

JERNKONTORETS FORSKNING

Serie	Nr	Datum	Forskningsuppgift nr
D (MEF03019)	794	2003-07-02	95002

AVLÄGSNANDE AV ZINK OCH ORGANISKA BELÄGGNINGAR I KOMBINATION MED FÖRVÄRMNING AV SKROT

Rapport av Sten Ångström, MEFOS

Keywords: Skrotförvärmning, scrap preheating, zinkrening, zinc refining

SAMMANFATTNING

MEFOS har på uppdrag av Jernkontoret genomfört fyra skrotförvärmningsförsök. I försöken har möjligheterna för kombinerad förvärmning med zinkrening undersökts. Försöken genomfördes i MEFOS försöksschakt som chargerats med fragmenterat skrot och ett stort antal testbitar med olika typer av zinkbeläggning.

Processförslaget innebär att en normal skrotförvärmning följs av en reducerande gasbehandling. Syftet är att reducera ZnO till Zn-metall som med relativt högt ångtryck har goda betingelser för att föras bort i gasfas.

Resultaten visar att zink kan avdrivas från såväl galvaniserat som aluzinkbelagt material och är oberoende av ytterligare organisk beläggning. Resultaten sammanfaller med de teoriska sambanden mellan zinkförångning, temperatur och syreaktivitet.

Arbetet har avgränsats till avdrivningsprocessen. Avgasbehandling och miljöaspekter utreds i en parallell studie.

ISSN 0280-249X

INNEHÅLLSFÖRTECKNING		<u>Sida</u>
1	BAKGRUND	4
1.1	PROCESSIDÉ	4
1.2	TERMODYNAMISK FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR ZINKAVDRIVNING	4
1.3	ORGANISATION OCH FINANSIERING	6
2	FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING	6
2.1	ANLÄGGNING	6
2.2	MÄTNINGAR	7
3	MATERIAL	9
3.1	SKROT	9
3.2	PROVBITAR	9
4	FÖRSÖKSBESEKRVNING	11
5	RESULTAT	11
5.1	GENOMFÖRANDE	11
5.1.1	FÖRSÖK 12	12
5.1.2	FÖRSÖK 13	12
5.1.3	FÖRSÖK 14	12
5.1.4	FÖRSÖK 15	12
5.2	ENERGIUTNYTTJANDE	17
5.2.1	AVBRÄNNA	17
5.3	ZINKRENING	18
5.3.1	VIKTSFÖRÄNDRING	18
5.3.2	KEMISK ANALYS	25
6	DISKUSSION	29

1 BAKGRUND

1.1 Processidé

En allt större andel av råvarubasen för skrotsmältning utgörs av material som belagts med zink. Vid smältning i konverter eller ljusbågsugn förgasas zink och återfinns i processtoft i form av oxider eller ferriter. Ökad miljömedvetenhet och samhälliga krav på minskad deponering gör att processtoft bör tillvaratas så långt som möjligt. Den mest framgångsrika metoden är recirkulation direkt till ljusbågsugn eller via brikettering till masugn. I båda fallen sker en ackumulering av zink varför verken tvingas exportera stoft till zinkindustrin eller alternativt helt avstå från skrot med zinkinnehåll. Det senare är endast möjligt för konvertrar som baseras på förhållandevis låg andel skrot i råvarumixen.

Energikostnader och kunskap om koldioxidens inverkan på det globala klimatet gör att dagens metallurgiska processer måste anpassas till nya krav. En önskvärd utveckling går mot ökad och breddad användning av skrot i kombination med effektivare skrotsmältningsprocesser. Med ökad skrotanvändning följer ett ökat intag av oönskade kemiska element och föreningar som i sin tur kan försämra produktkvaliteten, störa processsystemen och resultera i miljöbelastande utsläpp.

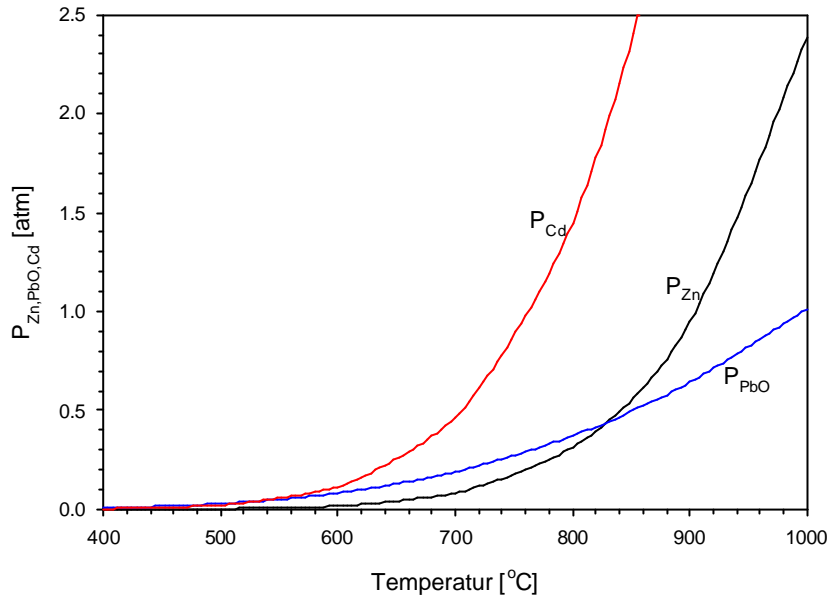
En möjlighet till stor energibesparing och effektivisering av skrotsmältning är att genomföra förvärmning innan det chargerats till den egentliga smältprocessen. Vid förvärmning finns dessutom en tidigare föga uppmärksammas möjlighet, att rena skrotet från ett stort antal kemiska komponenter. Tanken är att från varm skrot driva av föroreningar till gasfas varefter de kan samlas i små och effektiva filter. MEFOS har inlett ett utvecklingsarbete och hittills har det visat att metoden är tillämplig för organiska föreningar och kvicksilver. Beskrivning av försök och resultat är redovisade i MEF02048. I rapporten diskuteras även resproduktbränslen, som av miljöskäl inte funnit annan användning, som lämpliga för en process med inriktning på små gasmängder och avancerade filter.

I detta projekt behandlas möjligheten att även driva av zink inom ramen för en förvärmningsprocess.

