch aushärtet. Sie ist überdies deutlich fester und hält den Bedingungen im Reaktorraum besser stand. In Zukunft wird ausschließlich diese Masse eingesetzt.

4.7 Kampagne 09 [34]

Im Vorfeld der Kampagne erfolgte die Konzeptionierung und teilweise Implementierung eines kontinuierlichen Abstiches sowie eines Staubfeuerungs Brenners. Aufgrund dessen werden die Umbauarbeiten des Brenners und des Abstiches in diesem Kapitel beschrieben. Analog zu den vorangegangenen Kapiteln können alle weiterführenden Informationen und Analysen dem „Abschlussbericht zur Versuchskampagne K09“ [34] entnommen werden.

4.7.1 Aufgabenstellung und Versuchparameter der Kampagne 09

Einsatzstoffe

Im Sinne einer konzernübergreifenden Entsorgung der problematischen Reststoffe und Stäube sollen Materialien aus dem Hüttenwerk Donawitz mit jenen aus Linz gemischt und prozessiert werden. Hergestellt wird eine Mischung aus den Stahlwerksstäuben und Gichtschlamm der beiden Hüttenwerke. Deren Mischungsverhältnis ist **Tabelle 21** zu entnehmen.

Tabelle 21: Mischungsverhältnis der in der Kampagne 09 eingesetzten Staubmischung

Mischungsverhältnis LD	
Feinstaub Linz [%]	56
Grobstaub Linz [%]	39
Gichtschlamm Donawitz [%]	2
Sekundärstaub Donawitz [%]	4

Die Mischung mit der Bezeichnung „LD“ ist an das tatsächliche Mengenverhältnis der beiden Hüttenwerke angelehnt, aufgrund mangelnden Feinstaubes wurde das Verhältnis auf jenes in **Tabelle 21** abgeändert. Da die chemische Zusammensetzung der zu Verfügung stehenden Stäube aber sehr gut dem Jahresmittelwert entspricht, wurde von einer Beimengung neuen Feinstaubes abgesehen und fehlende Mengen an Feinstaub durch Grobstaub substituiert. Des Weiteren sind sekundäre Stäube und Gichtschlamm aus Donawitz, welche intern nicht recycelt werden können, der Mischung beigemischt. Die chemische Zusammensetzung der Mischung kann **Tabelle 22** entnommen werden, wobei hier keine signifikanten Abweichungen zu den bisher eingesetzten Mischungen zu beobachten sind.

Tabelle 22: Zusammensetzung der Staubmischung LD der Kampagne 09

	Fe met.	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Rest	unbest.
LD	18,7	11,9	24,5	12,9	17,9	4,1	0,4	1,7	0,9	7,0

Umbauarbeiten an der Anlage

Vor dieser Kampagne erfolgten die Neukonstruktion eines kontinuierlichen Abstichsystems sowie die Konstruktion und der Umbau des Flash-Reaktor-Kopfes. Da das derzeitige verwendete Brennerkonzept nur begrenztes Potential zum Scale-Up aufweist, erfolgte die Konstruktion eines neuen Brenner- und Eintragskonzeptes. In **Abbildung 19** ist das Schnittbild des modifizierten Kopfes zu sehen.

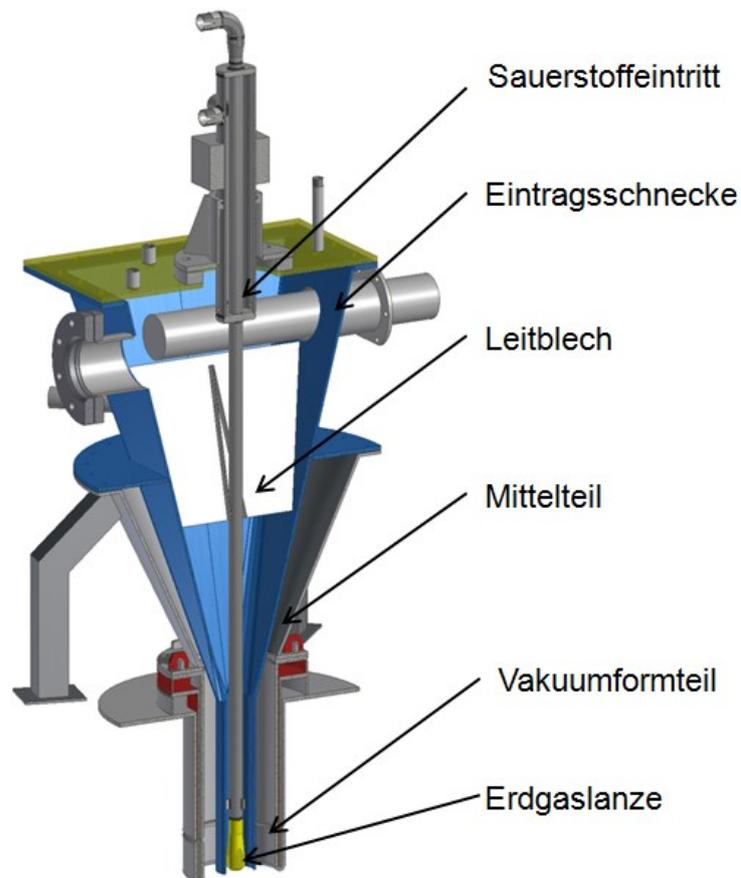


Abbildung 19: Modifikation des Flash-Reaktor-Kopfes [35]

Um einen Rückbau auf den alten Zyklon-Eintrag zu ermöglichen, erfolgte die Anflanschung des neuen Oberteils auf den bestehenden Mittelteil. Der Kopf ist als Staubfeuerungs Brenner konzipiert, welcher den Staub in einem Trägergas, hier Sauerstoff, mit hoher Geschwindigkeit direkt in die Brennerflamme einbringt. Die Eintragsschnecke fördert den Staub in den Kopf, wo mithilfe eines Leitbleches eine gleichmäßige Verteilung erfolgt. Der Innenteil, in welchem Sauerstoff und Staub gemischt werden, verjüngt sich, bis er mit der mittig positionierten Erdgaslanze als Rohr in Rohr Brenner in den Reaktorraum mündet. Das innere Rohr ist, wie gehabt, als Brausedüse gefertigt und führt das Erdgas. Die Ausbildung einer Rückströmung in den hohlen Mittelteil wird mit einem Vakuumformteil aus Keramikfaser, welches zwischen dem äußeren Rohr und dem Kühltopf aufgeklebt ist, unterbunden.

Das Ziel der Modifikationen des Brennersystems ist es abzuklären, ob durch den Eintrag des Staubes mit höherer Geschwindigkeit, aber ohne die radiale Strömungskomponente des Sekundärsauerstoffes, eine Verschlechterung der Entzinkung ausgeschlossen werden kann. Bei erfolgreichen Versuchen kann bei einer Großanlage ein Staubbrenner entsprechend dem Stand der Technik bzw. mit geringen Modifizierungen eingesetzt werden.

Zum besseren Verständnis der chemisch-physikalischen Vorgänge im Schlackebad wird für die letzten beiden Abstiche ein kontinuierlicher Abstich installiert um zu eruieren, ob die Verweilzeit der Schlacke in der Reaktorkammer einen Einfluss auf die Tiefentzinkung der Schlacke ausübt. Beide Umbauarbeiten schränken den weiteren Betrieb der Pilotanlage nicht ein, sondern dienen zur Abklärung der konstruktiven Rahmenbedingungen für eine größere industrielle Pilotanlage.

Nach dem Entfernen der Innenhülse und dem Metallteil, auf dem diese befestigt ist, erfolgte die Befestigung einer Haube mit Hilfe von Gewindestangen und Spannschlössern. An die Haube wiederum dockt ein modifizierter Schlackekübel an. Die Abdichtung erfolgte mit Lagen aus Keramik-Wolle, die nötige Anpresskraft und Stabilität wurde durch eine Hochhubameise und vier Zahnstangenwinden gewährleistet. Die Installation einer Stickstoffspülung soll eine inerte Atmosphäre in der Haube garantieren. Eine Konstruktionsskizze sowie deren Umsetzung sind in **Abbildung 20** ersichtlich.

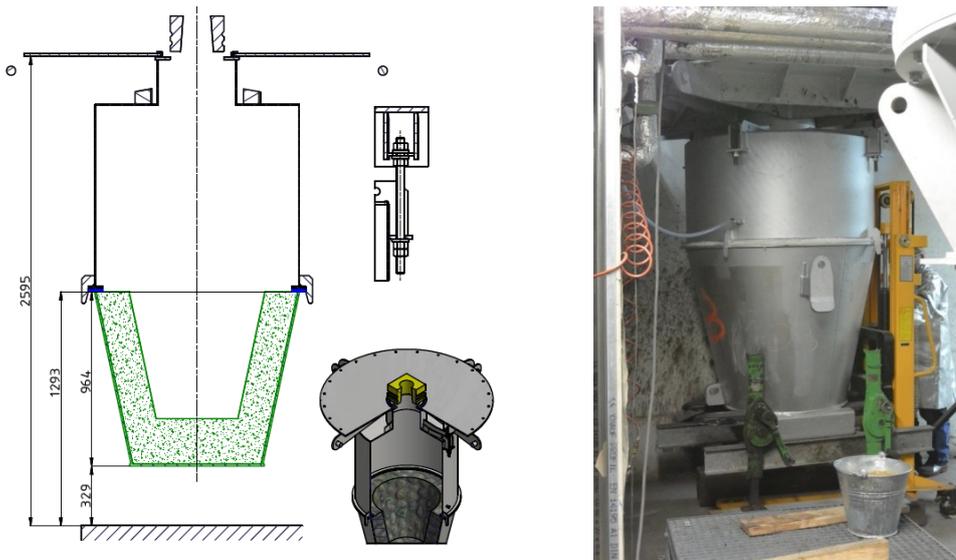


Abbildung 20: Konstruktionsskizze [36] (links) und Umsetzung (rechts) des kontinuierlichen Abstiches der K09

Geplante Versuchsparameter

Durchgeführt wurden die Versuche bei einer Temperatur von 1700 °C und einer Luftzahl $\lambda=0,7$, da hier ausreichend Datensätze zum Vergleich zur Verfügung stehen. Geplant sind 6 Abstiche mit dem neuen Brennerkonzept und 2 Abstiche mit dem kontinuierlichen Abstich mit jeweils mit 100 kg/h.

4.7.2 Ergebnisse der Kampagne 09

Störung des Versuchsbetriebes:

Durch die Strömungsverhältnisse im Reaktor bildeten kleine schmelzflüssige Schlackepartikel an der Lanze und der umhüllenden Feuerfestkeramik Anbackungen. Der thermische und chemische Angriff hatte die komplette Zerstörung der Lanze nach nur 2 Abstichen zur Folge. In **Abbildung 21** ist der mit Schlacke behaftete Vakuumformteil, welcher mit dem Sauerstoffrohr verschmolzen ist, zu sehen. Die innenliegende Erdgaslanze ist in dieser Darstellung bereits entfernt.



Abbildung 21: Zerstörter Brennerkopf der Kampagne 09

Mit dem deformierten Sauerstoffrohr war keine Staubdosierung mehr möglich, der Versuchsbetrieb musste frühzeitig auf das originale Eintragungssystem und den kontinuierlichen Abstich umgebaut werden.

Beim modifizierten Abstichsystem konnte der Metallteil, welcher den Mutterstein stützt, nicht vollständig entfernt werden. Dadurch kam es zu einer erhöhten Wärmeabfuhr beim Abfließen der Schlacke.

Kombiniert mit dem geringen Mengenstrom von 100 kg/h bildeten sich Stalagmiten im Kübel (siehe hierzu **Abbildung 22**) und Stalaktiten am Abstich. Der kontinuierliche Abstich verlief ohne Probleme, bei Stopp der Dosierung und der daraus resultierenden Abkühlung des Stalaktiten am Abstich konnte dieser jedoch nicht wieder geöffnet werden. Die Kampagne musste nach insgesamt 3 Abstichen beendet werden.



Abbildung 22: Stalagmitbildung beim kontinuierlichen Abstich der Kampagne 09

Aufgrund der vielfältigen Probleme musste das geplante Versuchsprogramm auf jenes in **Tabelle 23** abgeändert werden.

Tabelle 23: Durchgeführtes Versuchsprogramm der Kampagne 09

Durchgeführte Abstiche K09				
Abstich Nr.	Brenner [-]	Abstich [-]	Temperatur [°C]	Luftzahl λ [-]
K09-1-LD	Staubbrenner	diskontinuierlich	1700	0,7
K09-2-LD	Staubbrenner	diskontinuierlich	1700	0,7
K09-3-LD	Zyklon	kontinuierlich	1700	0,7

Versuchsergebnisse

In **Tabelle 24** sind die Kerndaten der Kampagne 09 ersichtlich, aufgrund der neuen Anlagenkomponenten sind zum Vergleich auch die Abstiche der K08-VM implementiert.

Tabelle 24: Kerndaten der Kampagne 09

		Gegenüberstellung Kerndaten K09				Vergleich	
		K09-1-LD	K09-2-LD	K09-3-LD-s	K09-3-LD-k	K08-VM	
Einsatz	Temperatur [°C]	1700	1700	1700	1700	1700	
	Durchsatz [kg/h]	100	100	100	100	100	
	Lambda	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
	Fe [%] Staub	VAS	45,1	45,1	45,1	45,1	42,8
	Zn [%] Staub	VAS	10,3	10,3	10,3	10,3	8,6
	Al ₂ O ₃ [%] Staub	VAS	0,4	0,4	0,4	0,4	1,8
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	40,3	41,1	42,7	38,3	37,9 - 39,7
		AMCO	40,2	41,3	42,0	37,5	37,7 - 39,0
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,1	0,1	0,4	0,6	0,16 - 0,27
		AMCO	0,2	0,2	0,4	0,5	0,16 - 0,26
	Al ₂ O ₃ [%] Schlacke	VAS	12,8	12,4	12,2	15,2	13,8 - 15,1
		AMCO	12,8	11,8	11,7	14,4	12,7 - 13,5
	Fe tot. [%] Staub	VAS	14,3	7,0	4,8		2,7 - 4,2
		AMCO	5,8	7,0	4,9		2,3 - 3,9
	ZnO [%] Staub	VAS	75,3	78,6	83,9		85,6 - 87,9
		AMCO	76,5	80,5	85,7		87,0 - 88,6
Entzinkung [%]		98,6	98,7	n.b.		97,6 - 98,7	
Carry-Over [%]		3,6	2,0	n.b.		1,0	

Ergebnisse der Versuche mit dem Staubbrenner und diskontinuierlichem Abstich

Aus den Ergebnissen der Abstiche 1 und 2 kann die Performance des Staubfeuerungs Brenners beurteilt werden. In der Schlacke lässt sich im Vergleich mit der Kampagne 08 keine signifikante Veränderung der Schlüsselparameter Eisen und Zink feststellen. Insbesondere der Zinkgehalt in der Schlacke ist mit Mittel 0,15 % sehr zufriedenstellend, dies spiegelt sich auch in der berechneten Rate der Entzinkung wieder. Der Feuerfesteintrag ist grundsätzlich etwas geringer, wobei die Abweichungen im Prozentbereich mit einer Verfälschung durch den Schlackepanzer einhergehen können.

