

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18486N

Thema

Neuartiger Ultraschall-Reaktor zur Wertmetallrückgewinnung aus Reststoffen der stahl- und metallverarbeitenden Industrie

Berichtszeitraum

01.02.2016 - 31.07.2018

Forschungsvereinigung

VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH

Forschungseinrichtung(en)

1. VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH
2. TU Clausthal, Institut für Technische Mechanik/Strömungsmechanik

Düsseldorf, 29.01.2019

R. Wolters, G. Brenner

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

1. Zusammenfassung

Ziel des AiF-Forschungsvorhabens „Ultraschall-Reaktor“ war die Entwicklung eines betriebstauglichen Ultraschall-Laugungsreaktor zur Wertmetallrückgewinnung aus Reststoffen der stahl- und metallverarbeitenden Industrie.

Der weltweite Verbrauch und die zunehmende Knappheit von Rohstoffen erfordern eine Schonung von Ressourcen sowie eine effiziente Nutzung der Rohstoffe, d.h. die Schließung von Stoffkreisläufen durch Rückgewinnung metallischer Rohstoffe. Beispielsweise werden in der Hartmetallindustrie strategisch wichtige Rohstoffe wie Titan, Kobalt, Wolfram, Nickel eingesetzt, deren Rückgewinnung aus Produktionsrückständen oder Schrott wirtschaftlich sinnvoll ist. Weiterhin fallen z.B. bei der Verhüttung von Stahl u.a. zinkhaltige Stäube oder Schlämme an, deren Aufbereitung zur Vermeidung einer Deponierung anzustreben ist. Bei hydrometallurgischen Rückgewinnungsverfahren werden in einem Reaktor durch Einsatz eines Lösemittels Metalle aufgelöst. Für eine effiziente und wirtschaftliche Aufbereitung und Rückgewinnung von Wertstoffen durch chemische Laugung besteht Bedarf an effizienter Reaktortechnik. Ziel der neuen Reaktorentwicklung ist eine durch Ultraschall beschleunigte chemische Laugung. Für die wirtschaftliche Nutzung der chemischen Laugung sind minimale Verweilzeiten im Reaktor notwendig, die mittels Reaktionsverbesserung basierend auf einer Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit durch den Einsatz der Ultraschalltechnik erreicht werden.

In dem Projekt kooperierten hierzu das VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI, Forschungsstelle 1) - als Koordinator – und die TU Clausthal (Forschungsstelle 2) und miteinander.

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde das Verfahrensprinzip an der Forschungsstelle 1 in Labor- und Technikumsversuchen experimentell erprobt und an der Forschungsstelle 2 modelltechnische Berechnungen durchgeführt. Nach Konzeptionierung und Aufbau der Ultraschall-Labor-Reaktor-Technologie (Säurevolumen zwischen ca. 2 und 6 L) wurden in einem ersten Schritt labortechnische Versuche zur Auflösung der Reststoffe aus der stahl- und metallverarbeitenden Industrie durchgeführt. Für das ultraschall-gestützte Reaktorkonzept, das auf einer chemischen Auflösungsreaktion unter Einwirkung von Ultraschall basiert, wurde ein strömungs- und reaktionstechnisches Modell entwickelt. Versuche in einer am BFI speziell hierfür aufgebauten Ultraschall-Technikumsreaktoranlage (ca. 200 L Säurevolumen) dienten zur Überprüfung der Funktionsnachweis des Verfahrens und des Modells. Anschließend erfolgten das modelltechnische Scale-up und die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für betriebliche Anwendungen. Die Untersuchungen wurden exemplarisch für karbidhaltige TiC- und WC-Hartmetallschrotte (Probenstücke, Späne-Schüttungen) durchgeführt. Möglichkeiten und Grenzen des Laugungsverfahrens wurden betrachtet und der Nutzen durch den Einsatz kommerziell verfügbarer Ultraschallquellen dargestellt.