1.2 Termodynamisk förutsättningar för zinkavdrivning

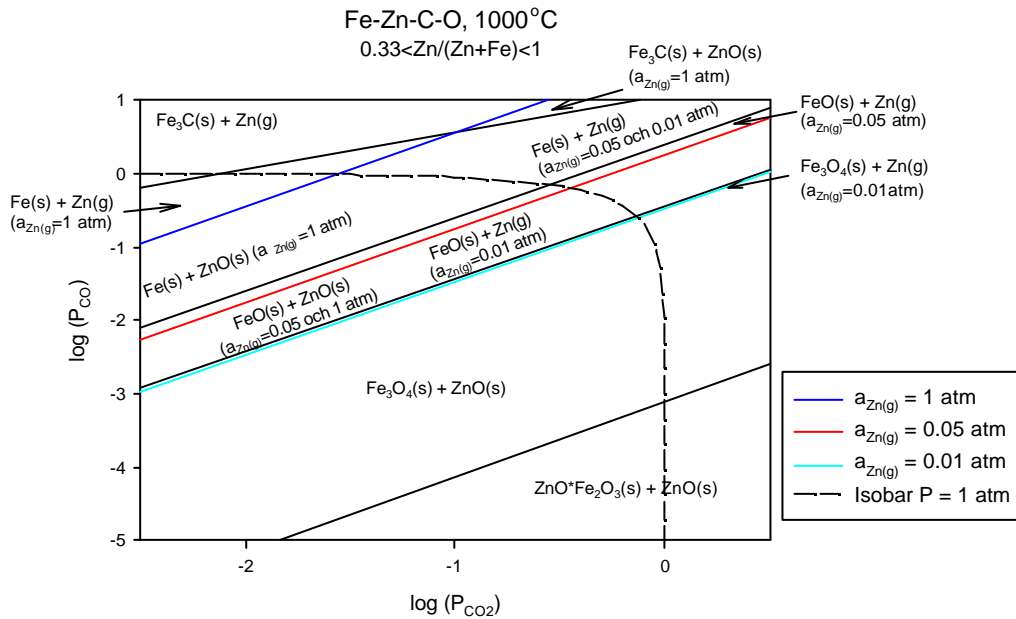
En mängd metoder för selektiv avdrivning av zink har provats inom ramen för smältprocesserna utan att ha fått något kommersiellt genombrott. Ett antal initiativ har även tagits där skrot förbehandlats i syfte att kemiskt avlägsna zink innan smältning, MEF01100K. De mest intressanta resultaten har uppnåtts i kombination av varmt skrot, $> 800^{\circ}\text{C}$. Kokpunkten för zink är 907°C , men redan vid 800°C är jämviktspartialtrycket relativt högt (0.3 atm). Detta framgår av Figur 1, där jämviktspartialtrycket för Zn, Cd och PbO över rena faser visas. Anledningen till att P_{PbO} lagts in och inte P_{Pb} är att bly förångas som PbO även vid låg syrepotential. Partial-

trycket av PbO över bly har beräknats för $P_{O_2}=0.2$, d v s i luft. Figur 1 visar att drivkraften för transport i gasfas av zink, bly och kadmium är hög redan vid 800°C .



Figur 1 – Jämviktspartialtryck för Cd, Zn och PbO (vid $P_{O_2}=0.2$)

Förångningen av zink är också beroende av syrepotentialen. Figur 2 visar syrepotentialens effekt på de stabila zink- och järninnehållande faserna vid 1000°C . Isobaren för ett totaltryck av CO och CO_2 på 1 atm har också lagts in i diagrammet. Av diagrammet framgår att när partialtrycket av zink minskar krävs inte lika hög reduktionspotential i gasen för att Zn(g) ska vara den termodynamiskt stabila fasen.



Figur 2 - Fasstabilitetsdiagram för systemet Fe-Zn-C-O vid 1000°C

1.3 Organisation och finansiering

Mefos har på uppdrag av Jernkontoret genomfört en försöksserie där zinkavdrivning i kombination med förvärmning av skrot undersökts. Arbetet har letts via en kommitté där SSAB och Rautaruukki varit ledande. Utöver finansiering från Jernkontoret har Stena och SSAB bidragit med naturabidrag i form av skrotanalystjänster och provmaterial.

2 FÖRSÖKSUPPSTÄLLNING

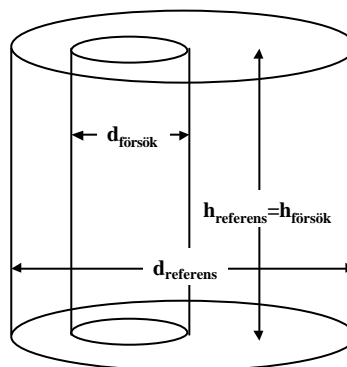
2.1 Anläggning

Försöken genomfördes i ett 3,5 m högt infodrat schakt med en diameter av 1,1 m. Schaktet kan ses som en skalning av en framtida driftsanläggning eller som en cylindrisk sektion av en 50 tons skrotkorg, Figur 3.

$$d_{\text{referens}} = 4300 \text{ mm}$$

$$d_{\text{försök}} = 1090 \text{ mm}$$

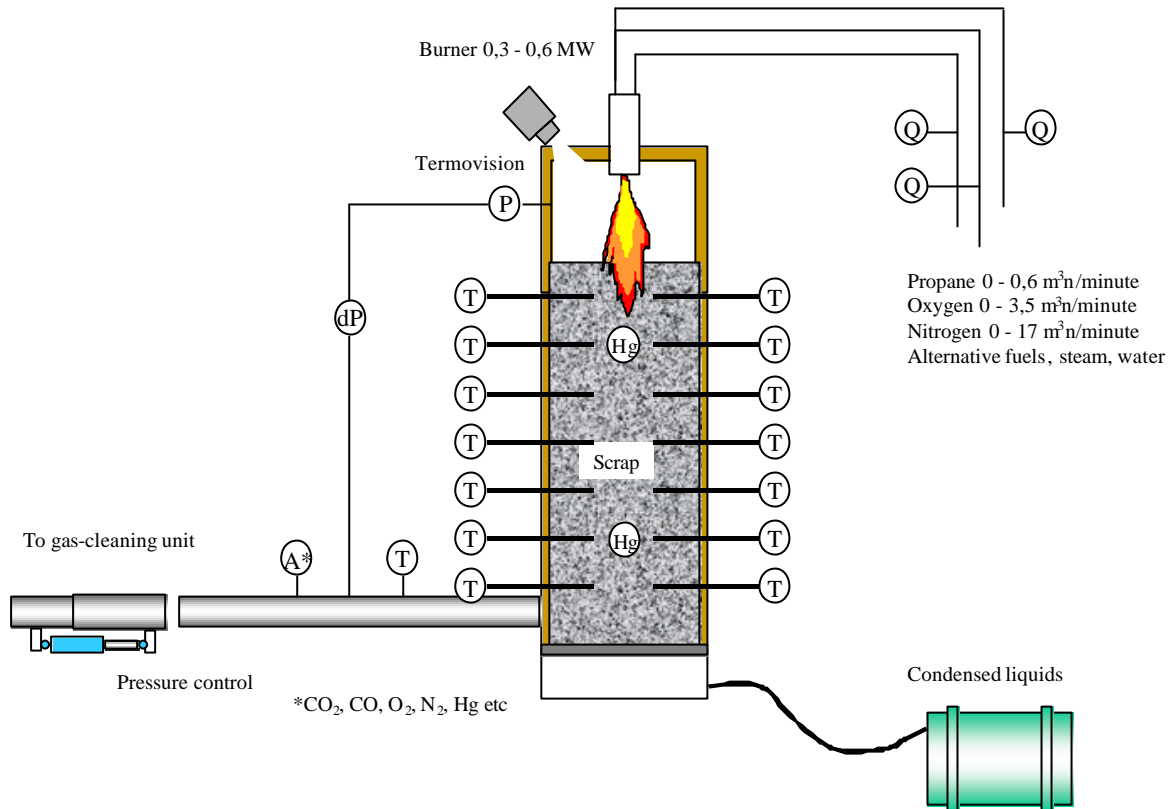
$$h_{\text{referens}} = h_{\text{försök}} = 3478 \text{ mm}$$



