

Schlussbericht vom 18.10.2021

zu IGF-Vorhaben Nr. 19997N

Thema

Kontinuierliche online-Konzentrationsüberwachung zinkhaltiger Säureprozessbäder

Berichtszeitraum

01.11.2018 - 30.04.2021

Forschungsvereinigung

VDEh-Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung mbH

Forschungseinrichtung(en)

VDEh Betriebsforschungsinstitut GmbH

Gefördert durch:

1. Zusammenfassung

Ziel des AiF-Forschungsvorhabens „Online-Überwachung Zinkprozessbäder“ war die Entwicklung eines betriebstauglichen Online-Messverfahrens zur kontinuierlichen Konzentrationsüberwachung in zinkhaltigen H_2SO_4 -Säureprozessbädern.

Der weltweite Zinkverbrauch und begrenzte Primärrohstoffreserven setzen hocheffiziente Gewinnungs-, Verarbeitungs- und Recyclingtechnologien zur Rohstoffsicherung voraus. Die Überwachung dieser Prozesse erfordert innovative online-Mehrkomponenten Messverfahren. Schwerpunkt des Forschungsvorhabens stellte die Entwicklung eines neuartigen Messsystems dar, das bislang für quaternäre Systeme auf Basis zinkhaltiger Schwefelsäure nicht verfügbar ist. Ein vielversprechendes Anwendungsbeispiel ist die saure Entzinkung von Stahlschrotten. Hier erfolgt mittels Schwefelsäure das Ablösen des Zinks von der Stahloberfläche. Eine betriebliche Umsetzung des Verfahrens wird jedoch erst durch die Entwicklung eines kontinuierlichen Konzentrationsmessverfahrens mit dem Ziel der optimierten Prozessregelung wirtschaftlich. Das Messverfahren basiert auf einem mathematisch-physikalischen Modell, das über die kombinierte Messung physikalischer Parameter wie Ultraschallgeschwindigkeit, Leitfähigkeit, Brechungsindex und Temperatur eine Konzentrationsbestimmung ermöglicht. Des Weiteren ist im Bereich der Zinkhütten hohes Einspar- und Anwendungspotential durch die kontinuierliche Bestimmung der Betriebsparameter Zink- und Schwefelsäure-Konzentration gegeben. Durch den weiteren Nutzen der kontinuierlichen online-Konzentrationsmessung zur Optimierung der Prozessführung in HNO_3 - H_2SO_4 -Zn-Säure-Beizbädern, die zur Oberflächenbehandlung von Zink-Produkten eingesetzt werden, ist eine zusätzlich innovative und wirtschaftliche Anwendungsmöglichkeit gegeben. Der innovative Ansatz des Forschungsvorhabens lag somit in der Entwicklung, Applikation, Modifikation und Erprobung einer neuartigen Online-Messtechnik zur Überwachung von Zink-Säure-Mehrkomponentensystemen und dem Potential für eine wirtschaftliche Anwendung im Rahmen der Prozessregelung, von dem KMU aus den Bereichen Messtechnik, Automatisierung und Anlagenbau sowie die beschriebenen Anwender profitieren.

Das Projekt wurde an der Forschungsstelle VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH (BFI) durchgeführt.

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde das modellbasierte Messverfahren an der Forschungsstelle in Labor- und Technikumsversuchen experimentell entwickelt und erprobt. Des Weiteren wurden mit einer im Projekt aufgebauten Demonstrations-Messtechnik betriebliche Untersuchungen an einer Prozessanlage zur Oberflächenbehandlung von Zinkprodukten durchgeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Verifizierung und Definition der Anforderungen an die online-Konzentrationsmesstechnik:

- Zu Projektbeginn erfolgte eine umfangreiche Charakterisierung der typischen Prozesssäure-Zusammensetzungen und Prozessbedingungen für die exemplarisch betrachteten Online-Messtechnik-Einsatz-Applikationen: saure Stahlschrott-Entzinkung, Elektrolytbad bei der Zinkgewinnung in der Zinkhütte und der Oberflächenbehandlung von Zinkprodukten.
- Zur Charakterisierung der stofflichen Zusammensetzung der betrachteten (HNO_3)- H_2SO_4 -Zn-Säuresysteme wurden Referenzanalysemethoden im BFI-Labor entwickelt und validiert (Säurekonzentrationen über nasschemische Titration, Metalle über RFA).