Bei der Beurteilung des Staubes fällt sofort der bis zu 10 % geringere Zinkgehalt auf. Mit im Durchschnitt über 6 % Eisenanteil und einem berechnetem Carry-Over von über 2 % ist ein deutlicher höherer Carry-Over bei der Verwendung des Staubbrenners zu erkennen. Der Analysewert der VAS beim Abstich K09-LD-1 mit über 14 % wird aufgrund der anderen Ergebnisse als Ausreißer deklariert und von der Betrachtung ausgeschlossen. Aufgrund der geringen Anzahl an Abstichen konnten die sonst typischen Anbackungen im Konverter nur vermindert festgestellt werden.

Ergebnisse der Versuche mit Zyklonbrenner und kontinuierlichem Abstich

Mit nur einem durchgeführten Abstich und den bekannten Analyseungenauigkeiten müssen die folgenden Resultate mit besonderer Sorgfalt behandelt werden. Beim Abstich K09-LD-3 sind 2 Schlackeproben gezogen worden. Diese jedoch nicht wie üblich aus dem Strahl während des Abstiches, sondern im Anschluss einmal aus dem Kübel (K09-LD-k) sowie eine aus dem gebildeten Stalagmit (K09-LD-3-s).

Beim Vergleich der Schlackeproben mit dem diskontinuierlichen Abstich aus der Kampagne 09 fällt hier ein deutlich erhöhter Zinkgehalt von ca. 0,5 % auf. Der Feuerfestverschleiß liegt im Mittel, es gibt hier keine wesentlichen Änderungen. Auf eine Berechnung der Entzinkung wurde aufgrund der nicht genau bestimmbar Schlackemenge bei diesem Abstich verzichtet, es ist aber mit einem deutlich geringeren Wert zu rechnen.

Der Zinkgehalt im Filterstaub ist mit fast 85 % deutlich besser als mit dem Staubbrenner, eine Verringerung des Eisenanteiles auf ca. 5 % geht damit einher. Der Eisenanteil liegt aber noch deutlich über der Kampagne 08 von ca. 3 %.

4.7.3 Interpretation der Ergebnisse der Kampagne 09

Trotz der geringen Anzahl an durchgeführten Abstichen brachte die Kampagne 09 wertvolle Erkenntnisse.

Mit dem neuen Staubbrenner werden die Schlackepartikel mit höherer Geschwindigkeit in Richtung des Schlackebades gelenkt. Die einzige radiale Komponente der Gasbewegung wird durch die Brause der Erdgasdüse erzeugt, dadurch ergibt sich eine geringere radiale Partikelbewegung. Die daraus resultierende geringere Verweilzeit der Partikel in der Gasphase hat keine Auswirkung auf die Entzinkung des Einsatzmaterials aber einen negativen Einfluss auf den Carry-Over.

Wird die Reaktorgeometrie auf die neuen Strömungsverhältnisse angepasst, ist bei einer entsprechend ausgeführten Großanlage der Verwendung eines Staubbrenners nichts entgegenzusetzen. Dennoch sollten weitere Versuchskampagnen mit einer thermisch beständigeren Konstruktion unternommen werden.

Der diskontinuierliche Abstich sorgt für eine deutlich schlechtere Entzinkung und lässt darauf schließen, dass im Schlackebad eine Tiefentzinkung abläuft. Eine Reaktion mit der Gasphase oder mit noch vorhandenem metallischem Eisen wäre thermodynamisch möglich. Eine Reduktion des Feuerfestverbrauches durch die geringere Verweilzeit der Schlacke konnte nicht beobachtet werden. Da für eine Verwertung der Schlacke im Hüttenwerk ein niedriger Zinkgehalt vorrangig ist und der diskontinuierliche Abstich keinerlei andere Vorteile mit sich bringt, ist dieser vorerst nicht zu empfehlen.

Eine Messung der Abgasparameter durch die Mitarbeiter der voestalpine Stahl erfolgte ebenfalls in dieser Kampagne. Hier konnten die Ergebnisse der NO_x Messungen der Kampagne 05 nicht bestätigt werden, es ergaben sich im Betrieb NO_x Belastungen von ca. 100-250 mg/m³. Detailliert wird auf diese Problematik in den Kampagnenberichten eingegangen.

5 Kampagnenübergreifende Auswertungen

Der beachtliche Aufwand zur Durchführung der Versuchsreihen resultiert in einer geringen Anzahl an Versuchen, welche zur Auswertung der Ergebnisse und Weiterentwicklung der Anlage zur Verfügung stehen. Die Komplexität und das große Volumen der Anlage lassen eine Abgrenzung der Ergebnisse aufeinanderfolgender Versuche schwer zu. In den folgenden Kapiteln werden Versuche, welche unter gleichen oder ähnlichen Prozessbedingungen durchgeführt worden sind, zusammengefasst. Aus den kombinierten Ergebnissen werden Rückschlüsse gezogen, welche allgemeine Gültigkeit besitzen.

5.1 Zusammenstellung der Versuchsdaten

Aus Ergebnissen von Versuchen, die unter ähnlichen Prozessbedingungen durchgeführt wurden, erfolgten die Bildung von Mittelwerten und der kampagnenübergreifende Vergleich.

Das Verhalten der Anlage und die Qualität der Produkte werden durch drei wesentliche Einflussfaktoren bestimmt:

- die Wahl der Verfahrensparameter (Luftzahl, Temperatur, Gasmengen...)
- die Ausführung der Brennerlanze
- das eingesetzte Material

Es ist aufgrund der begrenzten Versuchsanzahl nicht möglich, jeweils nur einen der drei Parameter zu variieren und so eine unverfälschte Aussage zu erhalten. Praktisch bei jeder Kampagne kamen sowohl ein neues Einsatzmaterial, als auch eine neue Brennerlanze zur Anwendung. Dieses Kapitel fokussiert auf die erzeugten Produktqualitäten in Abhängigkeit der Verfahrensparameter und des Einsatzmaterials; der Einfluss der eingesetzten Brennerlanzen wird im Kapitel 5.3 detailliert beschrieben.

Für die Beurteilung der Versuchsergebnisse ist die Qualität der Produkte entscheidend, wobei für Schlacke und Produktstaub folgende Anforderungen definiert werden können:

Die Schlacke soll keine wesentlichen Konzentrationen an Elementen beinhalten, welche für die Prozessführung auf der Hochofenroute problematisch werden können. In dieser Phase der Prozessentwicklung sind daher ein geringer Zinkgehalt sowie ein hoher Eisenanteil gefordert. Der Austrag von Eisen über den Carry-Over in den Filter hat nur geringen Einfluss auf die Eisenkonzentration in der Schlacke. Der Restzinkgehalt der Schlacke wird insbesondere durch die ablaufenden Reaktionen im Reaktorraum bzw. in der Schlackenphase und die dafür relevanten Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Reduktionspotential der Gasphase oder Verweilzeit bestimmt und ist von vielen weiteren Faktoren abhängig. Für einen Einsatz in der Hütte Linz wird ein Gehalt von 0,5 m.-% Zink in der nicht mit Feuerfest verunreinigten Schlacke vorgegeben.

Für den Filterstaub ist die Abnahme durch Zinkhütten geplant, da dieser ein beachtliches Wertschöpfungspotential besitzt. Der erzielbare Preis wird aus dem Zinkoxidgehalt des Produktes, mit Abschlägen für Chlor und Fluor, berechnet. Daher sind diese Gehalte die primären Qualitätskriterien; zusätzlich wird der Eisengehalt in die Bewertung miteinbezogen. Aufgrund der Prozessbedingungen bei der Zinkelektrolyse ist ein möglichst geringer Eisenanteil vorteilhaft. Typische sekundäre Stäube aus dem Wälzrohrprozess weisen Anteile von ca. 2-5 m.-% auf, somit können 5 m.-% Eisen im Produktstaub als Richtwert definiert werden. [37]

In **Tabelle 25** sind die Kerndaten der Kampagnenmittelwerte 03 bis 09 zusammengefasst. Es wurden keine EAF-Stäube und Gichtschlämme berücksichtigt, da ihre Zusammensetzungen deutlich von den anderen Stäuben abweichen und bei beiden Fraktionen keine repräsentative Anzahl an Abstichen durchgeführt werden konnte. Die primären Einflussgrößen auf die Produktqualität stellen der Gehalt des metallischen Eisens und Zink im Einsatzmaterial dar. Die Ausführung des Brenners sowie die Zusammensetzung des eingesetzten Staubes im Verhältnis Feinstaub / Grobstaub / sonstige in Massenprozent ist ebenfalls in der Tabelle angeführt. Die Chargierate betrug bei allen Versuchen konstant 100 kg/h, die minimalen Differenzen in der Betriebstemperatur sind vernachlässigbar.

Tabelle 25: Zusammenstellung der Versuchsmittelwerte K03-K09

		Gegenüberstellung der Mittelwerte der Kampagnen 03-09							
		K03	K05	K05	K06	K07	K08	K09*	
Einsatz	Temperatur [°C]	1700	1717	1733	1706	1700	1694	1700	
	Lambda	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
	Brenner	Brause	Rohr	Rohr	Drall	Brause	Brause	Staub	
	Staub	100/0/0	0/100/0	0/100/0	0/100/0	66/34/0	53/29/18	56/39/5	
	Fe [%] Staub	VAS	47	51,5	51,5	52,9	45,1	42,8	45,1
	Fe met. [%] Staub	VAS	12,2	34,1	34,1	35,8	18,3	19,7	18,8
	Zn [%] Staub	VAS	15,2	5,5	5,3	4,4	11,8	8,6	8,1
Produkt	Fe [%] Schlacke	VAS	46,1	34,3	38,1	36,1	41,0	38,3	40,8
	Zn [%] Schlacke	VAS	0,91	0,12	0,11	0,06	0,37	0,18	0,14
	Fe tot. [%] Staub	VAS	3,15	13,1	12,3	11,7	5,0	3,2	6,7
	ZnO** [%] Staub	VAS	88,5	67,4	81,3	69,6	86,3	88,7	77,8
	Σ Cl, F [%] Staub	VAS	1,4	1,1	0,7	1,1	1,4	1,5	1,4
	Entzinkung [%]		96	98	98	98	97	98	99
	Carry-Over [%]		1	5	2	2	1	1	3

* nur diskontinuierliche Abstiche berücksichtigt

** korrigiert um den unbestimmten Anteil

Beim Einsatzmaterial wirkt sich insbesondere ein hohes Fe met. / Zink-Verhältnis positiv auf die Entzinkung aus. Das metallische Eisen wird oxidiert und erhöht das Reduktionspotential der Gasphase. Dieser Effekt wird teilweise auch bei Eisen(II)-oxid in abgeschwächter Form beobachtet, wodurch sich die Tiefenentzinkung der Kampagnen 05 und 06 erklären lässt.

Dementsprechend wirkt sich auch ein geringerer Zinkgehalt im Einsatzmaterial positiv auf die Entzinkung aus, da bei der Reduktion zu metallischem Zink die Reaktionspartner aus der Gasphase ausreichend zur Verfügung stehen.

In der Kampagne 03 sorgen eine Kombination dieser Faktoren und zusätzlich eine nicht optimale Brennerlanze für Zinkgehalte, die über den definierten Anwendungsgrenzen der Schlacke für eine Verwertung im Hüttenwerk liegen. Nach Implementierung der neuen Lanzen in der Kampagne 05 unterschreitet der Zinkgehalt der Schlacke die geforderten Limitierungen meist deutlich.

Für die Verwertung der Schlacke als Eisenerzsubstitut sind mit Ausnahme des Feinstaubes aus der Kampagne 03 alle chargierten Einsatzmaterialien geeignet. Mit geringfügiger Optimierung des Prozesses ist sicherlich auch ein Einsatz sortenreiner Feinstäube möglich.

Bei den Ergebnissen der Filterstäube zeigen sich signifikante Unterschiede in der Produktqualität, insbesondere des Carry-Overs bzw. des Eisengehaltes, der einzelnen Kampagnen.

Der Carry-Over ist primär von der eingesetzten Brennerlanze geprägt, zusätzliche Einflussfaktoren sind die Korngrößenverteilung des Einsatzmaterials, dessen Zinkgehalt und die ausgebildeten Strömungsverhältnisse in der Brennkammer. Auch die Verfahrensparameter und die dafür notwendigen Gasmengen sind zu berücksichtigen. Ein geringerer Zinkgehalt im Einsatzmaterial bedingt prozentuell einen höheren Carry-Over.

Der Eisenanteil im Staub verringert den maximal möglichen Zinkoxidgehalt und dies bedeutet einen deutlichen Wertschöpfungsverlust des Produktstaubes. Zusätzlich kann das im Produktstaub enthaltene Eisen nicht mehr auf die Hochofenroute rückgeführt werden.

Die Gehalte an Chlor und Fluor sind von der chemischen Zusammensetzung der Einsatzmaterialien abhängig und über den Verlauf der Versuche relativ konstant. Eine Reduzierung der Gehalte ist nur durch einen weiteren Behandlungsschritt, wie etwa einer Soda-Laugung oder einen Klinkerschritt möglich und könnte das Wertschöpfungspotential der Stäube noch weiter erhöhen.

In Conclusio kann festgehalten werden, dass die Verwertung aller eingesetzten Reststoffe aus der Eisen- und Stahlindustrie mit dem RecoDust-Prozess möglich ist.

5.2 Massen- und Energiebilanzierung

Die in diesem Kapitel kalkulierten Massen- und Energiebilanzen sollen die Basisdaten für ein mögliches Scale-Up der Anlage bilden und die spezifischen Stoff- und Energieströme der Pilotanlage sichtbar machen. Aufgrund der Vielzahl der durchgeführten Versuche und der Komplexität und Größe der Pilotanlage müssen einige Einschränkungen bei der Datenselektion und Darstellung der Ergebnisse getroffen werden.