Figur 3 – Princip för modellering av skrotkorg till pilotskala

Energi tillförs schaktet från en syrgasbrännare placerad i taket på en toppmonterad brännkammare, Figur 4. De varma rökgaserna leds genom skrotbeskickningen och sugas därefter ut genom en sidomonterad avgasledning kopplad till MEFOS miljöhall. Beskickningen vilar på ett galler placerad över en samlingslåda för eventuell kondens. Vidare har systemet utformats tätt med avsikt att minimera störning från läckluft.

Schakt, brännkammare och samlingslåda kan hanteras med travers. Vid charging avlägsnas brännkammaren och skrot sätts uppifrån via traktorskopa. Efter avslutat försök avkyls skrotet med kvävgasspolning varefter skrotet kan tömmas genom botten.



Figur 4 – Försöksupställning

Anläggningen har försetts med ett stort antal mätningar vilka lagras var tjugonde sekund i programpaketet Labwiev i en persondator, vilken även utnyttjades för processtyrning.

Vid försöken användes en gasol-syrgasbrännare som försetts med ett utanpåliggande rör. I ringspalten mellan den egentliga brännaren och röret blåstes kvävgas.

2.2 Mätningar

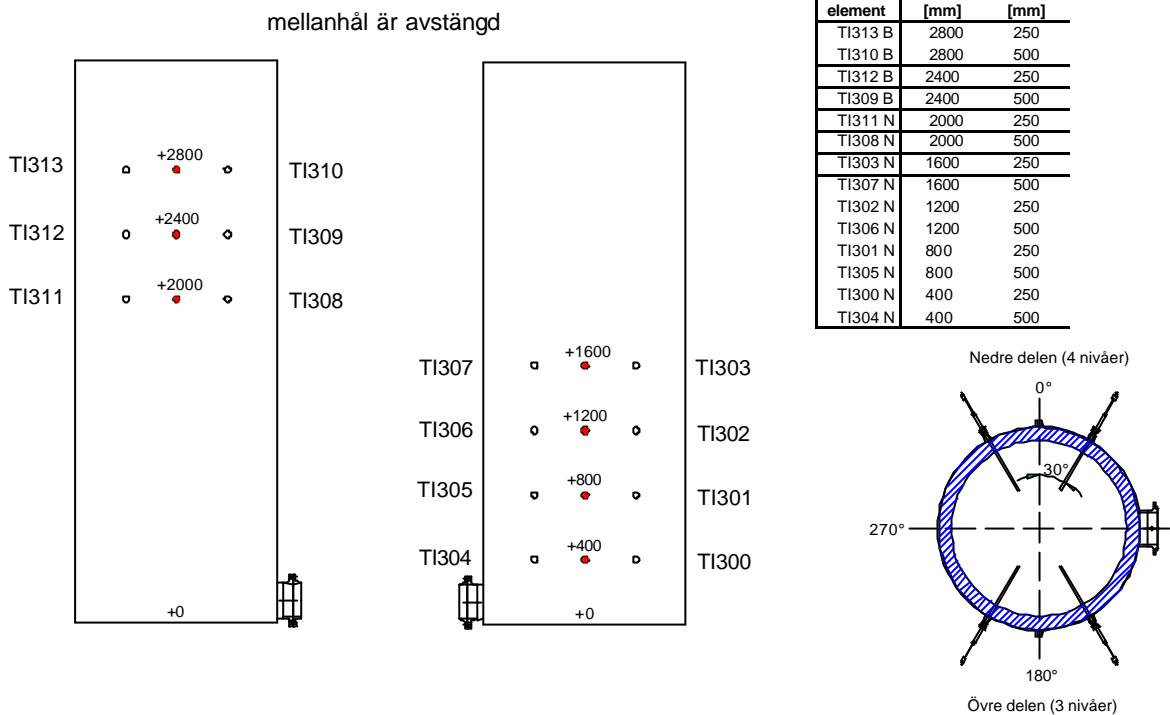
Mätutrustning

Ingående mediaflöden

Ingående gasflöden mättes via MEFOS mediabrygga

C_3H_8	0 – 0,5 m ³ n/minut
O_2	0 – 3,0 m ³ n/minut
N_2	0 – 17 m ³ n/minut

Temperaturmätningar genomfördes i avgasen samt på sju nivåer i skrotbeskickningen. I varje nivå placerades två termoelement typ B eller N i skyddsrör vilka monterades successivt under skrotchargeringen, Figur 5.



Figur 5 – Placering av termoelement

Typ B, termoelement med högre värmetålighet, användes i två översta nivåerna. De övriga nivåerna monterades i N-element.

Processgasen analyserades dels tidigt i skrotbeskickningen, nivå 2800 mm och dels som avgas. Analyseringen genomfördes kontinuerligt medan en växling mellan ut-sugspunkterna för provgas skedde var femte minut. Analysen omfattade:

CO	0 – 20%
CO ₂	0 – 20%,
H ₂	0 – 10%
O ₂	0 – 21%

Brännkammarens tryck samt tryckfallet över beskickningen mättes enligt:

Brännkamartryck	-100 – +100 mbar
Tryckfall	0 – 100 mbar

Brännkamartrycket kontrollerades manuellt med en rörlig manschett på schaktets avgasledning.

En uppskattning av glödsksalsbildning gjordes genom att före och efter förvärmning väga termoelementens skyddsror, 12 mm hydraulikrör. Före vägning befriades ytan från oxid med stålborste.