- Die Anforderung an die Online-Konzentrationsmesstechnik bezüglich den Berechnungsmodell-entwicklungen (erforderliche Konzentrations- und Temperaturbereiche) und Einsatzbedingungen für die vorgesehenen Messapplikationen wurden definiert.
- Evtl. auftretende applikationsbezogene Störgrößen, die die Einsatzfähigkeit der Online-Messtechnik beeinflussen können, wurden untersucht (z.B. Gasblasen- und Feststofffracht, sonstige gelöste Metallsalze)

2) Voruntersuchungen zur Entwicklung der Online-Konzentrationsmessverfahrens:

- Eine Laboranlage für Voruntersuchungen zur Messtechnikentwicklung und Vermessung von Säurelösungen zur Modellkennlinienerstellung wurde aufgebaut. Im temperaturgeregelten Reaktorgefäß mit Rührwerk können die physikalischen Messgrößen Temperatur T , Ultraschallgeschwindigkeit v_{us} , elektrische Leitfähigkeit λ_{el} , Brechungsindex nD und Dichte ρ kontinuierlich erfasst und mit einem Computersystem aufgezeichnet werden.
- Untersuchungen zum Einfluss von Störgrößen zeigten, dass neben Zn sonstige gelöste Metallsalze, die prozessbedingt in den Säurelösungen auftreten (z.B. Fe und Al in Säurelösungen der Stahlschrott-Entzinkung oder Mg und Mn im Elektrolytbad der Zinkgewinnung), Einfluss auf die physikalischen Messparameter haben können. Sind deren Konzentrationen zu hoch bzw. schwanken zu stark, ist hier eine Umsetzung des Online-Messverfahrens nicht möglich, wie z.B. bei der Elektrolytbad-Applikation der Zinkgewinnung. Hinsichtlich des H_2SO_4 -Zn-Fe-Säurelösungssystems könnte die Änderung der Fe-Konzentration ab ca. 2 g/L über eine geeignete dritte physikalische Messgröße modelltechnisch miterfasst werden.

3) Entwicklung des Online-Konzentrationsmessverfahrens:

- Modell-Kennliniendaten wurden exemplarisch für die HNO_3 - H_2SO_4 -Zn- und H_2SO_4 -Zn-Fe-Säurelösungssysteme generiert. Dies erfolgte auf Basis der Bestimmung der physikalischen Messgrößen synthetischer Säurelösungen verschiedener Konzentrationskombinationen als Funktion der Temperatur in der Laboranlage in Verbindung mit den Labor-Referenzanalysedaten.
- Untersuchungen bzgl. der für jede der vier Messgrößen messtechnisch theoretisch erreichbaren konzentrationsbezogenen Auflösungen, Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten zeigen, dass je nach Messgröße Werte < 1 g/L realisierbar sind.
- Für eine messtechnische Realisierung bzgl. der HNO_3 - H_2SO_4 -Zn-Säureapplikation sind prinzipiell alle Kombinationen von drei der vier Messgrößen geeignet. Hinsichtlich H_2SO_4 -Zn-Fe-Applikation (gelöste Fe-Salz Konzentration $> ca. 2$ g/L) wären alle Kombinationen außer $v_{us}+\rho+nD$ einsetzbar.
- Soweit der Probenstrom eine ausreichende Durchstrahlbarkeit für den Einsatz der Prozessrefraktometertechnik aufweist (Feststoffkonzentrationen bis ca. 10 g/L), wäre aufgrund messtechnischer Vorteile und bisheriger Erfahrungen die Messgrößen-Kombination $v_{us}+\lambda_{el}+nD$ der Kombination $v_{us}+\lambda_{el}+\rho$ vorzuziehen.
- Auf Basis der Modell-Kennliniendaten für die Messgrößen-Kombination v_{us} , λ_{el} und nD konnten unter Anwendung der multivariaten Regressionsanalyse für beide Säuresysteme Modelle zur Berechnung der drei Konzentrationen entwickelt werden.
- Die exemplarisch für ausgewählte Modellbereiche auf Basis der Messtechnik-Spezifikationen ermittelten theoretisch mess- und modelltechnisch erreichbaren Werte der konzentrationsbezogenen Auflösung und Reproduzierbarkeit des Messverfahrens lagen bei Werten < 1 g/L.