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Labor- und Technikums-Untersuchungen an Forschungsstelle 1 (BFI)

- Die Auflösungsrate der exemplarisch verwendeten Reststoff-Probematerialien in HCl-Säurelösungen ist generell von den Prozessparametern Temperatur, Säurezusammensetzung (Konzentrationen an freie Säure, Metallsalze, FeIII/FeII-Verhältnis) und Stoffaustausch an der Oberfläche (Säurehomogenisierung) sowie der Zusammensetzung und dem Gefüge des Reststoffmaterials abhängig.
- Die Untersuchungen in der Ultraschall-Laborreaktortechnik ergaben folgende Ergebnisse:

- Durch den Einsatz von Ultraschall konnten der Reaktionsverlauf bzw. die Material-Abtragsrate der Wertstoff-Probekörper beschleunigt werden. Haupteinflussparameter sind hierbei die in die Säurelösung eingebrachte Schalleistung, variierbar über den Durchmesser der Schall-Sonotrode, die Eintauchtiefe, die Schallamplitude und Schallfrequenz (hier fix bei ca. 20 kHz- Generator) sowie der Abstand zwischen der Sonotrodenfläche und Probenmaterial (optimaler Schalldruckbereich),
- Bei Verwendung frischer HCl-Säure (zu Versuchsstart ohne gelöste Fe-Salze) konnte hinsichtlich der C-Spezial-Ferrotitanit®-Probekörper mit Ultraschalleintrag eine Steigerung der Abtragsrate (in g/h) um einen Faktor von ca. 23 erzielt werden. Bei einer Reduzierung des Abstands zwischen Sonotroden- und Probekörper-Oberfläche von ca. 40 mm auf ca. 20 mm ergab sich eine ca. 2,7-fach höhere Abtragsrate. Die Materialart der Probekörperauflage (Kunststoff, schallweich oder Glas/Keramik, schallhart) zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Abtragsrate,
- Durch die Verwendung einer HCl-Säurelösung zu Versuchsbeginn, in der bereits eine gewisse Konzentration gelöste Fe-Metallsalze vorliegt (z.B. aus HCl-Beizanlagenbetrieb), konnte der Reaktionsverlauf, vor allem in der Anfangsphase, stark beschleunigt werden (bei C-Spezial-Probematerial wurde die Abtragsrate von ca. 4,5 g/h ca. 65 % früher erreicht). Bei Untersuchungen mit WC-Probekörpern (Wolfram-Cobalt-Karbidwerkstoff) ergab sich ein Steigerungsfaktor bzgl. der Abtragsrate von durchschnittlich ca. 25-fach. Die Untersuchungen mit Hartmetall-Späneschüttungen zeigten keine signifikante Verbesserung der Auflösungsrate.
- Untersuchungen im Ultraschall-Technikums-Reaktoranlage ergaben folgende Ergebnisse:
 - Es konnte erfolgreich demonstriert werden, dass in dem innovativen Verfahren mittels Ultraschalleintrag eine Beschleunigung der Auflösung von stückigen TiC-Reststoffen je nach Material bis zu einem Faktor von ca. 10 (durchschnittlich 3,6) in der HCl-Säurelösung möglich ist,
 - Bei der Auflösung von WC-Reststoffen in Form von Späneschüttungen war der Beschleunigungseffekt (Faktor ca. 2,2) durch Ultraschalleintrag gering,
 - Bezüglich der Auflösung von stückigen WC-Reststoffen waren die Effekte der ultraschallunterstützten Auflösung im Vergleich zu den Laborversuchen gering,
 - Durch eine Erweiterung der Ultraschall-Erzeugungseinheiten und Optimierung der Sonotroden-Anordnung im Reaktor sollte eine weitere Steigerung der Beschleunigung für die Umsetzung einer betrieblich einsetzbaren Reaktortechnik erzielt werden können.