3 MATERIAL

3.1 Skrot

Vid försöken användes fragmenterat skrot levererat från Stena Gotthard. Fragmenterat skrot är decimeterstora stålstycken 1-10 mm tjocka med en bulkdensitet på ca 1600 kg/m³, Figur 6.



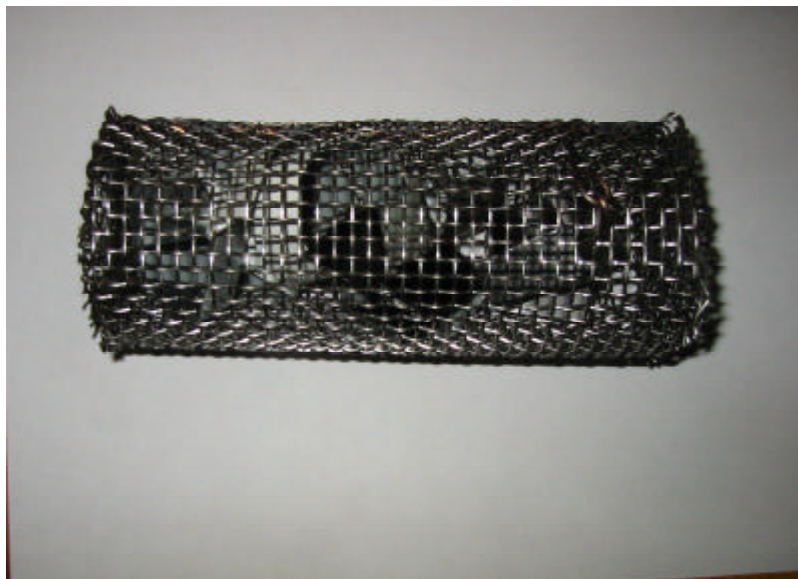
Figur 6 – Fragmenterat skrot

Skrottypen valdes som ett rimligt referensmaterial med egenskaper som ger representativa förhållanden vid skrotförvärmning. I denna bulk placerades mindre provbitar, plåtklipp av olika kvalitéer.

3.2 Provbitar

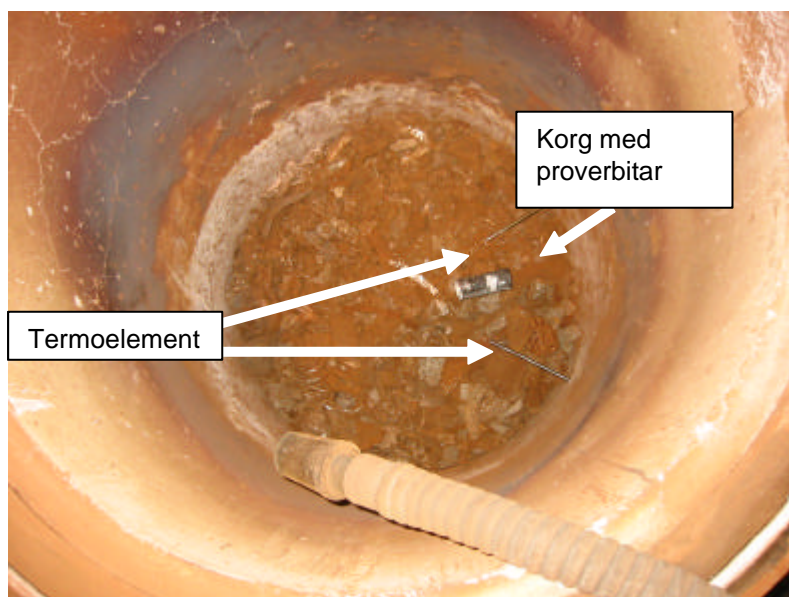
Sju typer av plåtkvalitéer testades:

- Blank – ren stålplåt
- Anoljad - renstålplåt
- Zn- belagd plåt, Galvad
- Al-Zn-belagd plåt, Aluzink
- Zn-belagd och PVC-målad plåt, Plastisol
- Zn-belagd och polyestermålad plåt
- Al-Zn-belagd och PVC-målad plåt, Plastisol



Figur 7 - Korg med proverbitar

Proverbitarna utgjordes av tunna band ca 15 mm breda och 200 mm långa. För att kunna återfinna materialet efter förvärmning placerades en bit av varje kvalitet i en finmaskig stålkorg, Figur 7-9. I samband med beskickning placerades stålkorgarna på åtta olika nivåer i schaktet. Placeringen gjordes mellan termoelementen på respektive nivå. Dessutom placerade ytterligare en korg på ytan av beskickningen.



Figur 8- Placering av en korg i beskickning



Figur 9 – Återfunna korgar efter försök

4 FÖRSÖKSBESKRIVNING

De fyra försöken utgjordes av charge 12, 13, 14 och 15. Samtliga försök inleddes med en ”normal förvärmning”. När avgastemperaturen översteg ca 100°C, beskickningen har då en fallande temperaturprofil från ca 1000 till 100°C, behandlades skrotet med reducerade gas. Förutsättningarna för zinkförångning i den övre och hetare delen av schaktet bör då vara goda, medan effekten avtar med sjunkande temperatur längre ner i schaktet.

Vid charge 12 skapades en reducerande gas genom att koksgrus chargerades på beskickningens överyta, Brännaren eldades normalt med en syrgasfaktor på ca 1.1. Då metoden inte gav någon tydligt reducerande gas genomfördes de följande försöken genom understökiometrisk förbränning direkt i brännaren.

Efter försöken kyldes beskickningen genom en forcerad genomspolning av kvävgas. Spolningen pågick till dess beskickningen svalnat till under ett par hundra grader.

De tre första chargerna kylades medströms d v s kvävgasen leddes i samma riktning som den tidigare förbränningsgasen. Vid charge 15 spolades däremot kvävgasen motströms vilket visades sig ha stor inverkan på resultatet.

5 RESULTAT

5.1 Genomförande

I Figur 10-13 sammanfattas försöken i form av registrerade mätdata. För alla försök gäller att beskickningen förvärmades under ca 1 h varpå reduktionen genomfördes under 10 till 20 minuter.

P1 beskriver gastryck i flamkammaren medan P2 är beräknat tryck i avgaskanalen. Beräkningen utgår från P1 och en tryckfallsmätning över beskickningen.

Processgassammansättningen för de två tidigare beskrivna sugpunkterna visas i det sista diagrammet. Genomgående uppvisar avgasen en mer fullständigt förbränd gas.

5.1.1 Försök 12

Från diagrammet som beskriver brännaren framgår att brännareffekten dragits ner under perioden för charging av koks. Under denna tid ser vi dessutom en kraftig temperaturstegring på den översta termoelementnivån. Under ett kort ögonblick har stora luftmängder passerat genom schaktet, denna gas driver värme från absolut översta skrotskiktet ner mot översta termoelementen.