- Untersuchungen mit synthetischen und betrieblichen Säurelösungen in der BFI-Laboranlage zeigen, dass in Verbindung mit einer Kalibrierung mess- und modelltechnisch Genauigkeiten im Bereich von ca. ± 3 g/L erreicht werden können.
- 4) Verifizierung der grundlegenden Funktionsfähigkeit der Online-Konzentrationsmesstechnik im BFI-Technikum:
- Eine Demonstrator-Version der Online-Konzentrationsmesstechnik (bestehend aus der Schaltschrank-Modell-Controller-Einheit und der Rohrmessstrecke inklusive Online-Sensoren zur Messung der physikalischen Messgrößen) wurde für die geplanten betrieblichen Demonstrationsuntersuchungen aufgebaut und erprobt.
 - Die grundlegenden Messtechnik-Funktionen wurden durch umfangreiche Test mit H_2SO_4 -Zn-(Fe)- und HNO_3 - H_2SO_4 -Zn-Säurelösungen an einer mobilen Technikumsanlage für den Einsatz an einer industriellen Prozessanlage sichergestellt.
- 5) Demonstrationsversuche der Online-Konzentrationsmesstechnik an industrieller Prozessanlage mit H_2SO_4 -Zn-Säurelösungen:
- Die Versuche wurden über mehrere Monate exemplarisch an einer Prozessanlage durchgeführt, an der HNO_3 - H_2SO_4 -Zn-Säurelösungen zur Oberflächenbehandlung von Zinkprodukten eingesetzt werden.
 - Die Online-Messtechnik konnte im Rahmen der Demonstrationsversuche auf verschiedene Betriebszustände der beispielhaft ausgewählten Prozessanlage kalibriert und die Funktionsfähigkeit der Online-Messtechnik erfolgreich erprobt, validiert und bedarfsmäßig optimiert werden.
 - Unter typischen Produktionsbedingungen liegen die Abweichungen in Verbindung mit einer Kalibrierung zwischen der Online-Messung und der BFI-Referenzanalytik überwiegend im Bereich $< \pm 3$ g/L. Bei Verlassen der definierten Temperatur- und Konzentrationsbereiche und bei schnellen Temperaturänderungen im Probenstrom > 10 k/h nehmen die Abweichungen zu.
 - Im Falle einer späteren betrieblichen Realisierung der Online-Messtechnik-Applikation sind nach Projektende Modifikationen und Optimierungen von der Demonstrator-Version zur vermarktungsfähigen Messtechnik erforderlich.
- 6) Kosten-Nutzenanalyse und Betrachtung der technologischen und wirtschaftlichen Vorteile:
- Die exemplarisch für die Mess-Applikationen „Oberflächenbehandlung von Zinkprodukten“ und „saure Stahlschrott-Entzinkung“ durchgeführten Kosten-Nutzenanalysen für den betrieblichen Einsatz der Online-Konzentrationsmesstechnik ergeben Amortisierungszeiten von ca. 1 - 1,4 Jahren.
 - Der Einsatz der Online-Messtechnik ermöglicht eine deutliche Reduzierung des Chemikalien-Verbrauchs und der Betriebskosten für die Prozessanalytik.
 - Die hohe Messpunktdichte Online-Messung ermöglicht eine fortlaufende Optimierung des Konzentrationsregelungsmodells.
 - Anlagen- und Prozessstörungen können schneller erkannt und zeitnah Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Der Verbrauch an Säuren und Zinkmaterial kann reduziert und somit Betriebskosten eingespart werden.
 - Die Optimierung der konzentrationsbezogenen Bedingungen im Prozessbad (z.B. schnelle und möglichst korrekte Einstellung der optimalen Betriebspunkte) ermöglicht eine verbesserte Einhaltung der geforderten Oberflächenqualität der Zinkprodukte bzw. effiziente Entzinkung von Stahlschrotten.

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

- Eine Optimierung der Prozessüberwachung und Regelung von Prozessanlagen mit zinkhaltigen H_2SO_4 -Säurelösungen wird erst durch die fortlaufende Einhaltung optimaler Betriebspunkte ermöglicht. → Über die kontinuierliche Konzentrationsüberwachung der in diesem Projekt grundlegend entwickelten Online-Messtechnik kann dies in Verbindung mit einer optimierten Konzentrationsregelung realisiert werden.
- Mit einem angepassten modellgestützten online-Messverfahren wird die Einhaltung der seitens der Zinkhütten geforderten maximalen Fe-Konzentration $< 5 \text{ g/L}$ in den zinkangereicherten schwefelsauren Prozesslösungen, die bspw. aus Entzinkungsanlagen stammen, ermöglicht. → Soweit im Prozessbad neben Zn und Fe keine weiteren Metallsalze als Messtechnik-Störfaktoren auftreten, wird davon ausgegangen, dass durch die entwickelte Online-Messtechnik auch eine messtechnische Erfassung der Fe-Konzentration realisierbar ist.
- Eine Umsetzung des sauren Entzinkungsverfahrens im betrieblichen Einsatz wird durch die Verfügbarkeit einer kontinuierlichen Konzentrationsüberwachung für eine optimierte Prozessregelung realistisch und wirtschaftlich.

Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde auf Basis der erzielten Ergebnisse zur Online-Konzentrationsbestimmung vollständig erreicht.