Martin Schiemann (Autor)

Pyrohydrolyse eisenchloridhaltiger Lösungen in Sprühröstreaktoren

https://cuvillier.de/de/shop/publications/93

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1. Einleitung

Vornehmlich in der Stahlproduktion entstehen eisenchloridhaltige Lösungen als Abfallprodukt. Beizsäure (verdünnte Salzsäure, HCl) wird genutzt, um heiße Stahloberflächen von Zunder und anderen Ablagerungen zu reinigen. Die für den Prozess benötigte Salzsäure wird dabei verbraucht, während sich das hochgiftige Eisenchlorid in der Lösung anreichert. Die verbrauchte Beizlösung kann mittels thermischer Regenerationsprozesse wieder in Salzsäure umgewandelt und in den Prozesskreislauf zurückgeführt werden. Als Nebenprodukt entsteht dabei Eisenoxid (Hämatit). Wenn dieses strengen Qualitätsanforderungen entspricht, kann es kommerziell genutzt werden. Somit wird die Kostenbilanz des Regenerationsprozesses weiter verbessert.

Sprühröstreaktoren stellen eine Technologie zur Rückgewinnung von Beizlösungen dar. Der Reaktor selbst ist Teil einer Prozesseinheit aus mehreren Komponenten. Abbildung 1.1 skizziert den Weg der Salzsäure im Prozesskreislauf. Die verbrauchte Lösung wird durch einen Wärmetauscher in den Sprühröstreaktor geführt, wo sie durch Düsen zerstäubt in eine heiße Reaktionsumgebung eingebracht wird. Unter dem Einfluss von Temperatur, Wasserdampf und Sauerstoff spaltet sich das Eisenchlorid in Salzsäure und Eisenoxid auf. Letzteres wird als pulverförmiger Feststoff am unteren Reaktorende aus dem Kreislauf entfernt. Die erzeugte Salzsäure entweicht durch den oberen Reaktorausgang und wird wieder in den Beizprozess zurückgeführt. Dazu wird sie im Absorber durch Wasserabsorption zu ca. 20 mol-% aufkonzentriert. Der Prozess zeichnet sich durch eine hohe Effektivität aus. In der Regel werden mehr als 99 % der Salzsäure zurückgewonnen.

Weltweit waren im Jahr 2003 Anlagen mit einer Kapazität zur Regenerierung von 1 Mio. l/h Beizsäure installiert. Durch den wachsenden Anteil vor allem der asiatischen Märkte ist von einer weiteren Steigerung der installierten Anlagenleistung auszugehen. Bei einem Energieverbrauch von ca. $3MJ/l_n$ flüssiger Salzsäure wird deutlich, dass ein effektiver Prozess mit gut verwertbaren Nebenprodukten in Form von Eisenoxidpartikeln von steigendem Interesse ist.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

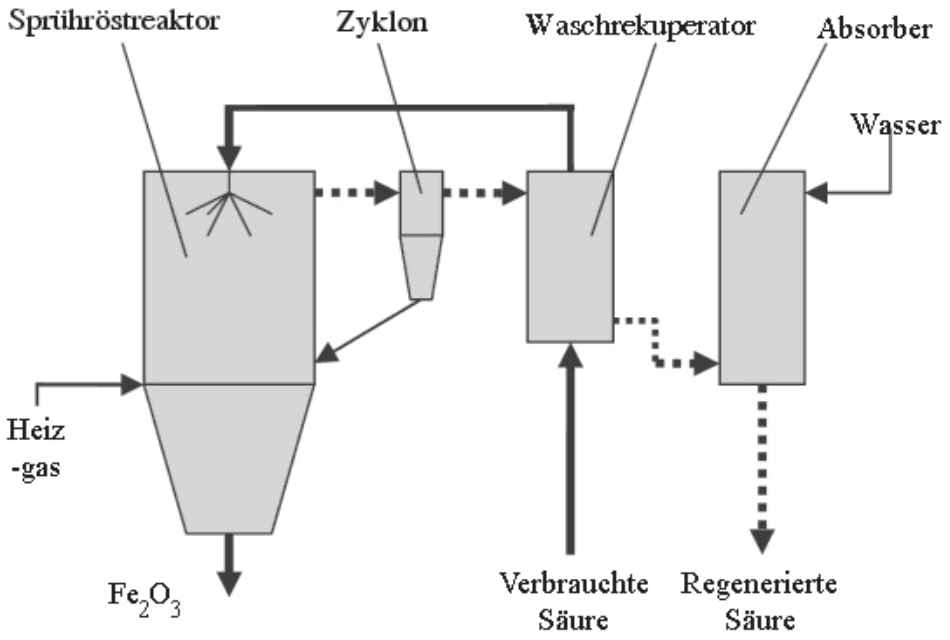

Abbildung 1.1.: Prozessschaubild einer Sprührösteinheit nach Ruthner [60].