5.2.1 Rohdaten und Fehlerbetrachtung

Für die Kalkulationen dieses Kapitels ist es sinnvoll auf repräsentative Versuche zurückzugreifen. Einsatzstoffe, welche in ihrer Zusammensetzung nicht als Reinform in der Pilotanlage eingesetzt werden können, wie Gichtstäube oder EAF-Stäube, werden nicht in die Betrachtung miteinbezogen. Aufgrund von Anlagenversagen sind in der Kampagne 04 keine Ergebnisse erzielt worden, ebenso unberücksichtigt bleiben die Ergebnisse der K09, da hier komplett neue Brenner- und Abstichkonzepte getestet worden sind. Des Weiteren werden nur Ergebnisse mit der Luftzahl $\lambda = 0,7$ berücksichtigt, um eine Vergleichbarkeit der Staubqualität zu ermöglichen.

Tabelle 26 zeigt die Einsatz- und Produktgewichte aller bisherigen Kampagnen und gliedert diese in die relevanten (rel.), d.h. zu Berechnung verwendeten, und gesamten (ges.) Mengen. Für zukünftige Verwendung sind alle Rohdaten, auch jene Versuche mit Hochofenschlacke (HOS), welche entweder als Verschleißschutz oder für die Versuche zur Trockenschlackegranulation (dry-slag-granulation; DSG) eingesetzt wurden, aufgeführt.

Tabelle 26: Zusammenstellung der Einsatz- und Produktgewichte sowie der chargierten Mengen an Hochofenschlacke

Kampagne	Abstiche		Einsatz [kg]		Schlacke [kg]		Staub [kg]		HOS [kg]
	Flash	DSG	rel.	ges.	rel.	ges.	rel.	ges.	ges.
IBN	0 (2)	0	0	164	0	143	0	24	190
K01	1 (3)	0	200	557	157	410	30	71	0
K02	2 (3)	0	328	464	218	309	104	108	0
K03	6 (6)	5	1208	1208	997	997	227	227	725
K04	0 (0)	3	0	0	0	0	0	0	763
K05	3 (8)	10	648	1489	772	1538	71	169	2022
K06	8 (8)	0	1578	1578	1793	1793	143	143	0
K07	3 (5)	0	522	881	472	771	64	72	140
K08	6 (6)	0	1524	1524	1288	1288	162	162	0
K09	0 (3)	0	0	636	0	629	0	115	0
Summe	29 (44)	18	6008	8501	5696	7877	801	1091	3839

Die Massenbilanz berücksichtigt 6008 kg Einsatzmaterial, 5696 kg Schlacke und 801 kg Zinkstaub. Die Differenz zwischen Input und Output zeigt bereits den Einfluss der Fehlerquellen, hier insbesondere den massiven Feuerfesteintrag. Die Identifikation und Minimierung der Fehlerquellen ist der notwendige nächste Schritt.

Aufgrund der Vorselektion der Daten und der folgenden kampagnenübergreifenden Auswertung können einige Fehlerquellen abgeschwächt oder negiert werden, wie z.B. die Staubablagerung in toten Winkeln bei einzelnen Abstichen sowie das Reinigen nach der Kampagne. Andere Fehlerquellen wie z.B. das Hochrechnen einzelner Analysen auf die Kampagnenwerte, erhöhen Fehlerpotentiale wie z.B. Analyseunsicherheiten. Es wird darauf geachtet, die Summe der Fehlerquellen möglichst gering zu halten. Folgende Fehlerquellen können Einfluss auf die Kalkulation der Massen und Energiebilanzen nehmen:

- Unterschiedliche Brennerlanzen
 - Ausbringung flüchtiger und nichtflüchtiger Bestandteile aus der Reaktorkammer (Carry-Over)
 - Beeinflussung der Anbackungen (insb. im Konverter)
 - Ablagerungen in toten Winkeln (Quenche)
- Aufbau und Abreinigung der Anbackungen bzw. der Anlage
 - Einbringung von Eisen-Zink Verbindungen vom Konverter in den Reaktorraum
 - Verringerte Massenausbringung (insbesondere Zink) in den Staub
 - Verringertes Ausbringen durch Filtrerrückstände

- Verfahrensparameter und Anlagenverhalten
 - Keine konstanten Versuchsbedingungen (Parameter und Einsatzmaterial)
 - Aufbau und Abschmelzen des Schlackepanzers
 - Neuzustellungen (Entfernung angepackten Materials)
 - Feuerfestverschleiß
 - Staubfeuchte
 - Chargierte Staubmenge
- Unterschiedliche Operatoren und Probenehmer
 - Unterschiedliches Regelverhalten der Anlage
 - Reinigung und Probenentnahme
- Auswertung und Analysen
 - Selektion bestimmter Abstiche
 - Analyseunsicherheiten
 - Ausreißer

5.2.2 Kalkulation der Massenströme

Nach Vorselektion der relevanten Versuchsdaten werden die mittleren Zusammensetzungen der Einsatz- und Produktströme gebildet. Auf Basis dessen kann ein Verteilungsschlüssel berechnet werden, welcher die Abschätzung von Produktzusammensetzungen ähnlicher, noch nicht eingesetzter Staubfraktionen ermöglicht.

Grundsätzlich werden für die Berechnung der mittleren Einsatz- und Produktzusammensetzungen der Pilotanlage zuerst die Durchschnittswerte jeder Kampagne ermittelt und anschließend jede Kampagne anteilig ihres Gewichtes, wie in **Tabelle 26** ersichtlich, an der gesamt chargierten Menge in die Zusammensetzung eingerechnet. Die berechneten Durchschnittswerte jeder Kampagne sowie die dafür verwendeten Abstiche sind dem Anhang zu entnehmen, die dafür verwendeten Analysedaten den jeweiligen Kampagnenberichten.

In **Tabelle 27** sind die Ergebnisse der Berechnung der mittleren Einsatz- und Produktkonzentrationen dargestellt. Ebenfalls angeführt ist die korrigierte Zusammensetzung der Schlacke (Schlacke korr.). Dies bezeichnet jene Schlackenzusammensetzung, bei der der massive Feuerfesteintrag ausgeklammert wird und die Massen für Al, Cr, und P vereinfacht gleich der Masse im Einsatzstaub gesetzt werden.

Dadurch erhöht sich die Konzentration der anderen Elemente der Schlacke anteilmäßig und gibt die zu erwartenden Mengen und Zusammensetzungen der Schlacke bei einer möglichen Großanlage besser an.

Während die Zusammensetzung des Produktstaubs sehr genau berechnet werden konnte, liegt der unbestimmte Anteil der Schlacke und des Einsatzmaterials bei ca. 5 % trotz dem umfangreichen Analyseprogramm.

Tabelle 27: Zusammenstellung der mittleren Einsatz- und Produktzusammensetzung

Element	Einsatzstaub		Schlacke		Schlacke korr.		Zinkstaub	
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	0,66 %	Al ₂ O ₃	14,80 %	Al ₂ O ₃	0,86 %	Al ₂ O ₃	0,14 %
Blei	PbO	0,13 %	PbO	0,00 %	PbO	0,00 %	PbO	0,93 %
Cadmium	Cd	0,04 %	Cd	n.a. %	Cd	n.a. %	Cd	n.a. %
Calciumoxid frei	CaO	n.a. %	CaO	0,03 %	CaO	0,04 %	CaO	n.a. %
Calciumoxid ges.	CaO	17,45 %	CaO	18,74 %	CaO	23,18 %	CaO	1,49 %
Chrom gesamt	Cr ₂ O ₃	0,05 %	Cr ₂ O ₃	1,07 %	Cr. ges.	0,06 %	Cr ₂ O ₃	0,27 %
Eisen gesamt	Fe tot.	47,80 %	Fe tot.	39,90 %	Fe tot.	49,36 %	Fe tot.	5,80 %
Eisen metallisch	Fe met.	22,89 %	Fe met.	0,08 %	Fe met.	0,10 %	Fe met.	0,31 %
Eisen-III-Oxid	Fe ₂ O ₃	20,77 %	Fe ₂ O ₃	14,21 %	Fe ₂ O ₃	17,58 %	Fe ₂ O ₃	7,97 %
Eisen-II-oxid	FeO	13,35 %	FeO	38,37 %	FeO	47,47 %	FeO	0,25 %
Kaliumoxid	K ₂ O	0,17 %	K ₂ O	0,05 %	K ₂ O	0,06 %	K ₂ O	1,06 %
Magnesiumoxid	MgO	4,53 %	MgO	3,72 %	MgO	4,61 %	MgO	0,41 %
Natriumoxid	Na ₂ O	0,16 %	Na ₂ O	0,07 %	Na ₂ O	0,09 %	Na ₂ O	0,58 %
Phosphor gesamt	P tot.	0,06 %	P tot.	0,21 %	P tot.	0,08 %	P tot.	0,78 %
Schwefel gesamt	S ges.	0,02 %	S ges.	0,02 %	S ges.	0,02 %	S ges.	0,34 %
Siliziumdioxid	SiO ₂	2,09 %	SiO ₂	4,34 %	SiO ₂	5,37 %	SiO ₂	1,15 %
Zink	ZnO	11,13 %	ZnO	0,40 %	ZnO	0,39 %	ZnO	82,97 %
Chlor	Cl	0,13 %	Cl	0,02 %	Cl	0,02 %	Cl	1,14 %
Fluor	F	0,01 %	F	0,00 %	F	0,00 %	F	0,12 %
Kohlenstoff	C	0,77 %	C	0,04 %	C	0,04 %	C	n.a. %
Kupfer	Cu	0,02 %	Cu	n.a. %	Cu	n.a. %	Cu	0,03 %
unbestimmt	unbest.	5,58 %	unbest.	3,81 %	unbest.	0,00 %	unbest.	0,07 %
Summe		100,00 %		100,00 %		100,00 %		100,00 %

Die mittleren Produktzusammensetzungen spiegeln die jeweiligen Kampagnenergebnisse wider und können für die Erstellung der Massenbilanz herangezogen werden. Ein Sonderfall soll herausgehoben werden: Siliziumdioxid, bei dem in den Produktströmen eine erhebliche Zunahme im Vergleich mit den Einsatzmaterialien festzustellen ist. Fast die doppelte Masse der Aufgabe an SiO_2 ist in den Produkten wiederzufinden.

Dieses Phänomen ist schon in der Dissertation von Delfs [21] beschrieben. Der Eintrag bei nahezu jedem Abstich der gesamten Versuchsreihe stellt einen bisher nicht endgültig geklärten systematischen Fehler dar. Als einzig mögliche Quelle kommt der Hüttensand im Abstichkübel in Frage, welcher am Boden eingebracht und verdichtet wird, um den Temperaturschock des Feuerfestmaterials des Kübels beim Abstich zu mindern. Die heiße Schlacke kann dabei den Hüttensand aufwirbeln und teilweise lösen. Aufgrund der geringen Probenmenge könnte sich, obwohl darauf geachtet wird die Probe aus dem freifallenden Strahl zu entnehmen, bei der Hochrechnung ein Fehler ergeben.

Für die Abschätzung der Produktzusammensetzung und der Massenströme bei ähnlichen, nicht getesteten Einsatzstoffen wird ein Verteilungsschlüssel berechnet. Dieser gibt das Verhältnis, in welchem sich die unterschiedlichen Verbindungen in die Schlacke oder den Staub abscheiden, an. **Tabelle 27** zeigt den berechneten Verteilungsschlüssel aller analysierten Verbindungen. Die Berechnung des Verteilungsschlüssels erfolgt auf Basis der Massenbilanz und der mittleren Produktzusammensetzung für beliebige Verbindungen und Elemente im Produktstrom Staub nach Gleichung (5-1).

$$VTSS_i = \frac{m_{st} * C_{st_i}}{m_{st} * C_{st_i} + m_{sl} * C_{sl_i}} \quad (5-1)$$

Legende:

$VTSS_i$ = Verteilungsschlüssel des Elementes i im Staub

m_{st} = Masse Staub [kg]

C_{st_i} = Konzentration an i im Staub [%]

m_{sl} = Masse Schlacke [kg]

C_{sl_i} = Konzentration an i in der Schlacke [%]

Tabelle 28: Verteilungsschlüssel der Elemente und Verbindungen im Betrieb der Pilotanlage

Zusammensetzung [%]		Schlacke	Staub
Schlackegängige Elemente und Verbindungen			
Calciumoxid ges.	CaO	98,9	1,1
Eisen gesamt	Fe tot.	98,0	2,0
Eisen metallisch	Fe met	65,2	34,8
Eisen-III-Oxid	Fe ₂ O ₃	92,7	7,3
Eisen-II-Oxid	FeO	99,9	0,1
Magnesiumoxid	MgO	98,5	1,5
Siliziumdioxid	SiO ₂	96,4	3,6
Staubgängige Elemente und Verbindungen			
Bleioxid	PbO	0,8	99,2
Zinkoxid	ZnO	3,3	96,7
Chlor *	Cl	10,7	89,3
Fluor *	F	18,2	81,8
Kaliumoxid *	K ₂ O	25,5	74,5
Schwefel ges. *	S ges.	28,8	71,2
Natriumoxid *	Na ₂ O	47,3	52,7
Feuerfestbestandteile			
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	99,9	0,1
Chrom ges.	Cr. ges.	96,6	3,4
Phosphor ges.	P tot.	65,8	34,2

Die Gliederung der **Tabelle 28** erfolgte in 3 Kategorien: die staubgängigen Verbindungen, die schlackegängigen Verbindungen und die Feuerfestbestandteile.

Bei Elementen, die sich bevorzugt im Staub anreichern, zeigt sich bei der Zielkomponente Zink eine sehr zufriedenstellende Abscheidung, ähnlich bei Blei Chlor und Fluor die ebenfalls in der Staubfraktion angereichert werden. Bei den übrigen Elementen Schwefel, Kalium und Natrium ist die Abscheidung schlechter. Dies kann ebenfalls auf die sehr geringen Konzentrationen und der damit verbundenen Analyseungenauigkeit, sowie auf die Löslichkeit von Alkaliverbindungen in der Schlacke zurückgeführt werden. Berechnungen auf Basis der Abgasanalysen der Kampagne 09 zeigen, dass sich die gemessenen leichtflüchtigen Elemente wie Chlor, Fluor oder Schwefel nur im Ausmaß von ca. 0,05 % in das Abgas verflüchtigen und das Abgas somit keinen signifikanten Einfluss auf den Verteilungsschlüssel besitzt.

Die schlackegängigen Elemente und Verbindungen weisen grundsätzlich eine hohe Trennschärfe auf, jedoch müssen die Berechnungen für das Eisen und dessen Oxidationsstufen gesondert betrachtet werden. Metallisches Eisen ist durch die Oxidationsvorgänge in der Brennkammer und insbesondere der Nachverbrennung, welche das gesamte Eisen in die höchste Oxidationsstufe überführt, nur in Spuren in den Produkten enthalten. Geringe Konzentrationen verbunden mit den Analyseungenauigkeiten weisen eine sehr hohe Staubgängigkeit des metallischen Eisens aus, welche nicht vorhanden sein kann. Durch die gleichen Vorgänge weist Eisen-III-Oxid eine verhältnismäßig hohe Staubgängigkeit auf, da dieses in der Schlacke teilweise reduziert und in der Nachverbrennung fast vollständig oxidiert wird. Für die Beurteilung der Eisengängigkeit wird daher der Gehalt von „Fe tot.“ herangezogen und dieses wird zu über 98 % in die Schlacke abgeschieden.