Vi kan även notera att delar av koksen reagerar, CO- och CO₂-nivåerna stiger men behåller sitt inbördes förhållande. Metoden åstadkommer följaktligen inte den avsedda reducerande gasatmosfären.

Hacken i tryckkurvorna är effekter av att manschetten, som kontrollerar suget från avgasledningen, inte kunde låsas utan justerades upprepade gånger.

5.1.2 Försök 13

Vid försöket chargerades ca 300 kg mer eller 300 mm högre beskickning än vad som var fallet i de övriga försöken. En logisk effekt blir en allmänt lägre temperatur vid temperaturmätställena. Det kan även förklara att förbränningen går sämre när skrotnivån kommer närmare flamman.

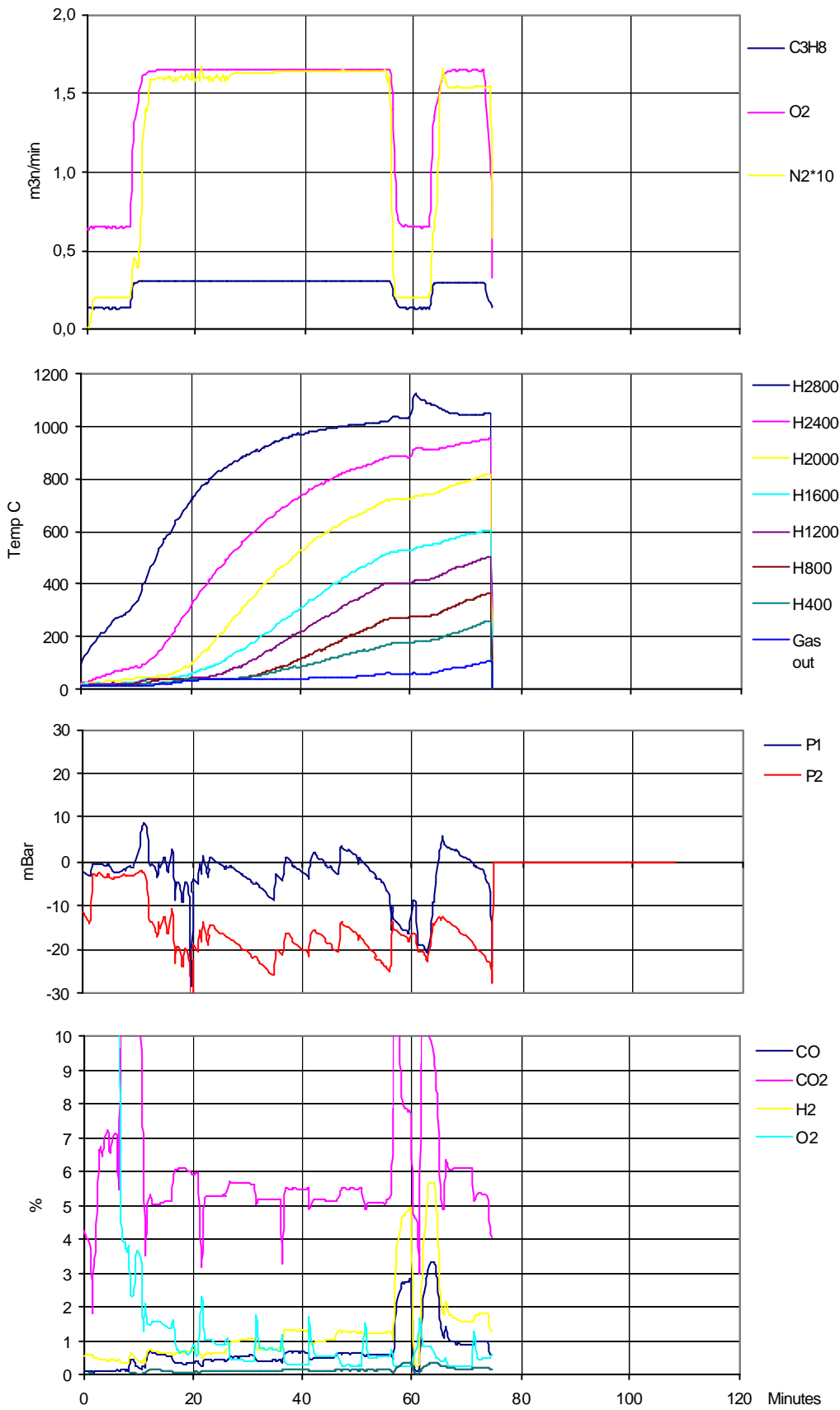
Avgasanalysen driver under hela försöket mot en allt mer reducerande atmosfär. Tendensen påbörjas långt innan syrgasflödet dragits ner med samma avsikt.