Modelltechnische Untersuchungen der Forschungsstelle 2 (TU Clausthal):

- Zur modelltechnischen Untersuchung des Ultraschall-Reaktors wurden numerische Modelle erprobt und entwickelt. Die wichtigsten implementierten Modelle beschreiben die Dämpfung des Schallfeldes durch die Kavitation und somit die räumliche Entwicklung der Kavitationsintensität.
- Das lineare Dämpfungsmodell ist ein etabliertes Verfahren und wenig anspruchsvoll bzgl. der Rechenleistung. Die Berechnungen für den Laborreaktor zeigen lokale ausgeprägte Schalldruckmaxima fernab der Sonotrode. Die vorhergesagten Trends konnten jedoch nicht durch Experimente bestätigt werden. Die berechneten Schalldruckamplituden liegen im Bereich von mehreren MPa. Laut Literatur sind die realen Amplituden um etwa eine Größenordnung geringer.

- Das nicht-lineare Dämpfungsmodell liefert mit der Literatur konforme Schalldrücke: im Bereich von 100-700 kPa. Die Schallfeldausbreitung entspricht den Beobachtungen in Experimenten: die Amplitude nimmt exponentiell mit dem größeren Abstand zur Sonotrode ab. Ausgeprägte lokale Schalldruckmaxima fernab der Sonotrode sind nicht vorhanden.
- Die akustische Eigenschaft der Schrottmetaufgabe (schallweich oder schallhart) wurde als Randbedingung in der Modellierung miteinbezogen. Bei den Rechnungen mit dem linearen Modell beeinflusste die Wahl der Randbedingung die Position der lokalen Maxima der Schalldruckamplitude. Im Falle der nicht-linearen Dämpfung befanden sich die Unterschiede in normierten Schalldrücken im einstelligen Prozentbereich.
- Die Schallfeldbeeinflussung durch die Metallspäne ist vernachlässigbar. Die Späne mit Längen von 6-10 mm zeigen lokale Beeinträchtigungen des Schallfeldes, haben jedoch keinen Einfluss auf die Lage der Schalldruckmaxima.
- Der Einflussbereich einer einzelnen Sonotrode in einem großen Reaktor mit mehreren Sonotroden ist auf das ungefähr 1,5-fache des Sonotrodendurchmessers begrenzt. Beim Technikumsreaktor gibt es keine gegenseitige Beeinflussung der Schallfelder, welche von unterschiedlichen Sonotroden erzeugt sind.
- Die Temperatur und die Säurezusammensetzung haben einen Einfluss auf die Dichte und die Schallgeschwindigkeit der Säure. Die Auswirkung dieser Parameter auf die Kavitationsintensität liegt im Bereich von 1-3%.
- Durch die Fokussierung der Sonotroden lassen sich höhere Kavitationsintensitäten erreichen. Anordnungen mit einer und mit zwei angewinkelten Sonotroden wurden verglichen. In einem Ultraschall-Reaktor mit Schrottschüttung ist die über die Schrottoberfläche integrierte Schalldruckamplitude für den Zwei-Sonotroden-Aufbau um ca. 20% höher als für eine Sonotrode. Die Variation der Neigung der beiden Sonotroden sich gegenüber ergibt einen geringen Einfluss auf die Schalldruckamplitude (etwa 2% Unterschied).
- Die Strömungskonvektion kann mit einem Rührer, platziert im unteren Reaktorbereich, erzwungen werden. Die Berechnungen der Strömung ergaben, dass eine ausreichende Konvektion bei einer Drehzahl von 40 U/min erreicht wird. Die Optimierungen in der Geometrie des Schrottaufnahmetellers verbesserten die Strömung im Bereich der Schrottschüttung.