Die Elemente Aluminium, Chrom und Phosphor und ihre Verbindungen sind die Hauptbestandteile des Feuerfestmaterials und werden in großen Mengen in die Schlacke ausgewaschen, daher ist ein Verteilungsschlüssel bei diesen Elementen nicht sinnvoll möglich. Es ist aber zu erwarten, dass Al und Cr aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes zu über 95 % in die Schlacke eingetragen werden. Phosphor wird aus dem Feuerfestmaterial in die Schmelze und weiter in die Staubfraktion emittiert, daher ist eher eine Staubgängigkeit des eingebrachten Phosphors zu erwarten.

Mit den spezifischen Produktströmen lassen sich die anfallenden Produktmengen leicht abschätzen. Aus einer Tonne Einsatzmaterial entstehen im Betrieb der Pilotanlage 814 kg korrigierte Schlacke, 948 kg Schlacke mit Feuerfestmaterial und 133 kg Zinkstaub.

Die Abweichungen von 43 kg sind primär auf die Ablagerungen im Konverter und insbesondere auf den, bei einer Feuerfestneuzustellung entfernten Schlackepelz zurückzuführen, da dieser nicht in der Massenbilanz berücksichtigt wird.

5.2.3 Abschätzung des Energiebedarfs einer Großanlage

Die Wirtschaftlichkeit eines Verfahrens hängt stark von den Betriebskosten, bei energieintensiven Prozessen insbesondere vom Energiebedarf ab. In diesem Kapitel soll der Energiebedarf der Pilotanlage aus den Prozessdaten errechnet werden und die Abschätzung des Betriebsmittelverbrauches einer Großanlage bei verschiedenen Luftzahlen erfolgen.

Bereits in der Auslegungsphase konnte der Energieverbrauch der Pilotanlage gemäß [38] sehr gut abgeschätzt werden. Diese Auslegungsdaten werden mit den Erfahrungen aus dem Betrieb komplementiert und bilden die Berechnungsbasis für den spezifischen Energieverbrauch der Pilotanlage. Bei den durchgeführten Versuchen mit der Pilotanlage konnte ein energetischer Mehrbedarf von ca. 10 % gegenüber der Berechnung festgestellt werden. Aufgrund der zahlreichen Annahmen bei der Berechnung der Verlustleistung wurde der Mehrbedarf an Energie zu 75 % den Verlusten der Reaktorkammer und zu 25 % dem Mehrbedarf an Energie zum Aufschmelzen und der Reduktion der Staubbestandteile zugeordnet.

Jene spezifische Energiemenge, welche für das Aufschmelzen bzw. die Reduktion des Einsatzmaterials notwendig ist, bleibt bei einer Großanlage konstant und ist daher ebenfalls aus [38] übernommen. Die Berechnung der Verlustleistung über die Wände der Großanlage erfolgte mit dem aktuellen Feuerfestkonzept der Pilotanlage.

Die feuerfeste Zustellung der Pilotanlage ist in einem Isolationskonzept realisiert, welches von innen nach außen aus folgenden Schichten aufgebaut ist [39]:

- Verschleißfutter aus Carath-Plast 1800-CR $s=150\text{ mm}$ $\lambda=2,9\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Feuerleichtstein Porath FL 32-12 $s=115\text{ mm}$ $\lambda=0,829\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Feuerleichtstein Porath FL 24-06 $s=65\text{ mm}$ $\lambda=0,288\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
- Stahlmantel aus S235JR $s=10\text{ mm}$ $\lambda=54\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$

Eventuelle Verschleißerscheinungen sowie der Abstichbereich, welcher ausschließlich aus Feuerfestmaterial (ohne Feuerleichtsteine) besteht, und der Aufbau eines Schlackepanzers sind bei der Berechnung der Verluste nicht berücksichtigt. Aufgrund der schlechten Performance des eingesetzten Feuerfestmaterials wird es bei einer Großanlage nicht zur Anwendung kommen. Eine stärkere Dimensionierung ist anzuraten. Daher sind bei der Großanlage, je nach Wahl des Materials und der Isolationsstärke, die Verluste neu zu berechnen.

Die verwendeten Dimensionen der Stufe II mit einer Kapazität von 1000 kg/h sind in **Abbildung 23** dargestellt. Für die Berechnung wurde nur die Reaktorkammer betrachtet und diese vereinfacht als Geometrie mehrerer Zylinder angenommen. Der vollständige Berechnungsverlauf für die Verluste der Großanlage befindet sich im Anhang.

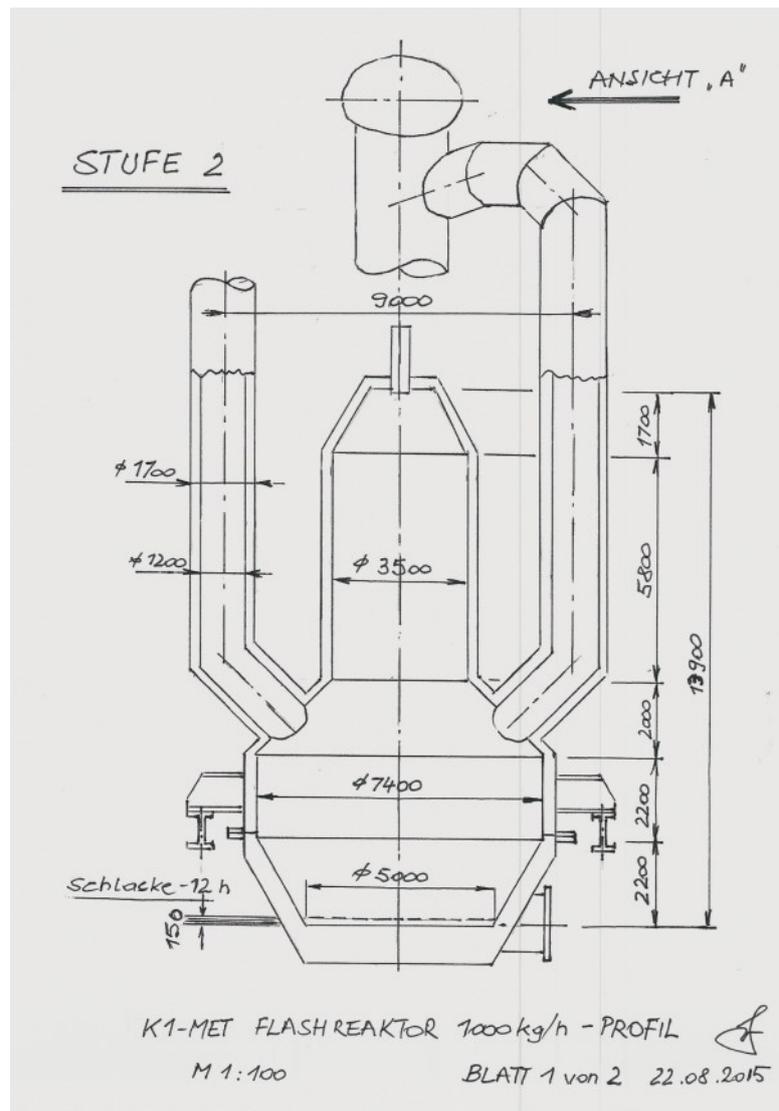


Abbildung 23: Skizze einer möglichen Großanlage (Stufe II) für die Berechnung der Wärmeverluste [40]

Eine potentielle Wärmerückgewinnung für die Großanlage ist, unabhängig von der technischen Machbarkeit, mit 20 % der Schmelzenergie berücksichtigt. Eine mögliche Realisierung besteht z.B. aus Vorwärmung des Eintragsstaubes, aus einer Rückgewinnung der in den Produkten enthaltenen Energie (Schlackegranulation) oder der Wärmerückgewinnung aus dem Abgas. Die theoretische Kapazität von 14 t/h ergibt sich aus dem Ansatz einer kompletten Staub- und Gichtschlammverwertung der Hütten Linz und Donawitz. Die Verluste der Anlage mit 14 t/h sind mit dem Faktor 4 der Anlage mit 1 t/h berücksichtigt worden.

Die Energiemengen bei unterschiedlichen Luftzahlen und Anlagengrößen sind in **Tabelle 29** zusammengefasst. Die Berechnungstemperatur beträgt 1700 °C. Die Verlustleistung sowie die Schmelzenergie sind separat ausgewiesen, ebenso der Energiebedarf bei unterschiedlichen Anlagegrößen. Bei den aktuellen Versuchsparametern ($T=1700\text{ °C}$ $\lambda=0,7$) ergibt sich ein Energiebedarf von ca. 2 MW/t für die nächstgrößere Stufe. In den Ergebnissen zeigt sich deutlich, dass die Verfahrens- und anlagentechnische Optimierung zugunsten einer höheren Luftzahl enormes Potential birgt. Es senkt sich nicht nur der Energieverbrauch, auch die Dimensionierungen der Kühlung bzw. der Nachverbrennung und der beteiligten Anlagenkomponenten können entsprechend reduziert werden. Der Energieverbrauch des als Stand der Technik etablierten Wälzrohrprozesses beträgt ca. 1 MW/t. [41]

Tabelle 29: Spezifischer Energiebedarf der Pilotanlage und Großanlage bei 1700 °C
Betriebstemperatur

Luftzahl λ	Pilotanlage + 10 %			Großanlage		
	0,7	0,8	0,9	0,7	0,8	0,9
Verluste [MW]	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4
Schmelzenergie [MW/t]	2,0	1,5	1,2	2,0	1,5	1,2
Energiebedarf bei 1 t/h [MW/t]	2,2	1,7	1,4	2,1	1,7	1,4
Energiebedarf bei 14 t/h [MW/t]	-	-	-	1,8	1,4	1,1

5.3 Umbauarbeiten an den Brennern

Analog zum Kapitel 5.1 werden hier die Einflüsse der verwendeten Brennerlanzen diskutiert. Diese bestimmen die Produktqualität, das Ausbrandverhalten, die Strömungsverhältnisse und die Temperaturverteilung in der Reaktorkammer maßgeblich. Aufgrund der komplexen und überlagerten Einflüsse auf alle Bereiche des Prozesses ist hier nur eine übergreifende Aussage zur Produktqualität möglich.

5.3.1 Der Flash-Reaktor Kopf [4]

Um die Optimierungen an der Brennerlanze und dessen Einflüsse besser verstehen zu können, wird das Eintragungssystem, der Flash-Reaktor Kopf, noch einmal detailliert beschrieben:

Dieser ist eine Mischung aus Dosier- bzw. Eintragungssystem, Schmelzzyklon sowie Brennerlanze und stellt in dieser Form ein besonderes Merkmal der Pilotanlage dar. Das spezielle Design ist historisch aus dem Patent übernommen und schon vor Optimierung der Brennerlanzen einmal komplett überarbeitet worden. In **Abbildung 24** ist der aktuelle Stand des Kopfes, welcher aus drei Teilen besteht, dargestellt.

Der oberste Teil trägt die Anschlüsse für die Betriebsmedien und dient als Sitz für die zentral geführte Brennerlanze. Der Staubeintrag erfolgt über die speziell modifizierte Eintragungsschnecke, welche seitlich an der Brennerlanze vorbeigeführt wird. Durch ein aufgeschweißtes Lochblech wird über die gesamte Länge ein konstanter Staubabwurf erzielt. Die Eindüsung des sogenannten Sekundärsauerstoffes erfolgt gegenüber. Für den Sekundärsauerstoff wird ein Teil des zur Verbrennung benötigten Sauerstoffs abgezweigt und zur Erzeugung eines homogenen Sauerstoff/Staub-Gemisches verwendet. Für eine optimale Mitnahme und Homogenisierung des Staubes wird der Einlass mit einem hohen Verhältnis von Einlasslänge zu Einlassbreite ausgeführt. Das Gemisch wird durch den tangentialen Einlass des Sekundärsauerstoffes in eine rotierende Bewegung versetzt und durch den konischen Mittelteil und den Kühltopf knapp neben der Brennerlanze eingetragen. Die Brennerlanze bildet mit dem verbleibenden Primärsauerstoff und Erdgas eine Brennerflamme aus, welche das Sauerstoff/Staub-Gemisch aufschmilzt.

Der Eintrag in die Brennerflamme wird durch den konischen Mittelteil realisiert, dieser verjüngt sich nach unten und führt das Gemisch direkt in die Brennerflamme. Der Kühltopf dient als Übergang zur Reaktorkammer und schützt die oberen Kopfteile vor den thermischen Beanspruchungen.

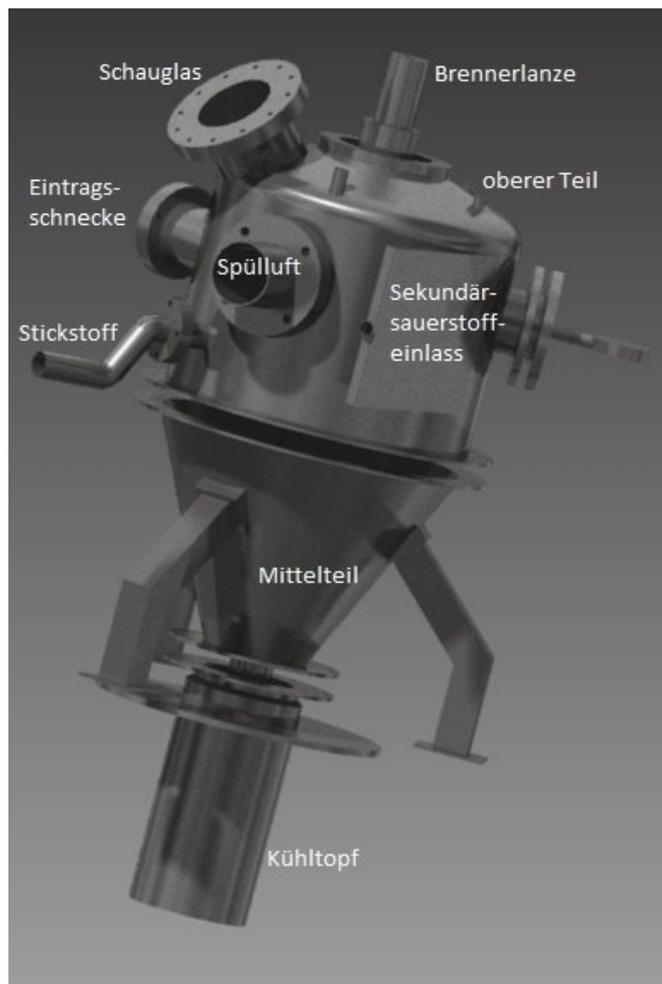


Abbildung 24: Flash Reaktor Kopf [4]

Das vordere Drittel der Brennerlanze ist durch eine Gewindeverbindung wechselbar ausgeführt und erlaubt so schnelle Reparaturen und einen unkomplizierten Wechsel der Brennerlanzenspitze.