1.1. Inhalt der vorliegenden Arbeit

Das gewünschte Endprodukt Hämatit bildet sich nur unter exakt gesteuerten Bedingungen in ausreichender Qualität, um es in industriellen Prozessen weiter zu verarbeiten. Eine genaue Kenntnis der zu wählenden Betriebsparameter für den Röstprozess ist daher unabdingbar.

Die vorliegende Arbeit untersucht die Partikelbildung sowohl auf experimenteller als auch numerischer Basis. Derzeit wird das Anlagendesign von Sprühröstreaktoren meist von Erfahrungswerten gesteuert. Dabei sind nur wenige Detailinformationen über die Partikelbahnen, zeitliche Abläufe der Reaktionsschritte und für den Prozess spezifische Zonen in Industrieanlagen bekannt. Die Größe der Anlagen, die aggressive Atmosphäre und die komplexen Strömungsverhältnisse erschweren oder verhindern eine experimentelle Erfassung. Daher ist die numerische Simulation dieser Anlagen von besonderer Bedeutung, um die Auslegung weiter zu optimieren.

Um den Partikelbildungsprozess unter definierten Bedingungen zu studieren, wurde ein Laborreaktor entworfen und aufgebaut, der typische Randbedingungen für die Sprüh-

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

röstung eisenchloridhaltiger Lösungen erzeugen kann. Darin wurden unter Variation der Gasphasenzusammensetzung Proben abgerösteter Partikel erstellt. Diese wurden bezüglich der Parameter spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung mittels Physisorptionsmessungen untersucht. Ebenfalls wurden Partikel im Rasterelektronenmikroskop elektrographisch abgebildet. In einem Röntgendiffraktometer wurde die Mineralphasenzusammensetzung bestimmt. Ausgehend von den Messergebnissen und verfügbaren Daten aus der Literatur wurde ein Modell zum Einsatz in *CFD*[1]-Simulationen entwickelt. Es beschreibt den Prozess der Partikelbildung vereinfacht, bildet aber wesentliche Merkmale ab. Anhand von Simulationen des Laborreaktors konnte die Gültigkeit des Modells bestätigt werden. Dieses Modell wurde genutzt, um die Auswirkung von Konfigurationsänderungen in industriellen Sprühröstreaktoren zu bestimmen.

[1] *C*omputational *F*luid *D*ynamics

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2. Überblick - Stand der Technik

Der Prozess der Pyrohydrolyse ist vor allem in der metallverarbeitenden Industrie beheimatet [68]. Er wird dort zur Regenerierung von Beizlösungen genutzt. Das Beizen von Stahloberflächen ist grundsätzlich notwendig, da diese während der Herstellung hohen Temperaturen (800-900 $°C$) und Luftsauerstoff ausgesetzt sind. Dadurch wird die Bildung von Eisenoxidschichten auf der Oberfläche forciert. Auf dem reinen Stahl bildet sich zuunterst eine Schicht FeO (Wüstit), auf der sich eine weitere Schicht Fe_3O_4 (Magnetit) und abschließend Fe_2O_3 (Hämatit) anlagern [47, 49]. Diese Oxidschichten erschweren die weitere Verarbeitung vor allem dort, wo eine reine Stahloberfläche, z.B. zur Vergütung oder Beschichtung, benötigt wird [22].

Seit ungefähr 60 Jahren wird ein Großteil des produzierten Stahls mit Salzsäure (HCl) gebeizt [68, 78]. Diese hat die vorher häufig verwendete Schwefelsäure verdrängt, da der Beizprozess mit HCl mehrere Vorteile besitzt:

- Bessere Penetration der Oxidschicht (Schwefelsäure löst hauptsächlich reines Eisen und unterwandert die verzunderte Oberfläche [68]).
- Ökonomischere Regenerierung der verbrauchten Säure [73].
- Geringere Abstumpfung (d.h. Verlust der Beizfähigkeit) der Säure durch gelöstes Eisenoxid [35].
- Um eine Größenordnung schnellere Beizgeschwindigkeit [49].