Auf Basis der Ergebnisse aus den Technikumsuntersuchungen und computergestützten Modellierungen wurden Konzepte für die Realisierung eines betrieblichen Ultraschall-Reaktors zur Wertstoffrückgewinnung entwickelt. Die Prozessoptimierung kann für unterschiedliche Betriebe anwendbar sein, insbesondere bei der Herstellung und dem Recycling von Wertstoffen. Hinsichtlich der betrieblichen Realisierung wurden die beiden folgenden Konzepte betrachtet:

- a) Eine bereits bestehende betriebliche Säure-Reaktor-Anlage zur Wertstoffrückgewinnung wird durch Ultraschalltechnik ergänzt. Die erforderliche Anlagentechnik inkl. Infrastruktur für die Prozesssäurelogistik ist bereits vorhanden (dazu zählen Lagerung, Absauganlagen, Entsorgung von Altbeize bspw. mit HCl-Säure).
- b) Wie a) aber zusätzlich mit Investition für einen betrieblichen Säure-Reaktor, der zur Wertstoffrückgewinnung inklusive Ultraschalltechnik genutzt wird.

Für das Reaktor-Anlagen-Konzept a) ergibt sich exemplarisch unter den angenommenen Voraussetzungen für 3,6 t recyceltes TiC/Jahr (Verarbeitungsleistung ca. 12 t TiC-Schrott/Jahr) eine Amortisierungszeit der Investitionskosten für die Ergänzung der bestehenden Reaktoranlage

(95.000 € für Ultraschalltechnik und Anlagenmodifikationen) von ca. 1,4 Jahren. Für eine Amortisierungszeit von 2 Jahren ist ein monatlicher Durchsatz von mehr als 0,82 t TiC-Stückschrott notwendig.

Für das Reaktor-Anlagen-Konzept b) ergibt sich bei einem reinen Anlagen-Betrieb mit ultraschall-gestützter Stückschrott-Auflösung, wie unter Konzept a), eine Amortisierungszeit der geschätzten Investitionskosten (ca. 189.000 € für den Neubau der Ultraschall-Säure-Reaktoranlage) von ca. 3 Jahren bei einem Anlagendurchsatz von 1 t Stückschrott/Monat. Bei der Verarbeitung von ca. 1,4 t Stückschrott/Monat (oder alternativ 1 t Stückschrott und 0,4 t Reststoff-Späne) sinkt die geschätzte Amortisierungszeit auf 2 Jahre (exemplarisch für die Wertstoffrückgewinnung von TiC).

Durch die anwendungsnahe Forschung in Labor- und Technikums-Untersuchungen in Kombination mit computergestützten modelltechnischen Berechnungen und Simulationen konnten die Kenntnisse bzgl. eines ultraschall-unterstützten Laugungsverfahrens zur Wertmetallrückgewinnung signifikant erweitert werden. Auf Basis der Ergebnisse wurde ein Konzept für einen im betrieblichen Maßstab einsetzbaren Ultraschall-Säurereaktor erarbeitet sowie eine technologische und wirtschaftliche Bewertung des Wertstoff-Rückgewinnungsverfahrens durchgeführt.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konnte der Nachweis der im Forschungsantrag gestellten Arbeitshypothesen erbracht werden:

1. In einem Reaktor lassen sich durch Zugabe von Säuren und Oxidationsmitteln (z.B. Wasserstoffperoxid) metallische Wertstoffe (bspw. aus Titan- und Wolframkarbid-Reststoffen) chemisch auflösen. Der Stoffübergang in die gelöste Phase ist durch die jeweiligen Diffusionseigenschaften an der Phasengrenze limitiert.
2. Die Prozessgeschwindigkeit der Auflösung wird durch zusätzlichen Energieeintrag mittels Ultraschall deutlich verbessert. Eine optimierte Anordnung der Ultraschallsonden ermöglicht einen gleichmäßigen Energieeintrag, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit im Laugungsreaktor gesteigert werden kann.
3. Auf Basis von Simulationsrechnungen kann eine Optimierung und das Up-Scaling des Systems für den betrieblichen Einsatz ermöglicht werden.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde vollständig erreicht.