Die Ausführung der Brennerlanzenspitze ist von größter Bedeutung für die Produktqualität. Die Ausbildung der Flammenform beeinflusst die Temperaturverteilung in der Brennkammer, die maximale Flammentemperatur sowie die Strömungsverhältnisse in der Reaktorkammer. Dadurch resultieren unterschiedliche Verweilzeiten der Staubpartikel in den einzelnen ausgebildeten Temperaturzonen der Flamme bzw. der Reaktorkammer und, die geänderten Strömungsverhältnisse wirken sich ebenfalls auf den Carry-Over aus. Die Phasenänderungen der eingebrachten Staubpartikel und die in der Brennkammer ablaufenden Reaktionen sind primär temperaturabhängig, daher ist die Ausbildung der Flammengeometrie von größter Bedeutung für den Prozess.

Die unterschiedlichen Charakteristika der Brennerlanzen sind entscheidend für die Produktqualität von Schlacke und Staub. Die ausgebildeten Strömungsverhältnisse sind maßgeblich verantwortlich für den Carry-Over und die Produktqualität des Zinkstaubes. Die Entzinkung der Schlacke ist von der Temperatur, den Strömungsverhältnissen und vom Reduktionspotential der Gasphase abhängig. Grundsätzlich kann die Verbrennung in der Reaktorkammer in zwei Phasen unterteilt werden: Phase 1 ist die Ausbildung der eigentlichen Brennerflamme aus Erdgas, Primärsauerstoff und Teilen des Sekundärsauerstoffes; Phase 2 ist die teilweise Oxidation der Verbrennungsprodukte durch den verbleibenden Sauerstoff in der Reaktorkammer.

Aufgrund der Unterstöchiometrie erfordert die Ausbildung einer heißen Flamme einen maximalen Sauerstoffeinsatz bei der Ausbildung der Flamme, welcher aber gleichzeitig das Reduktionspotential der gebildeten Produkte verringert. Oxidiert die Gasphase erst später in der Reaktorkammer durch den eingebrachten Sekundärsauerstoff auf, stellen sich eine geringere Flammentemperatur und ein höheres Reduktionspotential in der ersten Phase der Verbrennung ein. Durch die Konstruktion der Lanzen kann dies gesteuert werden. Für eine Ableitung von Parametern zur Optimierung des Designs müssen diese Lanzen simuliert und die Ergebnisse zusammen mit den Versuchsdaten interpretiert werden. Eine weitere Fragestellung der Simulation ist die Beurteilung der gegenläufigen Effekte Flammentemperatur und Reduktionspotential der Gasphase. Zusätzlich erschwert wird die Auswertung durch die unterschiedlichen Staubcharakteristika, da das Einsatzmaterial bei jedem Versuch variiert.

Der große Nachteil dieses Systems ist die begrenzte Fähigkeit zum Scale-Up. Durch den zentralen Energieeintrag und den radial nach außen hin geführten Eintrag von Sauerstoff und Staub kann das Brennerkonzept nicht beliebig vergrößert werden. Der zur Verbrennung benötigte Sauerstoff und das Material entfernen sich bei einer Erhöhung des Durchmessers immer weiter vom zentralen Energieeintrag. Dadurch können Partikel nicht mehr in die Flamme gefördert und in der Zone mit der höchsten Temperatur aufgeschmolzen werden. Es muss abgeklärt werden, wo die Kapazitätsgrenze des bestehenden Systems liegt.

Der Sekundärsauerstoff verleiht dem System gewisse Charakteristiken eines Mehrfachstufenmischbrenners. Die Verschiebung von einer primären, sehr heißen Flammenzone, zu einem homogeneren über den Reaktor gleichmäßigerem Ausbrand des Erdgases, ist in diesem Anwendungsfall nicht förderlich.

5.3.2 Bisher verwendete Brennerlanzen

Durch Variation der Geometrie der Brennerdüse können unterschiedliche Flammenbilder realisiert werden. Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Versuche ist sehr begrenzt, daher ist die Auslegung der Spitze von großer Bedeutung. In **Abbildung 25** sind die bisher verwendeten Spitzen dargestellt. Die einzelnen Düsen sind im Anschluss beschrieben.

Durch die Modifikationen der Kampagne 09 galt es abzuklären, ob ein Eintrag des Sauerstoff/Staub-Gemisches mit höherer Geschwindigkeit und ohne die radiale Komponente des Sekundärsauerstoffes eine Verschlechterung der Produktqualitäten mit sich bringt. Die erzielten Produktqualitäten sind bei der Auswertung der Kampagne 09 beschrieben.

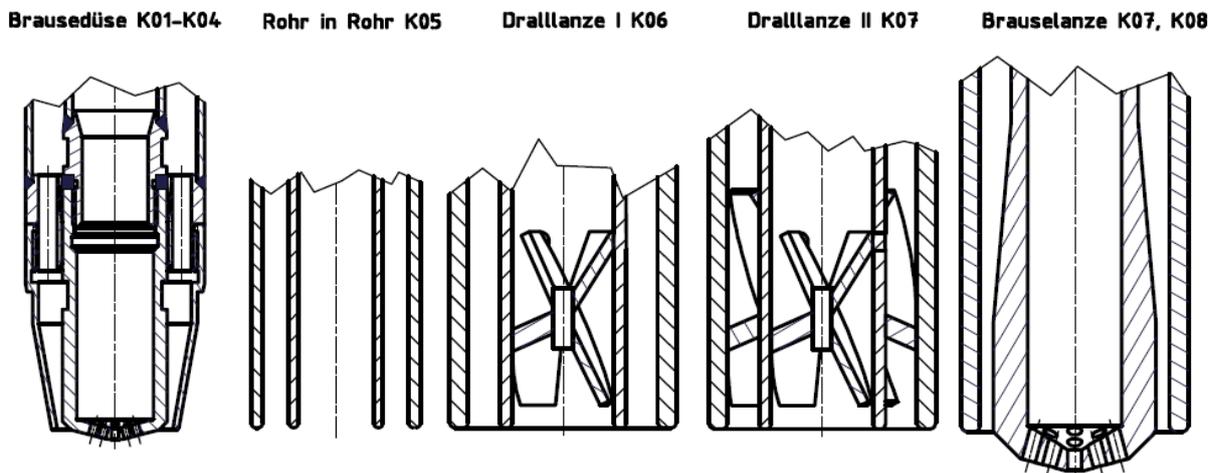


Abbildung 25 : Konstruktionszeichnungen der verwendeten Brennerlanzenspitzen [42–46]

Brausedüse K01-K04

Die eingesetzte Brennerlanze besaß einen komplex gefertigten Düsenkopf mit einer innenliegenden, brauseförmigen Erdgaslanze. Der außen geführte Sauerstoff wird hierbei durch einen Ring mit Bohrungen beschleunigt und anschließend in einer Kegelform zum Erdgas geführt. Die Gasgeschwindigkeiten betragen ca. 110 m/s für das Erdgas und ca. 45 m/s für den Sauerstoffstrom. Der Sekundärsauerstoff fließt im Kühltopf bei allen Lanzen mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,1 m/s. Die Konstruktion ließ eine sehr kurze scharfe Flamme erwarten, welche zu Beginn der Versuche auch optisch beobachtet werden konnte.

Im Anschluss an jede Kampagne erfolgte eine Kontrolle der Lanze, wobei die fehlende Kühlung während des Abstiches eine thermische Zerstörung dieser zur Folge hatte. Beim Abstich wurde der Brenner abgestellt und ab der Kampagne 05 bei Nichtbeaufschlagung mit Gasen mit Stickstoff gekühlt. Davor erfolgte nur eine Retraktion der Lanze in den Kühltopf, dies war aber nicht ausreichend, um die thermische Zerstörung zu unterbinden.

Es ist anzunehmen, dass bereits nach dem ersten Abstellen des Brenners der Düsenkopf zerstört wurde. Mit dem Abschmelzen des Düsenkopfes verblieb von der Brennerlanze ein ausgefranzter und mit Schlackeanbackungen behafteter Rohr in Rohr Brenner. Das Abschmelzen der Lanzenspitze erfolgte sehr unregelmäßig. Inhomogene Strömungsverhältnisse sowie ca. um den Faktor 10 geringere Gasgeschwindigkeiten an der Brennerspitze waren die Folge. Es konnte sich hier keine definierte Flammenform mehr ausbilden.

Die Produktqualität der Schlacke lässt auf das Fehlen einer Zone mit hoher Temperatur schließen, wodurch sich ein sehr hoher Zinkgehalt in der Schlacke einstellte. Zusätzlich beeinflusst der geringe Reduktionsgrad des Eisens im Einsatzmaterial das Reduktionspotential der Gasphase negativ. Die langsamen Gasgeschwindigkeiten des abgeschmolzenen Brenners haben sich positiv auf den Carry-Over ausgewirkt.

Rohr in Rohr Lanze der Kampagne 05

Mit der Implementierung der wechselbaren Lanzen in der K05 konnte erstmals eine neue Geometrie getestet werden. Durch die hohe thermische Beanspruchung des Kühltopfes und des Durchbruches in der vorigen Kampagne fokussierte sich das Design der Lanze auf eine lange weiche Flamme, welche eine minimale thermische Zusatzbelastung auf den Kühltopf einbringen sollte. Die Realisierung erfolgte durch einen Rohr in Rohr Brenner, bei dem Erdgas und Sauerstoff eine gleich große Gasgeschwindigkeit von ca. 40 m/s aufwiesen. Dadurch wurde der Erdgas- und Sauerstoffstrom minimal durch die Düse vermischt und es kam zu einer langen Reaktionszone.

Der hohe Anteil an Carry-Over lässt darauf hindeuten, dass bei dieser Lanzenform eine gerichtete Strömung erzeugt wird, welche den Reaktorraum mit nur wenigen Turbulenzen verlässt. Dies schlug sich in einem hohen Austrag an Feinanteil und somit sehr schlechter Produktqualität des Filterstaubes nieder.

Die Entzinkung der Schlacke war ausgezeichnet, hier könnte eine Kombination von sehr viel metallischem Eisen im Einsatzmaterial, einem geringen Zinkgehalt sowie einer Zone mit hoher Temperatur über dem Schlackebad zu einer Tiefentzinkung geführt haben. Die lange, weiche Flammenform verschiebt den Wärmehaushalt des Reaktors in Richtung der Schlacke.

Dralllanze der Kampagne 06

Im Erdgasstrom dieser Konstruktion ist ein Drallkörper verbaut, welcher diesen auffächert und intensiv mit beiden Sauerstoffströmen vermischt. Daraus resultiert eine, im Vergleich zum Rohr in Rohr Brenner, breitere und schärfere Flamme, welche den gesamten eingetragenen Staub durch die Zone mit der größten Flammentemperatur fördert.

In der Literatur geht mit der Verdrallung der Flamme eine höhere Temperatur der Flamme einher. [47] Zusätzlich soll durch die Auffächerung des Erdgasstromes eine maximale Menge des eingebrachten Sekundärsauerstoffes bei der Ausbildung der Primärflamme zur Reaktion gebracht werden. Dadurch erhöhte sich die Flammentemperatur weiter und eine Reaktion des Sauerstoffes in der Reaktorkammer wurde vermindert. Die Gasgeschwindigkeiten sind im Vergleich zur Brennerlanze der Kampagne 05 deutlich reduziert worden. Erdgas wird mit ca. 28 m/s eingebracht, Primärsauerstoff mit ca. 20 m/s.

Trotz der Auffächerung und der dadurch nicht mehr so gerichteten Strömung bildete sich trotzdem ein sehr hoher Carry-Over aus, welcher die Produktqualität des Staubes mindert. Die Produktqualität der Schlacke ist die beste aus allen Versuchsreihen, dies kann durch eine Kombination aus dem Einsatzmaterial sowie der Auffächerung der Flamme begründet werden. Das Einsatzmaterial besitzt bereits einen hohen Reduktionsgrad, dies wirkt sich positiv auf das Reduktionspotential der Gasphase aus, die Auffächerung der Flamme bildet eine Zone hoher Temperatur, in welcher der gesamte Staub schnell aufgeschmolzen wird.

Geplante Dralllanze der Kampagne 07

Bei dieser Dralllanze sind in beiden Rohren Drallkörper verbaut und die Medien vertauscht, sodass der Sauerstoff im inneren und das Erdgas im äußeren Rohr geführt werden. Das Konzept sieht vor, dass Erdgas zwischen den beiden Sauerstoffströmen (außen Sekundärsauerstoff + Staub, innen Primärsauerstoff) zu führen und dadurch das Erdgas möglichst rasch zur Reaktion zu bringen. Der starke Drall fächert die Flamme zusätzlich breit auf, um alle Staubpartikel durch eine Zone maximaler Temperatur zu leiten. Aufgrund einer

Verbindungsleitung konnte sich der Kopf mit Erdgas füllen und es kam zu Verpuffungen im Kopf während des Testbetriebes, weshalb die Lanze nicht im Betrieb eingesetzt wurde.

Brausebrenner seit Kampagne 07

Das aktuelle Design nähert sich in vereinfachter Form an das ursprüngliche Design an. Eine innenliegende, brauseförmige Erdgaslanze und ein außen geführtes Rohr, welches den Primärsauerstoff bereitstellt. Durch die Eindüsung des Erdgases entsteht eine breite scharfe Flamme, welche einen zusätzlichen radialen Impuls in die Gasströmung einbringt. Durch die punktweise Einbringung des Erdgases entstehen Hot-Spots, welche zusätzlich Zonen sehr hoher Temperatur an der Brennerdüse ausbilden und die Kinetik der Reduktionsreaktionen beschleunigen. Durch diesen Effekt wird der Feinanteil an die Wand gelenkt, wodurch ein geringer Carry-Over realisiert wurde.

Die Gasgeschwindigkeiten betragen ca. 110 m/s für das Erdgas und ca. 40 m/s für den Primärsauerstoff. Die Summe der Produktqualitäten aus Schlacke und Filterstaub sind sehr zufriedenstellend, der Carry-Over ist auf einem absoluten Minimum.