5.1.3 Försök 14

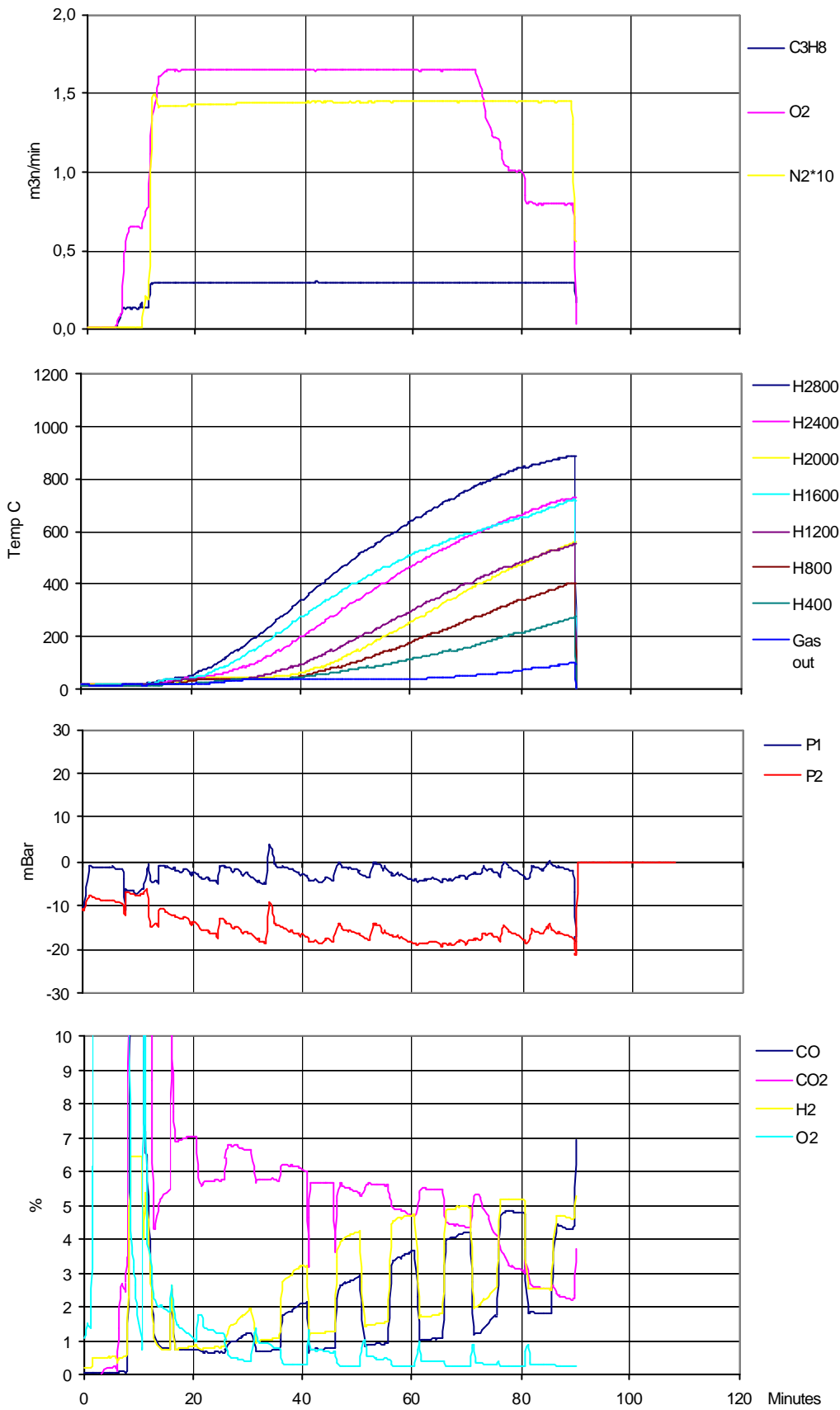
Försöket genomförs helt på avsett sätt. Under värmningen kan konstanta förhållanden uppnås. Gassammansättningen svarar distinkt på syrgasreduktion och vi ser även att den svalare understökiometriska flamman kyler den översta beskickningsnivån.

5.1.4 Försök 15

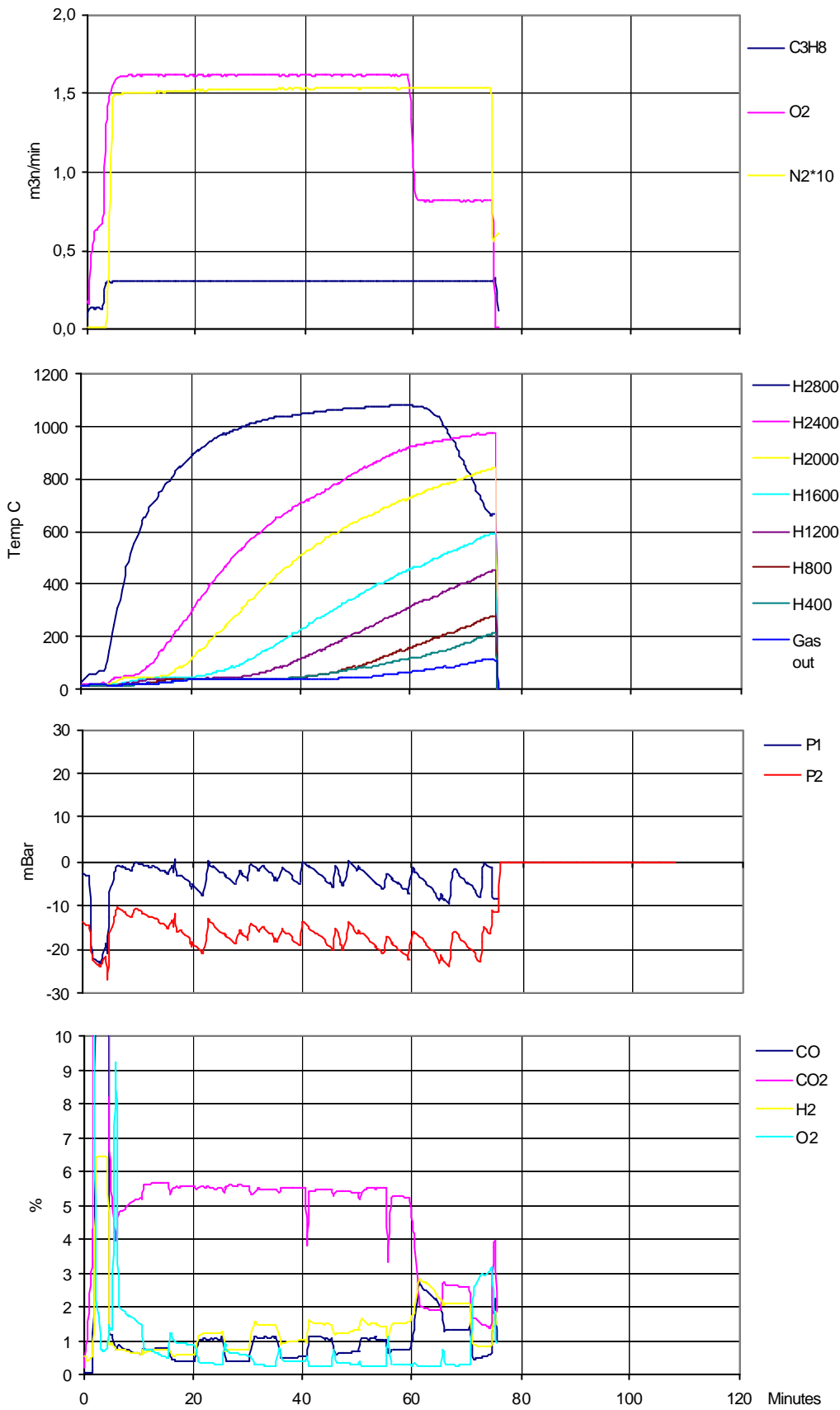
Även i detta försök uppnås avsett processförlopp. Till skillnad från försök 14 reduceras syrgasflödet något mindre. Till skillnad från de tidigare försöken kylde beskickningen motströms efter försöken.