Trifft die azide Lösung auf die Zunderschicht der Stahloberfläche, werden die drei vorab erwähnten Eisenoxide durch die Salzsäure chemisch gelöst und umgewandelt, wobei der Prozess durch die folgenden drei Reaktionen beschrieben werden kann [80]:

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$Fe_2O_3 + Fe + 6HCl \rightarrow 3FeCl_2 + 3H_2O \quad (2.1)$$

$$Fe_3O_4 + Fe + 8HCl \rightarrow 4FeCl_2 + 4H_2O \quad (2.2)$$

$$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl2 + H_2O \quad (2.3)$$

Die Gleichungen 2.1-2.3 deuten an, dass die Konzentration der Salzsäure in der Beizlösung abnimmt, während eine Anreicherung mit Eisen(-di-)chlorid ($FeCl_2$) stattfindet. Nach Kladnig beträgt die anfängliche HCl-Konzentration 180-200 g/l (18 $Gew.\%$) [47]. Diese nimmt mit fortschreitender Prozessdauer um bis zu 85 % ab. Dies kann zu einem Gehalt von bis zu 150-250 g/l Metall in der Lösung führen [58]. Dadurch wird ein Regenerationsprozess notwendig, der einerseits das an Eisen gebundene Chlor wieder als Salzsäure dem Beizvorgang zuführt, andererseits ökonomisch und ökologisch verträglich das Eisen aus der verbrauchten Flüssigkeit entfernt.

Die Regeneration von Salzsäure kann auf verschiedenen Wegen technisch realisiert werden [47, 49, 67, 73]. Die beiden prominentesten darunter sind der Sprühröstprozess (auch Ruthner-Prozess) und die Trocknung in Wirbelschichten (Lurgi-Prozess). Ein Vergleich beider Systeme wurde von Steinbach und Bärhold durchgeführt [92]. Unter bestimmten Bedingungen ist der Sprühröstprozess der Wirbelschicht vorzuziehen. Im Sprühröstreaktor ist die abgeschiedene Salzsäure leichter von ebenfalls durch den Gasauslass des Ofens ausgetragenen Feststoffrückständen zu reinigen, die Partikelgröße fällt generell geringer aus und die Qualität des produzierten Hämatits prädestiniert es zur Weiterverarbeitung in der Ferritindustrie. Im folgenden Unterkapitel wird der Sprühröstprozess allgemein und modellhaft erklärt, während die für diese Arbeit notwendigen Details in Kapitel 3 diskutiert werden.

2.1. Sprühröstung zur Regeneration von Beizsäure

Die industriell genutzten Sprühröstreaktoren ähneln grundsätzlich dem in Abbildung 2.1 gezeigten Modell. Die typische Form wird durch einen vertikalen Zylinder beschrieben, der an den Enden konisch zuläuft. In der Regel befinden sich am unteren Ende der senkrechten Zylinderwände zwischen einem und vier tangential angebrachten Brennern, die für die Erzeugung einer um die Vertikalachse rotierenden Heißgasatmosphäre benötigt werden.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