Tabelle 30: Vergleich der eingesetzten Brennerlanzen

Kampagne	K03 ideal	K03 real	K05	K06	K07 alt	K07 / K08
Typ	Brause	Rohr	Rohr	Drall	Drall	Brause
PQ Schlacke	n.b.	5	1	1	n.b.	1
PQ Staub	n.b.	1	5	5	n.b.	2
Anbackungen	n.b.	2	4-5	2-3	n.b.	1-2
Flammenbild	1	5	3	2-3	n.b.	1
v [m/s] bei 37 [m ³ /h] Erdgas	112	10	40	28	28	112
v [m/s] bei 32 [m ³ /h] O ₂ primär	44	5	39	20	20	42
v [m/s] bei 20 [m ³ /h] O ₂ sek.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

In **Tabelle 30** ist die Performance der Brennerlanzen noch einmal zusammengefasst und nach dem Schulnotensystem bewertet. Auf Kriterien der Produktqualität für Schlacke und Staub wird bereits in Kapitel 5.1 eingegangen. Die Produktqualität (PQ) Schlacke ist ausschließlich vom Zinkgehalt abhängig, die Produktqualität des Staubes wird anhand des Zinkoxidgehaltes sowie den Gehalten an Chlor, Fluor und Eisen beurteilt.

Die Anbackungen stellen ein zusätzliches Kriterium dar, da der Verschluss des Konverters als äußerst kritisch zu betrachten ist.

Der Brenner der K03 weist eine sehr gute Performance auf der Zinkstaubseite auf; sowohl was das Verhalten der Anbackungen als auch die Produktqualität angeht. Demgegenüber steht eine unzureichende Entzinkung der Schlacke, was auf das Fehlen einer definierten Flamme zurückzuführen ist.

Die Brenner der Kampagnen 05 und 06 sind- in Kombination mit dem eingesetzten Material, welches einen hohen Reduktionsgrad des Eisenanteiles besitzt- jene, welche die Schlacke am besten entzinken. Der Carry-Over, die damit verbunden Anbackungen und die daraus resultierende Produktqualität des Filterstaubes schließen diese jedoch kategorisch von einer weiteren Verwendung aus.

Herauskristallisiert hat sich die Brausedüse der Kampagnen 07 und 08, diese bietet den besten Kompromiss zwischen den einzelnen Bewertungsparametern. Die in diesen Kampagnen eingesetzte Staubmischung nähert sich deutlich besser den zu erwarteten realen Bedingungen an, als die als Reinfraction eingesetzten Feinstäube der K03 und die Reinfraction der Grobstäube in der K05.

6 Schlussfolgerungen

Die Thermochemie des Flash-Reaktors ist, trotz enger Verknüpfung, in die Betrachtung der Wärmetransportvorgänge und in die Betrachtung der Stofftransportvorgänge aufgeteilt worden. Die chemisch-physikalischen Vorgänge wurden so weit vereinfacht, dass eine Beschreibung der kritischen Einzelschritte ohne numerische Simulation möglich ist, um Rückschlüsse für die Konstruktion einer größeren Anlage zu ziehen.

Die Besonderheiten der Betrachtung des Wärmetransportes im Flash-Reaktor sind kleine, reaktive Partikel, welche in eine Reaktionszone mit einer Temperatur > 2000 K eingebracht werden und in der Aufheizphase einen Phasenübergang erfahren. Durch die geringe Größe der Partikel kommt bei gegebener Korngrößenverteilung dem konvektiven Wärmeübergang eine große Bedeutung zu. Die Strahlung beginnt bei einer Temperatur von 2500 K ab einem Grenzkorndurchmesser von ca. $135 \mu\text{m}$ den konvektiven Wärmeübergang als dominierendes Wärmetransportphänomen abzulösen. Bei der experimentellen Durchführung bildet sich in der Reaktorkammer ein sichtbarer Staubvorhang aus. Eine deutlich größere Korngrößenverteilung hätte einen überproportional negativen Effekt auf die Aufheizcharakteristik, da der konvektive Anteil stark abnimmt und die Partikel sich gegenseitig von der Hochtemperaturzone (Flamme) abschirmen.

In der Arbeit wurde vereinfacht angenommen, dass alle Reaktionen mit dem Phasenübergang einhergehen und bei einer Temperatur von 1360 °C die Reaktionsenergie augenblicklich und vollständig eingetragen wird. Die Oxidation von Eisen, welche die dominierende Reaktion darstellt, läuft in reiner Sauerstoffumgebung auch bei niedriger Temperatur mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Trotz der sehr kleinen Aufheizzeiten ist anzunehmen, dass diese bei Erreichen der Schmelztemperatur schon weitgehend abgeschlossen ist. Die Zinkreduktion mit Kohlenmonoxid ist in der Atmosphäre des Flash-Reaktors über einer Temperatur von ca. 1300 °C möglich. In der Realität wird der Temperaturgradient der Aufheizkurve bei Temperaturen bis 1300 °C steiler und bei Temperaturen über 1300 °C geringfügig flacher ausgeprägt sein als bei der idealisierten Betrachtung.

Mit der CFD-Simulation, welche sich gerade im Aufbau befindet (und deshalb kein detaillierter Vergleich in der Arbeit durchgeführt wird), zeigt sich eine Übereinstimmung der Aufheizzeiten mit den durchgeführten Berechnungen. Somit sind die getroffenen Vereinfachungen für die Berechnung der Aufheizzeit zulässig.

Die Definition einer wärmetechnischen Kennzahl, welche die Reaktionsenergie und/oder Schmelzenergie zur Gesamtenergie des aufgeheizten Körpers ins Verhältnis setzt, könnte die schnelle Beurteilung des Einflusses von Reaktionen auf den Aufheizvorgang darstellen. Überschreitet die Kennzahl einen noch zu definierenden Grenzwert muss eine genauere Betrachtung der Reaktion und deren Wirkung auf den Erwärmungsvorgang erfolgen. Die Definition einer neuen Kennzahl und deren Übertragbarkeit auf andere Problemstellungen als den Flash-Reaktor erfordern eine gründlichere Untersuchung.

Eine detaillierte Betrachtung der Vorgänge und Phänomene im Reaktor und am Partikel konnte durchgeführt werden, um kritische Einflussgrößen zu erheben. Aus der erstellten Einflussmatrix ist ersichtlich, dass Brenner- und Reaktordesign die Schlüsselgrößen für die Ausprägung der übergeordneten Vorgänge in der Reaktorkammer darstellen. Der Einfluss dieser beiden Größen liegt um eine Zehnerpotenz über den Verfahrensparametern Temperatur und Luftzahl. Zugleich stellen Sie auch jene Größen dar, die im Betrieb nicht mehr angepasst werden können. Die Übertragbarkeit der Versuche aus der Pilotanlage mit den inhomogenen Strömungsverhältnissen auf eine nächstgrößere Anlage ist sehr komplex da der Einfluss der Schlüsselparameter auf die hervorragende Leistung der Pilotanlage nicht genau isoliert werden kann.

Die Vorgänge und Reaktionen am Einzelpartikel werden durch die Temperatur(verteilung) und die Verweilzeit dominiert. Diese beiden Faktoren werden wiederum primär durch das Brenner- und Reaktordesign bestimmt. Die Fragestellung ob die Entzinkung der Einzelpartikel durch den Stofftransport oder die Kinetik der Reaktion limitiert wird konnte, aufgrund des vollkommenen Fehlens der Stoffdaten für die diffusiven Vorgänge, nicht abschließend beantwortet werden.

Die durchgeführten Versuchskampagnen bestätigen die theoretischen Betrachtungen und liefern wertvolle Informationen zum Gesamtkonzept Einsatzmaterial-Brennerlanze. Die gewonnenen Erkenntnisse aus den Versuchen der Flash-Reaktor Pilotanlage sind ausschließlich für die Beurteilung des Gesamtkonzeptes der Entzinkung und nicht für die Betrachtung einzelner Wärme- und Stofftransportvorgänge geeignet.

Durch eine statistische Versuchsplanung und Auswertung lässt sich eine Optimierung der Versuchsanzahl erzielen, aber selbst mit statistischen Methoden können keine Rückschlüsse von der Änderung der Verfahrensparameter auf einzelne chemisch-physikalischen Vorgänge gezogen werden.

Aufbauend aus den Erkenntnissen dieser Arbeit kann die weiterführende wissenschaftliche Untersuchung der Stofftransportvorgänge erfolgen. Für die genauere Erforschung dieser Fragestellung sind Versuchsanlagen zu konzipieren, welche im Labormaßstab die Untersuchung einzelner Phänomene oder Vorgänge zulassen. Eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erlaubt, aufgrund der bekannten Reaktionskinetik, die Berechnung der Hatta-Zahl und somit eine Aussage in welcher Form die Limitation der Reaktion vorliegt.

Ein numerisches Modell, das alle in der Arbeit aufgelisteten Vorgänge am Einzelpartikel berücksichtigt, wäre ein geeignetes Werkzeug, in welches die ermittelten Stoffdaten einfließen können. Mit dieser Vorgehensweise lassen sich die Limitierungen der Zinkreduktion darstellen und die Erkenntnisse können in die bestehende Simulation sowie in die Konstruktion einer größeren Anlage einfließen.

Die Ausbildung der Strömungsverhältnisse, die Dispersion der Partikel in der Reaktorkammer und die Temperaturverteilung sind wesentlich durch den Brenner beeinflusst. Diese resultieren in einem Zinkgehalt in der Schlacke und dem Carry-Over des Produktstaubes. In der Gesamtheit der Phänomene, welche die Produktqualitäten beeinflussen, hat sich der Brausebrenner als die effektivste bis jetzt verwendete Brennerlanze erwiesen.

Eine Datenbasis von 8 Tonnen durchgesetzten Versuchsmaterialies erlaubt die Berechnung einer durchschnittlichen Zusammensetzung und eines Verteilungsschlüssels von Einsatz- und Produktfraktionen. Dies spart Versuchszeiten und gibt einen klaren Überblick über die Möglichkeiten und die Performance der Pilotanlage. Zusätzlich können detaillierte Berechnungen über die anfallenden Stoffströme einer möglichen Großanlage durchgeführt werden. Aufgrund der Analyseungenauigkeiten und der unterschiedlichen Einsatzmaterialien war eine große Anzahl an Versuchen notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erzielen.

Energetische Betrachtungen einer möglichen Großanlage zeigen, dass eine Luftzahlerhöhung aufgrund des Energiebedarfes anzustreben ist. Eine Luftzahlerhöhung von 0,7 auf 0,8 realisiert eine Brennstoffreduktion von fast 25 %. Durch ein intelligentes Brenner- und Reaktordesign lassen sich Energieeinsparungen realisieren und unterstreichen noch einmal deutlich, wie wichtig eine auf fundierten Untersuchungen basierende Konstruktion dieser Einheiten ist.

7 Ausblick

Die Ziele der nächsten Projektphase sind die Vorarbeiten bzw. die Konstruktion für eine industrielle Pilotanlage mit einer Kapazität von 1 t/h. Diese Anlage bildet die Grundlage für eine weitere Produktionssteigerung bis 14 t/h um den gesamten zinkhaltigen Staubanfall der Hüttenwerke Linz und Donawitz aufzubereiten. Neben einer genauen Betrachtung der wirtschaftlichen und juristischen Rahmenbedingungen sind einige technische Herausforderungen zu lösen. Das Augenmerk liegt auf der Übertragbarkeit der Resultate aus den Versuchen der Pilotanlage und dem neuartigen Brenner- und Eintragungssystem. Bei beiden gibt es keinen Stand der Technik, womit alle weiteren Schritte auf den Grundlagen der durchgeführten Versuche aufgebaut werden müssen. Aufgrund der Abweichung der Verfahrensparameter von der ursprünglichen Konzeption der Anlage und der daraus resultierenden Strömungsverhältnisse ist ein Upscaling sehr komplex. Hier sind insbesondere die Simulation und die Betrachtung der chemisch-physikalischen Vorgänge von essenzieller Bedeutung.

Für die technische Weiterentwicklung der Pilotanlage steht die Optimierung des Gesamtsystems im Vordergrund, zudem gilt es neue Fragestellungen insbesondere zum Staubtransport zu lösen.

Aufgrund der pyrophoren Eigenschaften des Staubes ist ein längerer pneumatischer Transport mit Sauerstoff aus dem warmen Filter bis zur Anlage nicht möglich. Die Förderung mit Stickstoff ist mit der gegebenen Anlagenkonfiguration aufgrund der Abgasproblematik ebenfalls erschwert. Ein Lösungsansatz wäre Erdgas als Fördermedium. Mit dieser Umsetzung könnte auch die Oxidation des metallischen Eisens verzögert werden und die Reaktionsenthalpie für eine Überhitzung des Partikels zur Verfügung stehen. Bei einer verzögerten Oxidation wäre auch eine verbesserte Tiefentzinkung durch Reaktionsvorgänge im Tropfen möglich.

Für die wissenschaftliche Betrachtung der Vorgänge im Reaktor sind Laborversuche zur Bestimmung der notwendigen Stofftransportgrößen sowie die Betrachtung einzelner ausgewählter Vorgänge oder Phänomene anzustreben. Auf Basis dieser Daten kann anschließend in einem geeignetem Programm (z.B. MatLab) ein detailliertes Einzelpartikelmodell erstellt werden, mit dessen Hilfe die Effekte des Stoff- und Wärmetransportes mit der notwendigen Präzision und Sicherheit betrachtet werden können.

Die Versuche und das daraus abzuleitende Einzelpartikelmodell können anschließend für eine weitere Optimierung der bestehenden Simulation genutzt werden um zentrale Fragestellungen abzuklären. Eine Gewichtung der einzelnen Vorgänge, insbesondere für den Stofftransport, wie z.B. der Einfluss eines Wandfilmes oder einer turbulenten Strömung auf die Gesamtentzinkung, würde die Konzeption eines größeren Brenners und der Reaktorgeometrie erheblich erleichtern.