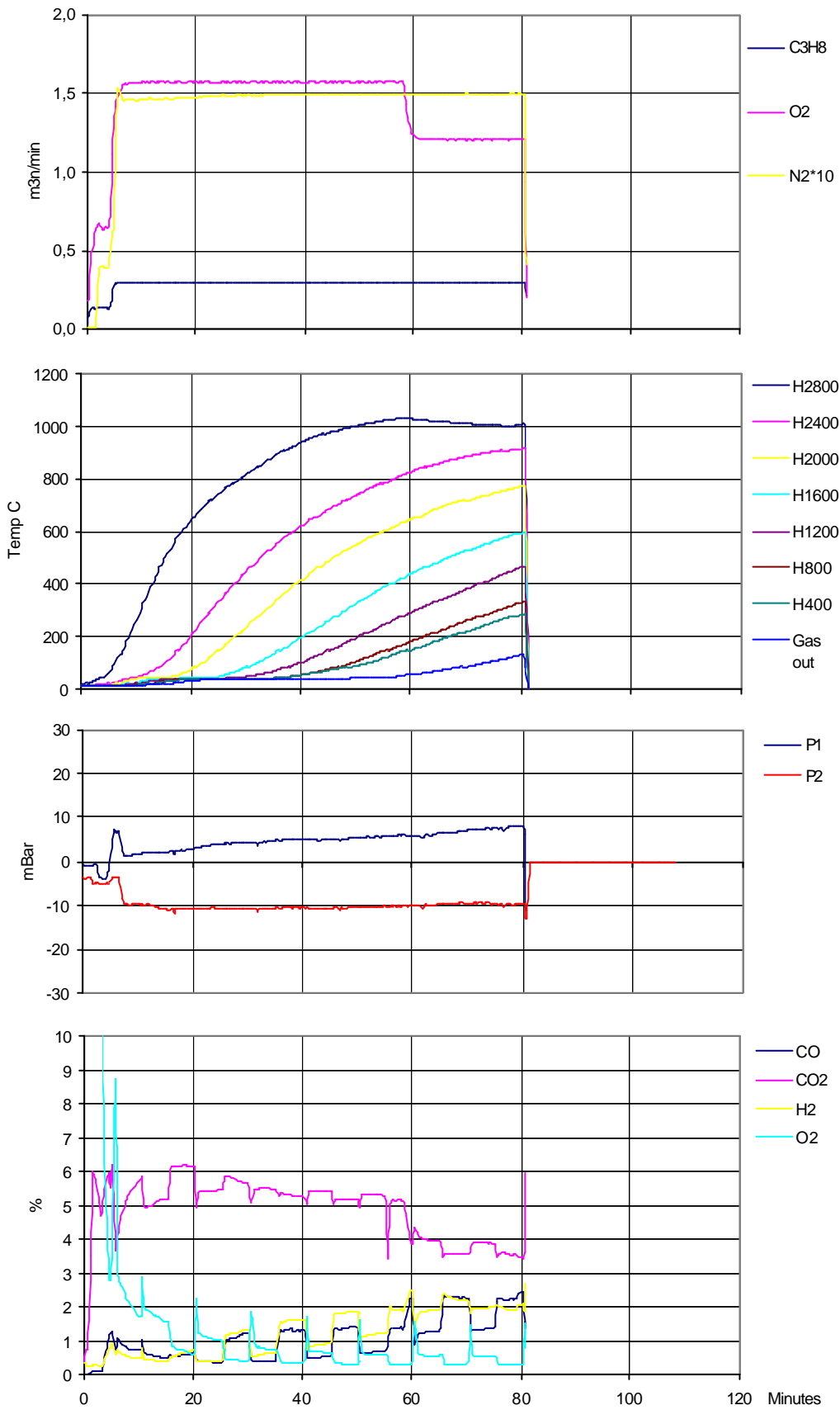
Figur 10 – Försök 12



Figur 11 – Försök 13



Figur 12 - Försök 14



Figur 13 – Försök 15

5.2 Energiutnyttjande

Den utvecklade energin fördelar sig på skrot, foder/mantel och avgasförluster. De sista kan antingen vara termiskt eller kemiskt i form av ofullständigt förbränd gas eller som ej kondenserad vattenånga.

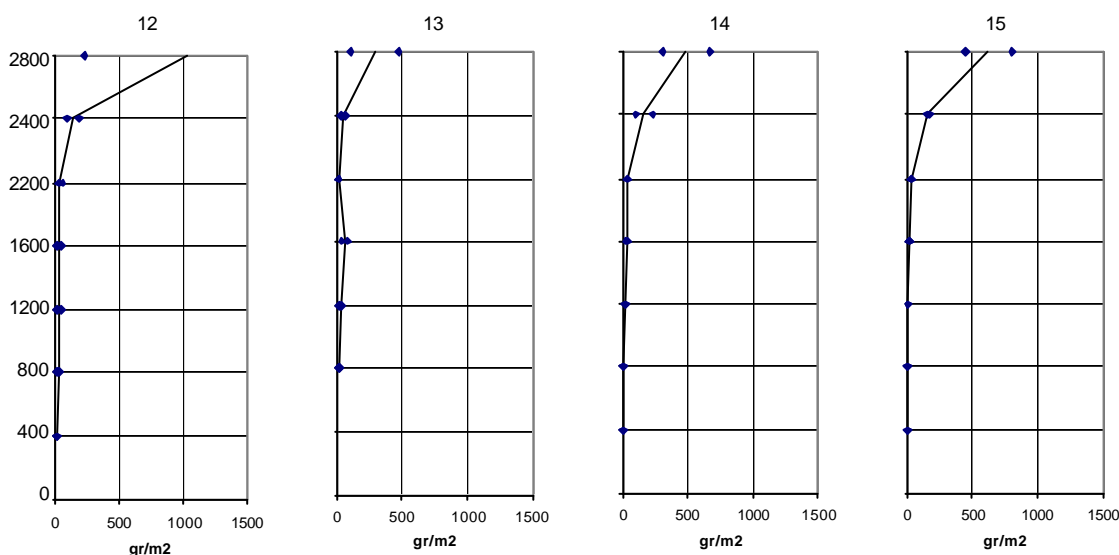
Energiutbytet mot skrot har beräknats till (80), 64, 69 respektive 66 %. Förutom försök 12 är detta ett lägre utbyte än vad som kan förväntas med erfarenhet från tidigare kampanjer. Görs däremot samma analys för enbart värmningsperioden fås (89), 64, 75 och 73% vilket är mer i nivå med tidigare försök för en förvärmningsgrad på 80 kWh/ton. Försöket att använda koks som reduktionstillägg kan inte anses som representativt då en okänd mängd koks partiellt förbrändes med läckluft. De inom parantes angivna värdena har inte tagit hänsyn till denna reaktion.

Förlusterna faller i huvudsak på foderuppvärmning, 20-30 %. I jämförelse med en driftsapplikation överskattas denna typ av förlust på grund av ett ogynnsamt yta-volym-förhållande i skalade försök.

De termiska förlusterna till avgas är nära oberoende av skalning och är i samtliga fall mindre än 5 %.