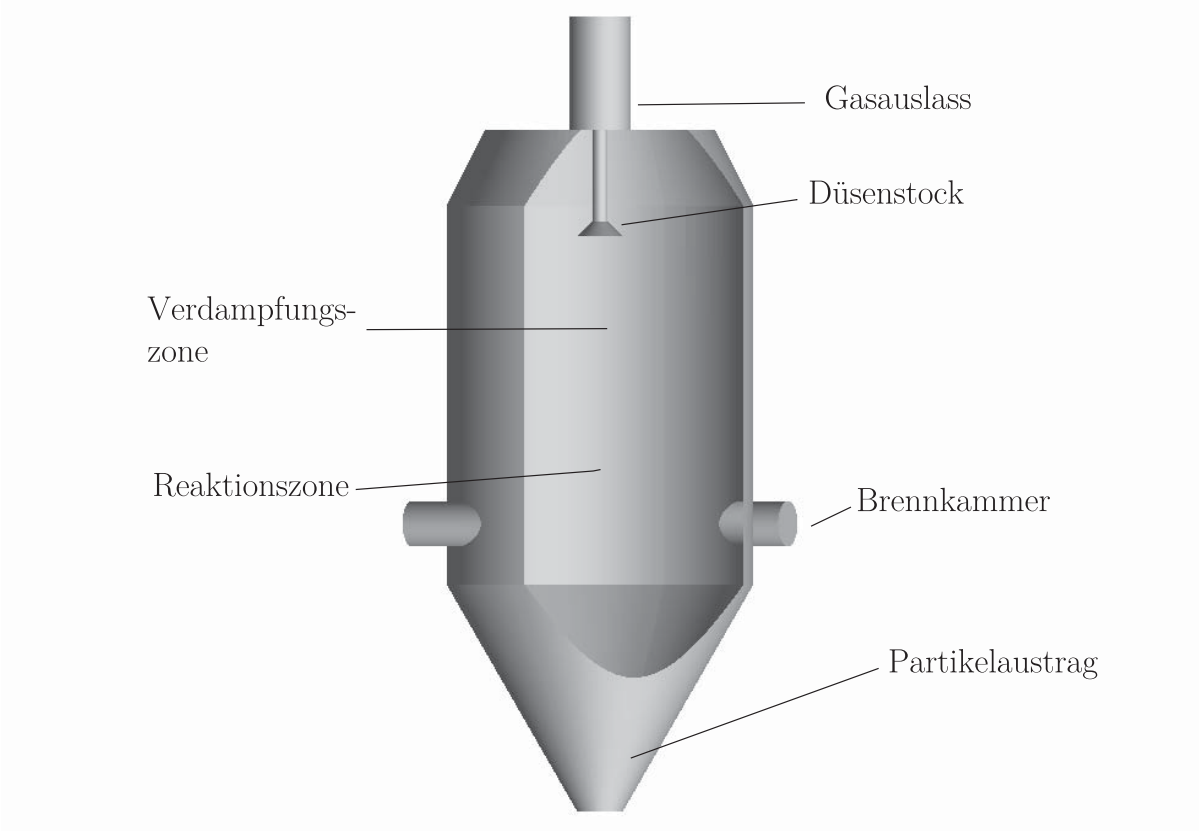

Abbildung 2.1.: Schnittzeichnung eines Sprühröstreaktors.

Die Brenner werden üblicherweise überstöchiometrisch betrieben, um Sauerstoff im Reaktionsraum zur Verfügung zu stellen, wobei als Brennstoff sowohl Erdgas, Schwachgas als auch leichte Heizöle verwendet werden [92]. Im oberen Bereich des Reaktors befinden sich je nach Reaktorgröße bis zu vier Düsenstöcke. Durch diese wird die Eisenchloridlösung mit einem Druck von ca. 5 bar in den Reaktor eingedüst. Die Tropfen durchlaufen dann zuerst einen Trocknungsprozess, bevor sie im unteren Bereich des Reaktors chemisch mit den Komponenten des Heißgases reagieren. Die dabei freigesetzten Gase, z.B. die regenerierte Salzsäure, entweichen dabei zusammen mit den Brennerabgasen aus dem oberen Ofenauslass, wogegen die festen Partikel am unteren Ende des Reaktors abtransportiert werden. Das Gas, das den Reaktor am oberen Ende verlässt, wird durch eine Kolonne von Bauteilen zur Heißgasreinigung geleitet, bevor die Salzsäure abgetrennt und wieder dem Beizvorgang zugeführt werden kann.

Nach der Verdampfung des gesamten Wassers durchläuft das zurückbleibende Eisenchlorid chemische Reaktionen, die global zu der Reaktionsgleichung

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$4FeCl_2 + 4H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8HCl - 55,0\,kJ/\,\mathrm{mol} \tag{2.4}$$

führen [65]. Es handelt sich also um eine exotherme Reaktion, deren freigesetzte Enthalpie allein aber nicht reicht, um den Prozess innerhalb des Reaktors kontinuierlich fortlaufen zu lassen. Der Energiebedarf, der mittels Zufuhr durch die Brenner gedeckt werden muss, beträgt abhängig von Anlagengröße und Konzentration der Ausgangslösung ca. $3,14 * 10^9 J/m^3_{n,HCl}$ [40]. Aufgrund des hohen Energiebedarfs besteht die Motivation, nicht nur die regenerierte Säure zur Fortführung des Beizprozesses zu nutzen, sondern auch das entstehende Eisenoxid zu vermarkten, wodurch sich Ansprüche an die Qualität des Produkts ergeben.

2.1.1. Kommerzielle Nutzung der Sprühröstprodukte

Mögliche Absatzmärkte für Eisenoxid sind vielfältig vorhanden:

- Herstellung von Farbpigmenten [48]
- Ferritindustrie [24, 100]
- technische Keramik [101]
- Magnetspeichermedien [93]
- Katalysatormaterialien
- Beton-, Zement- und Feuerfestmaterialien
- medizinische oder biochemische Anwendungen [83, 93]

Die genannten Autoren geben auch Qualitätskriterien für das jeweils eingesetzte Eisenoxid an. Unabhängig von der Anwendung des extrahierten Materials wird ein niedriger Chlorgehalt (< 1 %) gefordert. Weiterhin ist für viele Anwendungen eine hohe spezifische Oberfläche von Bedeutung.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.