Dadurch kann die Einhaltung der hohen Produktqualität so weit gewährleistet werden, dass die eisenreiche Schlacke zuverlässig und wirtschaftlich auf der Hochofenroute wiedereingesetzt werden kann.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Unterlagen zum RecoDust-Prozess.
- [2] M.A.L. GmbH, 2012, Isometrieansicht der Flash-Reaktor Pilotanlage. With assistance of Hannes Nestelberger.
- [3] Fa. Rath GmbH, Montanuni-Leoben Flash Reaktor Konstruktionszeichnung ZgNr. 30001621-00-0, 2009.
- [4] Bernhard Geier, Optimierung der Flash-Reaktor Pilotanlage, Leoben.
- [5] Franz Edler, Simulation Flash Reaktor vom 28.06.2016 (in Arbeit), K1-Met GmbH.
- [6] voestalpine Stahl GmbH, Analyse der Flash Reaktor Staubmischung 1155-1160-14.
- [7] Labor für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Analyse des Einsatzmaterials Flash Reaktor (2010).
- [8] Verein Deutscher Ingenieure VDI, VDI-Wärmeatlas Auflage (10 2006) und (12) 2013.
- [9] Fehs - Brabender, Analyse der Wärmeleitfähigkeit der FlashReaktor Schlacke.
- [10] Institut für Baustoffforschung Fehs, Bericht Einsatzmöglichkeiten der Flash-Reaktor Schlacke 30.10.2012.
- [11] A. Kasama, A. McLean, W. A. Miller, Z. Morita and M. J. Ward, Surface Tension of Liquid Iron and Iron-Oxygen Alloys.
- [12] Keene, B. J., Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys, International Materials Review (1988), Vol 33 No. 1.
- [13] Ozawa, S., S. Takahashi, H. Fukuyama and M. Watanabe, Temperature dependence of surface tension of molten iron under reducing gas atmosphere, J. Phys.: Conf. Ser. 327 (2011), 012020.
- [14] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Slag Atlas 2nd Edition, Düsseldorf, 1995.
- [15] Ken Mills, The estimation of slag properties Southern African Pyrometallurgy 2011.
- [16] Böckh, P. and Wetzel, T., Wärmeübertragung Grundlagen und Praxis.
- [17] HSC Chemistry 6 V 6.12, Outotec Research.
- [18] Eckehard Specht, Wärme- und Stoffübergang in der Thermoprozesstechnik, Vulkan Verlag GmbH, 2014.

-
- [19] G.M.Faeth, L.-P. Hsiang, P.-K. Wu, Structure and breakup properties of sprays, *Int. J. Multiphase Flow* (1995), Vol. 21, 99–127.
- [20] Pulm P., *Energieeffizienz in Österreich*, 2014.
- [21] Nicolas Delfs, Weiterentwicklung der Flash-Reaktor-Pilotanlage zum Recycling von Stahlwerkstäuben aus integrierten Hüttenwerken, Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2013.
- [22] Nicolas Delfs and Harald Raupenstrauch, 2012, Abschlussbericht zur Versuchskampagne 03. Edited by Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Leoben.
- [23] Michael Panzenböck, *Untersuchungsbericht*, Leoben.
- [24] Bernhard Geier, 2014, Abschlussbericht zur Versuchskampagne K 05. With assistance of Harald Raupenstrauch. Edited by Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik.
- [25] M.A.L. GmbH, *Kühltopf 2013 ZgNr. 01-13*, 2013.
- [26] Michael Panzenböck, 2013, *Untersuchungsbericht Untersuchungen an einem Kühlerteil Kupfer*. With assistance of Caroline Freitag, Helmut Clemens. Edited by Montanuniversität Leoben, Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, leoben.
- [27] Bernhard Geier, 2014, Abschlussbericht zur Versuchskampagne K 06. With assistance of Harald Raupenstrauch, Wolfgang Reiter. Edited by Montanuniversität Leoben, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik.
- [28] Hem Shanker Ray, *Introduction to Melts- Molten Salts, Slags and Glasses*, New-Dehli, 2006.
- [29] LEE, Y.S., KIM, J.R., YI, S.H. and MIN, D.J., Viscous behaviour of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-FeO slag, *International Conference on Molten Slags Fluxes 2004*, 225–230.
- [30] Bernhard Geier, Wolfgang Reiter and Harald Raupenstrauch, 2015, Abschlussbericht zur Versuchskampagne 07 09.05.2014-22.05.2014. Edited by Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Leoben.
- [31] Ruetten J. and A. Siegmund, Different Ways of Using Waelz Oxide Overview and Evaluation, *Lead-Zinc 2010 Symposium; PbZn 2010* (2010), 841–850.
- [32] Gerhard Wasner, unbekannt, *Metallurgische Prozessführung*. Edited by voestalpine (Fit für den Job).
- [33] Wolfgang Reiter, B. Geier and Harald Raupenstrauch, Abschlussbericht zur Versuchskampagne K08 (2015).

- [34] Wolfgang Reiter, Bernhard Geier and Harald Raupenstrauch, in Arbeit, Abschlussbericht zur Versuchskampagne K09, Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, Leoben.
- [35] M.A.L. GmbH, 3-D Konstruktionszeichnung des Staubfeuerungs Brenners.
- [36] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung kontinuierlicher Abstich ZgNr. 10280, 2015.
- [37] Eckhard von Billerbeck, Andreas Ruh und Dae-Soo Kim, Verarbeitung von Filterstäuben aus der Elektrostahlerzeugung im Wälzprozess, VIVIS.de.
- [38] Andreas Schönberg, Verfahrenstechnische Auslegung einer Flash-Reaktor Pilotanlage zum Einschmelzen schwermetallbelasteter Stäube Schwerpunkt Stoff- und Energiebilanz, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.
- [39] Fa. Rath GmbH, 2.6a_Wärmedurchgänge Flash-Reaktor.
- [40] Wilhelm Stastny, 2015, Handskizze Flash-Reaktor Anlage Stufe 2.
- [41] Rütten J. and Crittendon R., ENVIRONMENTAL FRIENDLY RECYCLING OF EAF STEEL MILL DUST GSD'S STATE-OF-THE-ART WÄLZ PROZESS.
- [42] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung Brennerdüsen 0182-12-01, 2012.
- [43] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung Umbau Brennerlanze ZgNr. 4012-01, 2013.
- [44] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung Brennerlanze 2014-Düse 30° ZgNr. 820-14-03, 2014.
- [45] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung Dralllanze ZgNr. 0670-01, 2013.
- [46] M.A.L. GmbH, Konstruktionszeichnung Dralllanze ZgNr. 0670-01, 2014.
- [47] Rudolf Günther, Verbrennung und Feuerungen, Springer Verlag, 1974.

8.1 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Staub und Stoffeigenschaften für die chemisch physikalische Betrachtung [5–7, 9–15]	18
Tabelle 2: Zur Berechnung der Aufheizzeit verwendete Reaktions- und Schmelzenthalpien [17]	22
Tabelle 3: Berechnete Kennzahlen für die eingesetzten Staubpartikel	25
Tabelle 4: Berechnete Aufheizzeiten von eingesetzten Staubpartikeln	26
Tabelle 5: Berechnungsergebnisse der Kennzahlen für die Tropfendeformation bei ausgewählten Verfahrensparametern	31
Tabelle 6: Zuordnung lokaler Vorgänge zu globalen Randbedingungen	38
Tabelle 7: Zusammenstellung der Kerndaten Kampagne 03 [21], [22]	41
Tabelle 8: Zusammensetzung der eingesetzten Stäube der Kampagne 05 sowie Feinstaub	46
Tabelle 9: Gewählte Betriebspunkte der Kampagne 05	47
Tabelle 10: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Kampagne 05	49
Tabelle 11: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Kampagne 06	53
Tabelle 12: Zusammenstellung der Versuchsparameter der Kampagne 07	58
Tabelle 13: Zusammensetzung der Einsatzmaterialien K07	59
Tabelle 14: Angepasstes Versuchsprogramm der Kampagne 07	61
Tabelle 15: Zusammenstellung der Kerndaten K07	61
Tabelle 16 : Staubzusammensetzung K07 unter Einbeziehung des unbestimmten Anteiles	62
Tabelle 17: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für EAF-Staub	64
Tabelle 18: Mischungsverhältnisse der Kampagne 08	66
Tabelle 19: Zusammensetzung der eingesetzten Mischungen der Kampagne 08	67
Tabelle 20: Zusammenstellung der Kerndaten der Kampagne 08	68
Tabelle 21: Mischungsverhältnis der in der Kampagne 09 eingesetzten Staubmischung	72
Tabelle 22: Zusammensetzung der Staubmischung LD der Kampagne 09	73
Tabelle 23: Durchgeführtes Versuchsprogramm der Kampagne 09	77
Tabelle 24: Kerndaten der Kampagne 09	78
Tabelle 25: Zusammenstellung der Versuchsmittelwerte K03-K09	83
Tabelle 26: Zusammenstellung der Einsatz- und Produktgewichte sowie der chargierten Mengen an Hochfenschlacke	86
Tabelle 27: Zusammenstellung der mittleren Einsatz- und Produktzusammensetzung	88
Tabelle 28: Verteilungsschlüssel der Elemente und Verbindungen im Betrieb der Pilotanlage	90
Tabelle 29: Spezifischer Energiebedarf der Pilotanlage und Großanlage bei 1700 °C Betriebstemperatur	94
Tabelle 30: Vergleich der eingesetzten Brennerlanzen	101
Tabelle 31: Faktoren zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit [8]	113
Tabelle 32: Faktoren zur Berechnung der dynamischen Viskosität [8]	113
Tabelle 33: Faktor $F_{i,j}$ für die Gleichungen (3-2) und (3-3)	113

Tabelle 34: Verwendete Schmelzenthalpien für Gleichung (3-27) [17, 38].....	114
Tabelle 35: Parameter für das Polynom vierter Ordnung zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit	115
Tabelle 36: Kampagnenmittelwerte der Analysen des Einsatzmaterials [21, 24, 27, 30, 33]	115
Tabelle 37: Kampagnenmittelwerte der Analysen der Schlacke [21, 24, 27, 30, 33]	116
Tabelle 38: Kampagnenmittelwerte der Analysen des Produktstaubes [21, 24, 27, 30, 33]	116
Tabelle 39: Verwendete Materialmengen in kg [21, 24, 27, 30, 33]	117

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Das Verfahrensprinzip des einstufigen RecoDust-Prozesses [1]	5
Abbildung 2: Konzept des zweistufigen RecoDust-Prozesses [1].....	6
Abbildung 3: Isometrieansicht der Flash-Reaktor Pilotanlage [2]	7
Abbildung 4: Schnitt durch die Anlage mit Hauptabmessungen [3]	8
Abbildung 5: Flash-Reaktor-Kopf [4]	9
Abbildung 6: Staubförderschnecke mit Abwurfbild [1].....	10
Abbildung 7: Simulationsergebnisse des Brausebrenners Bahnlinien (links) und Temperaturverteilung (rechts in [K]) [5].....	14
Abbildung 8: Kerntemperaturverlauf von Partikeln mit 190 µm Durchmesser bei 1700°C und	27
Abbildung 9: Diagramm zur Abschätzung der Tropfenstabilität [19]	31
Abbildung 10: Wirkung und Wechselwirkungen globaler Einflussgrößen	34
Abbildung 11: Einflussmatrix nach Vester für die globalen Einflussfaktoren der Flash-Reaktor Pilotanlage ...	35
Abbildung 12: Zusammenstellungszeichnung des Kühltopfes [25]	43
Abbildung 13: Änderung des Kühlkreislaufes	45
Abbildung 14: Verlauf der wichtigsten Schlackekomponenten der Kampagne 06	54
Abbildung 15: Verlauf der wichtigsten Staubkomponenten der K06 (korrigiert)	55
Abbildung 16: Vergleich einer gebrauchten Innenhülse mit einer neuwertigen	60
Abbildung 17: Ergebnisse der Schlackefraktion der K08	69
Abbildung 18: Ergebnisse der Produktstaubfraktion der K08	70
Abbildung 19: Modifikation des Flash-Reaktor-Kopfes [35].....	73
Abbildung 20: Konstruktionsskizze [36] (links) und Umsetzung (rechts) des kontinuierlichen Abstiches der K09	75
Abbildung 21: Zerstörter Brennerkopf der Kampagne 09	76
Abbildung 22: Stalagmitbildung beim kontinuierlichen Abstich der Kampagne 09	77
Abbildung 23: Skizze einer möglichen Großanlage (Stufe II) für die Berechnung der Wärmeverluste [40]	93
Abbildung 24: Flash Reaktor Kopf [4]	96
Abbildung 25 : Konstruktionszeichnungen der verwendeten Brennerlanzespitzen [42–46]	98

Abbildung 26: Wärmeleitfähigkeit der Schlacke [9] 114
 Abbildung 27: Prinzipskizze und Vereinfachungen für die Berechnung der Wärmeverluste 117

Anhang

Berechnungsfaktoren der dyn. Viskosität, der Wärmeleitfähigkeit der Gasphase und des Faktors $F_{i,j}$ für die Gleichungen ((3-2)und (3-3))

Tabelle 31: Faktoren zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit [8]

	10^3 A	10^3 B	10^6 C	10^9 D	10^{12} E	x_i	M	Y_i
CO ₂	-3,882	0,053	0,07146	-0,07031	0,01809	0,25	44,01	0,22
CO	-0,78	0,103	-0,06759	0,03945	-0,00947	0,31	28,01	0,11
H ₂	0,65	0,767	-0,68705	0,50651	-0,13854	0,02	2,016	0,21
H ₂ O	0,46	0,046	0,05115			0,42	18,02	0,46

Tabelle 32: Faktoren zur Berechnung der dynamischen Viskosität [8]

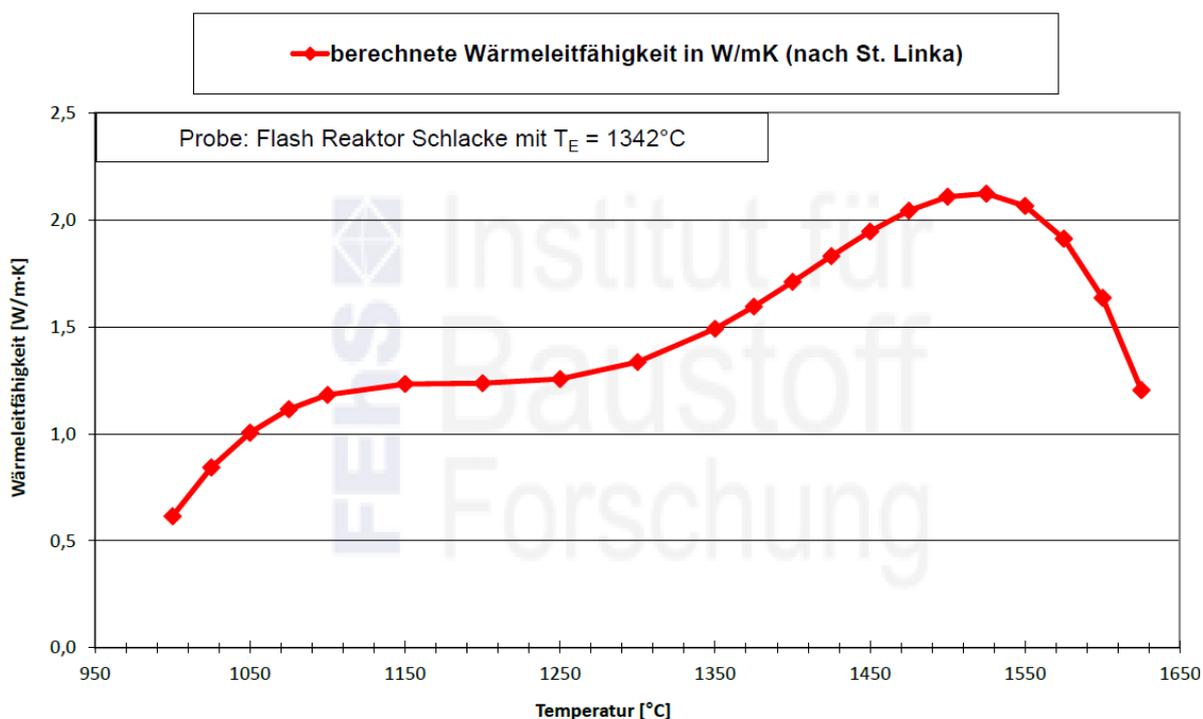
	10^5 A	10^7 B	10^{10} C	10^{12} D	10^{15} E	x_i	M	Y_i
CO ₂	-0,18024	0,65989	-0,37108	0,01586	0,003	0,25	44,01	0,22
CO	0,01384	0,74306	-0,62996	0,03948	-0,01032	0,31	28,01	0,11
H ₂	0,18204	0,27174	-0,13395	0,00585	-0,00104	0,02	2,02	0,21
H ₂ O	-0,10718	0,35248	0,03575			0,42	18,02	0,46

Tabelle 33: Faktor $F_{i,j}$ für die Gleichungen (3-2)und (3-3)

$F_{i,j}$	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
CO	1	0,37086	0,13365	0,32307
CO ₂	11,79458	1	0,39563	1,02248
H ₂	11,53230	1,07338	1	1,34537
H ₂ O	9,26626	0,92211	0,44720	1

Tabelle 34: Verwendete Schmelzenthalpien für Gleichung (3-27) [17, 38]

Spezies		Molmasse	Hs ₁₃₆₀	Hs ₁₃₆₀
	[%]	[g/mol]	[KJ/mol]	[KJ/kg]
Calciumoxid gesamt	CaO	17,45	56,08	78,11
Eisen metallisch	Fe met	22,89	55,85	14,05
Eisen-II-Oxid	FeO	13,35	71,85	23,99
Magnesiumoxid	MgO	4,53	40,30	63,80
Siliziumdioxid	SiO ₂	2,09	60,80	4,97
Zink	ZnO	11,13	81,38	53,61
Summe		71,44	Hs normiert auf 100 %	
				692,8

**Abbildung 26:** Wärmeleitfähigkeit der Schlacke [9]

Die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Schlacke wurde berechnet wobei der Bereich von 0-1000 °C mit 0,35 W/mK und der Bereich >1650 °C mit 0,2 W/mK angenommen wurde. Für den Bereich von 1000 °C – 1650 °C wurde den Messdaten entsprechend ein Polynom vierter Ordnung berechnet und daraus die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Schlacke abgeleitet. Die Parameter für das Polynom sind in **Tabelle 35** aufgelistet.

Tabelle 35: Parameter für das Polynom vierter Ordnung zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

a	b	c	d	e
-2,20133866E-10	1,14084330E-06	-2,2001817361E-03	1,873277995	-5,93338E+02

Daraus ergibt sich für die mittlere Wärmeleitfähigkeit der Schlacke im Bereich von 0-1700 °C ein Wert von 0,77 W/mK, für den Bereich 0-2227 °C ein Wert von 0,64 W/mK.

In **Tabelle 36** bis sind die jeweiligen, für die Berechnung in **Tabelle 27**, verwendeten mittleren Zusammensetzungen von Schlacke, Einsatzmaterial und Staub aufgelistet. In **Tabelle 39** sind die verwendeten Gewichte aufgelistet. Diese sind um den Anteil der Feuchte bzw. der Verluste der Pilotanlage komplettiert worden und können somit von den Chargenprotokollen abweichen.

Tabelle 36: Kampagnenmittelwerte der Analysen des Einsatzmaterials [21, 24, 27, 30, 33]

Spezies		K01- K03	K05	K06	K07	K08 I	K08 II
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	0,17	0,36	0,36	0,19	1,80	1,81
Bleioxid	PbO	0,23	0,03	0,04	0,16	0,13	0,16
Kohlenstoff	C	n.a.	0,81	0,75	n.a.	n.a.	n.a.
Calciumoxid	CaO	11,82	20,85	20,71	17,74	19,27	18,60
Cadmium	Cd	n.a.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
Chlor	Cl	0,22	0,05	0,04	0,18	0,15	0,15
Chrom ges.	Cr ₂ O ₃	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,07
Eisen ges.	Cu	n.a.	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Eisen met.	F	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02
Eisen-III-Oxid	Fe met	12,2	34,10	35,80	18,26	19,70	17,30
Eisen-II-oxid	Fe ₂ O ₃	35,75	8,78	6,61	25,17	20,16	23,79
Fluor	FeO	12,60	14,48	16,05	11,88	11,51	11,33
Kaliumoxid	K ₂ O	0,28	0,07	0,06	0,17	0,20	0,19
Kupfer	MgO	3,27	5,17	5,82	4,06	4,64	4,38
Magnesiumoxid	Na ₂ O	0,21	0,05	0,05	0,13	0,31	0,28
Natriumoxid	P	n.a.	0,06	0,06	n.a.	n.a.	n.a.
Schwefel	S	n.a.	0,03	0,02	0,03	0,05	0,09
Siliziumdioxid	SiO ₂	1,00	2,60	2,24	1,54	3,03	3,30
Zink	ZnO	17,05	7,69	5,75	13,19	10,72	10,73

Tabelle 37: Kampagnenmittelwerte der Analysen der Schlacke [21, 24, 27, 30, 33]

Spezies		K01	K02	K03	K05	K06	K07	K08
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	11,06	14,83	10,03	17,31	18,52	13,12	12,97
Blei	Pb	0,0018	0,0018	0,0030	0,0004	0,0003	0,0012	0,0002
Calciumoxid frei	CaO	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05
Calciumoxid ges.	CaO ges.	11,61	10,94	14,34	22,02	20,79	19,12	19,54
Chrom gesamt	Cr tot.	0,29	0,73	0,38	0,78	0,92	0,57	0,85
Eisen gesamt	Fe tot.	47,00	46,58	46,53	37,61	36,76	41,05	38,43
Eisen metallisch	Fe met.	0,16	0,10	0,08	0,07	0,08	0,08	0,07
Eisen-III-Oxid	Fe ₂ O ₃	24,74	21,04	20,63	10,75	9,66	16,60	14,48
Eisen-II-oxid	FeO	38,00	41,34	41,03	38,00	38,50	38,06	36,33
Kaliumoxid	K ₂ O	0,05	0,05	0,11	0,04	0,03	0,04	0,04
Magnesiumoxid	MgO	1,91	2,54	3,20	4,31	4,02	3,52	3,88
Natriumoxid	Na ₂ O	0,10	0,09	0,12	0,03	0,07	0,06	0,06
Phosphor gesamt	P tot.	0,16	n.a.	0,15	0,17	0,28	0,20	0,21
Schwefel gesamt	S ges.	n.a.	n.a.	n.a.	0,01	0,01	0,02	0,03
Siliziumdioxid	SiO ₂	4,28	3,75	4,63	4,51	3,41	4,57	5,39
Zink	Zn	1,08	0,71	0,89	0,10	0,06	0,38	0,18
Chlor	Cl	0,001	0,284	0,029	0,001	0,007	0,003	0,002
Fluor	F	0,070	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002

Tabelle 38: Kampagnenmittelwerte der Analysen des Produktstaubes [21, 24, 27, 30, 33]

Spezies		K01	K02	K03	K05	K06	K07	K08
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	0,04	0,11	0,09	0,16	0,16	0,45	0,08
Bleioxid	PbO	0,54	1,17	1,06	0,31	0,57	1,08	1,19
Calciumoxid	CaO ges.	1,58	1,21	0,81	2,56	3,01	1,14	0,93
Chrom ges.	Cr. tot.	0,10	0,78	0,08	0,25	0,48	0,09	0,13
Eisen ges.	Fe tot.	4,35	3,75	3,21	12,45	11,53	5,12	3,28
Eisen met.	Fe met.	0,20	0,36	0,15	0,37	0,51	0,25	0,33
Eisen-III-Oxid	Fe ₂ O ₃	5,84	4,44	4,91	17,13	15,94	6,76	4,29
Eisen-II-oxid	FeO	0,08	0,35	0,13	0,75	0,25	0,21	0,18
Kaliumoxid	K ₂ O	0,58	0,94	1,19	0,79	0,98	0,97	1,24
Magnesiumoxid	MgO	0,3	0,20	0,15	0,57	1,05	0,37	0,29
Natriumoxid	Na ₂ O	0,45	0,65	0,42	0,37	0,59	0,90	0,72
Kupfer	Cu	0,01	n.a.	n.a.	0,03	0,78	0,02	0,04
Schwefel	S	0,36	n.a.	n.a.	n.a.	0,46	0,17	0,30
Siliziumdioxid	SiO ₂	1,02	0,60	0,64	1,48	1,97	1,62	1,20
Zink	ZnO	79,25	82,69	88,71	80,25	69,46	85,25	87,87
Chlor	Cl	0,72	1,47	1,28	0,59	0,80	1,34	1,29
Fluor	F	0,03	0,08	0,07	0,12	0,19	0,10	0,17

Tabelle 39: Verwendete Materialmengen in kg [21, 24, 27, 30, 33]

Material	K01	K02	K03	K05	K06	K07	K08
Schlacke	157,0	218,0	996,5	771,5	1792,5	461,5	1288,0
Staub	29,6	103,7	227,2	71,3	143,0	63,8	162,4
Einsatz	200,0	328,0	1207,5	648,0	1577,9	521,9	1524,0

Berechnungsvorgang für die Wärmeverluste in Kapitel 5.2.3

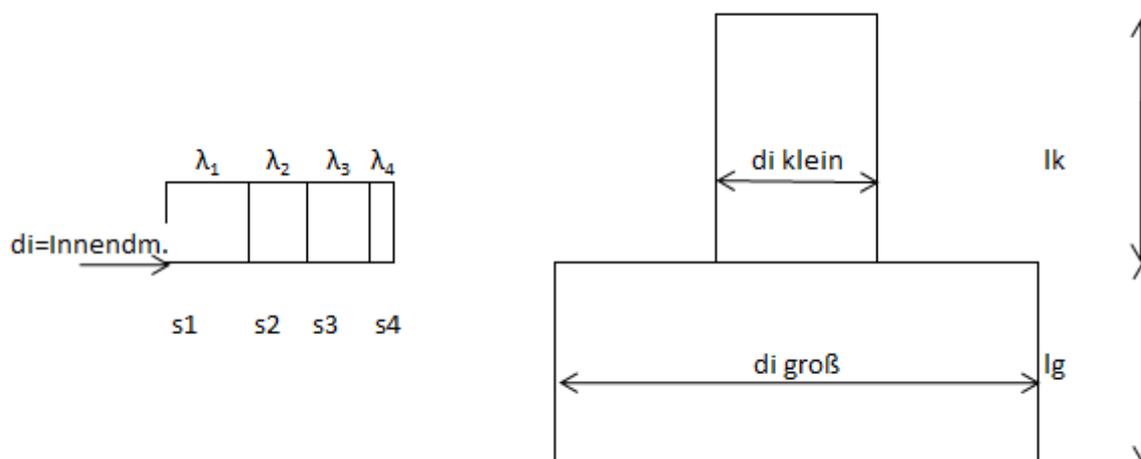


Abbildung 27: Prinzipskizze und Vereinfachungen für die Berechnung der Wärmeverluste

Zusätzliche Informationen

Abmaße der Zylinder

Kleiner Zylinder

di klein= **3500** [mm]
 lk= **7500** [mm]

Großer Zylinder

di groß= **6378** [mm]
 lg= **6400** [mm]

Innendurchmesser
 Höhe

Isolierungsstärke

	s [mm]	λ [W/mK]
Schicht 1	150	2,9
Schicht 2	115	0,829
Schicht 3	65	0,288
Stahlmantel	10	30

Wärmeübergang innen α_i	100000	[W/m ² K]	Annahme
Wärmeübergang außen α_a	30	[W/m ² K]	Annahme zw. 30 - 50
Emmissionskoeffizient ϵ	0,75		Annahme

Anmerkung Annahmen: Die Wärmeübergänge sind analog zur bestehenden Berechnung der Fa. Rath GmbH angenommen.

Berechnung kleiner Zylinder:

	s [m]	λ [W/mK]	r1 [m]	r2 [m]	$1/\lambda \cdot \ln(r2/r1)$
Schicht 1	0,15	2,9	1,75	2,1	0,0628695
Schicht 2	0,115	0,829	2,1	2,25	0,08322421
Schicht 3	0,065	0,288	2,25	2,47	0,32391644
Stahlmantel	0,01	30	2,47	2,48	0,00013468

Wärmeübergang innen	100000	$1/\alpha \cdot r =$	5,7143E-06
Wärmeübergang außen	30	$1/\alpha \cdot r =$	0,01344086

$k = 1/\text{summe}$ 2,1

$Q = 2 \cdot \pi \cdot dt \cdot l \cdot k \cdot \epsilon$ 121319,9 [W]

$Q =$ 121,3 [KW]

$Q \text{ pro m}^2$ 1,47113567 [KW/m²]

Berechnung größer Zylinder

	s [m]	λ [W/mK]	r1 [m]	r2 [m]	$1/\lambda \cdot \ln(r2/r1)$
Schicht 1	0,15	2,9	3,189	3,539	0,03590925
Schicht 2	0,115	0,829	3,539	3,689	0,05007384
Schicht 3	0,065	0,288	3,689	3,909	0,20113253
Stahlmantel	0,01	30	3,909	3,919	8,5164E-05

Wärmeübergang innen	100000	$1/\alpha \cdot r =$	3,1358E-06
Wärmeübergang außen	30	$1/\alpha \cdot r =$	0,00850557

$k = 1/\text{summe}$ 3,4

$Q = 2 \cdot \pi \cdot dt \cdot l \cdot k \cdot \epsilon$ 169302,7 [W]

$Q =$ 169,3 [KW]

$Q \text{ pro m}^2$ 0,66011496 [KW/m²]

Berechnung Boden

	s [m]	λ [W/mK]	L/λ
Schicht 1	0,15	2,9	0,05
Schicht 2	0,115	0,829	0,14
Schicht 3	0,065	0,288	0,23
Stahlmantel	0,01	30	0,00

		$1/\alpha$	
Wärmeübergang innen	100000	0,00001	
Wärmeübergang außen	30	0,03333333	

$k = 1/\text{summe}$ 2,22

Fläche Boden 41,6 [m²]

$Q = k \cdot A \cdot dt$ 115057,9

$Q \text{ Boden} =$ 115,1 [KW]

Summe der Verluste Mantel

Kleiner Zylinder	121	[KW]
Großer Zylinder	169	[KW]
Boden	115	[KW]
Summe Verluste	406	[KW]