5.2.1 Avbränna

Genom att väga glödska-bildningen på termoelementens skyddsror, Figur 14, kan metallförlusterna uppskattas.



Figur 14 – Gödska-bildning på skyddsror

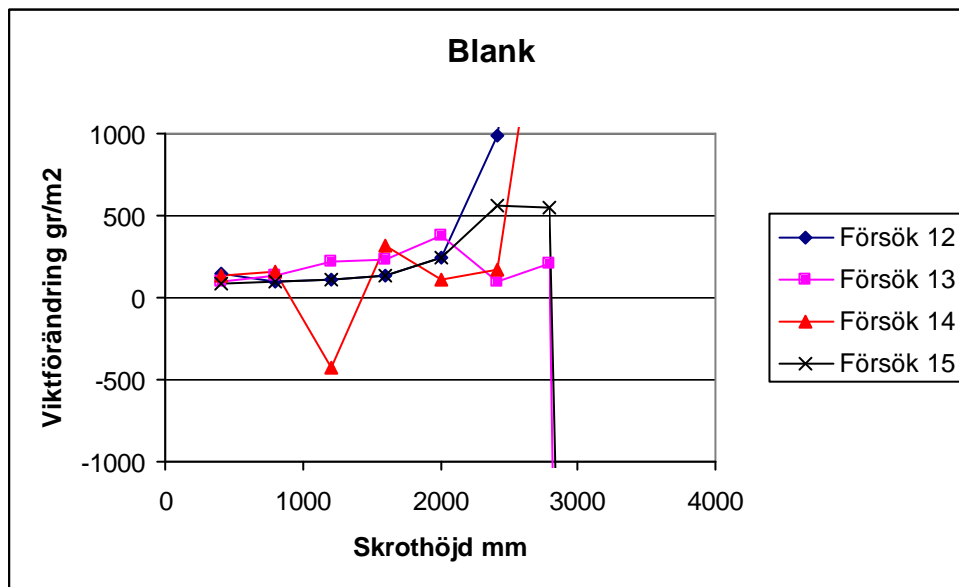
Antar vi vidare att fragmenterat skrot har en specifik yta av 45 m²/ton motsvarar 200 gr/m² en metallförlust på ca 0,9 %.

5.3 Zinkrening

5.3.1 Viktsförändring

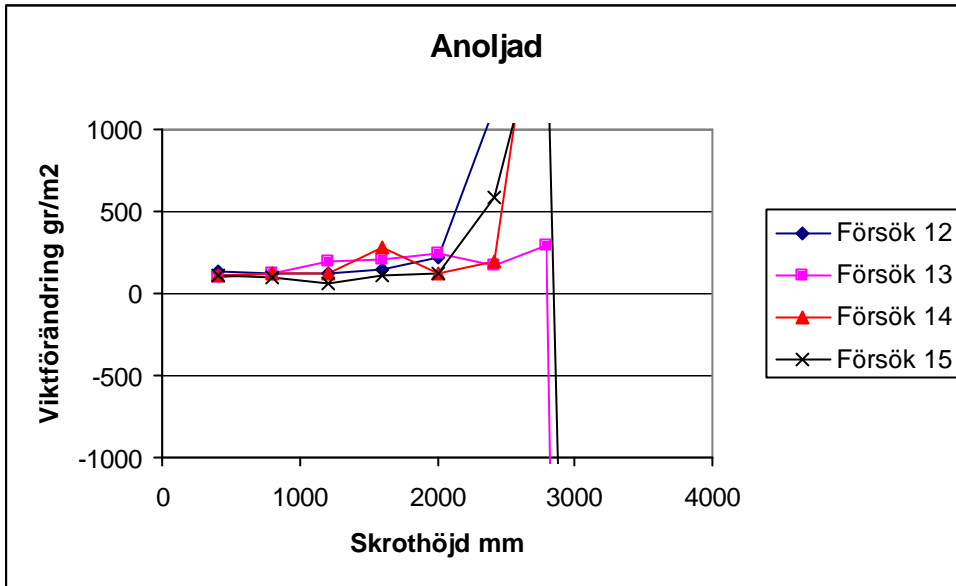
Resultat från vägning av de utplacerade provbitarna före och efter förvärmning visas i Figur 15-21. Det framgår att materialen både kan öka och minska i vikt. En viktökning kan tolkas som glödsksalsbildning medan en viktminskning indikerar att ytbeläggningar av plast, färg och eventuell metalliskt material drivits av. Det är troligt att ett enskilt prov blivit utsatt för båda fenomenen.

För de blanka respektive anoljade materialen har vi däremot enbart viktökning. Materialen saknar beläggning och viktökningen är större högre upp i schaktet vilket direkt kan jämföras med resultat från glödsksalsbildning på termoelementens skyddsrör.



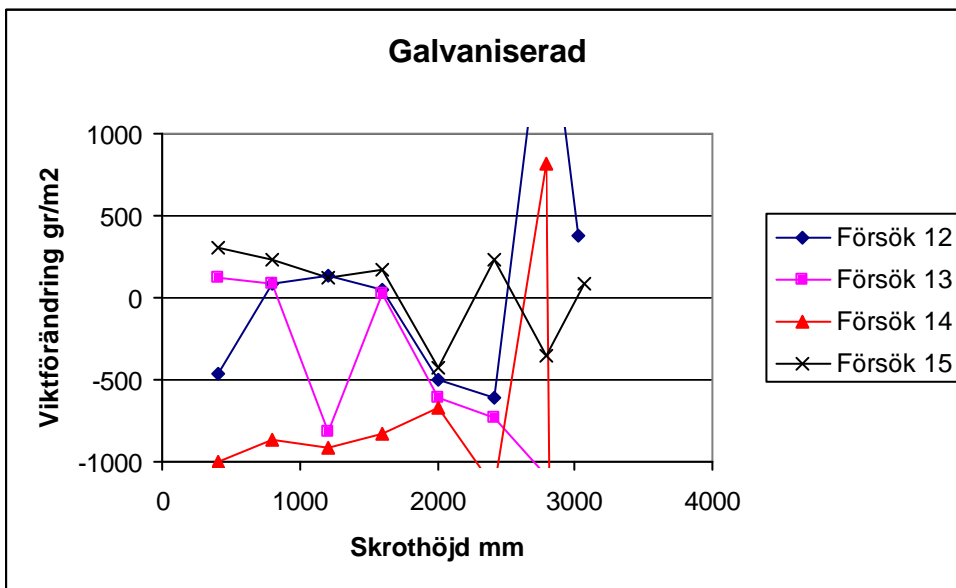
Figur 15 – Viktsförändring provbit blank

Stora negativa viktavvikelser kan förklaras av att glödsksal lossnat vid hantering innan vägning.

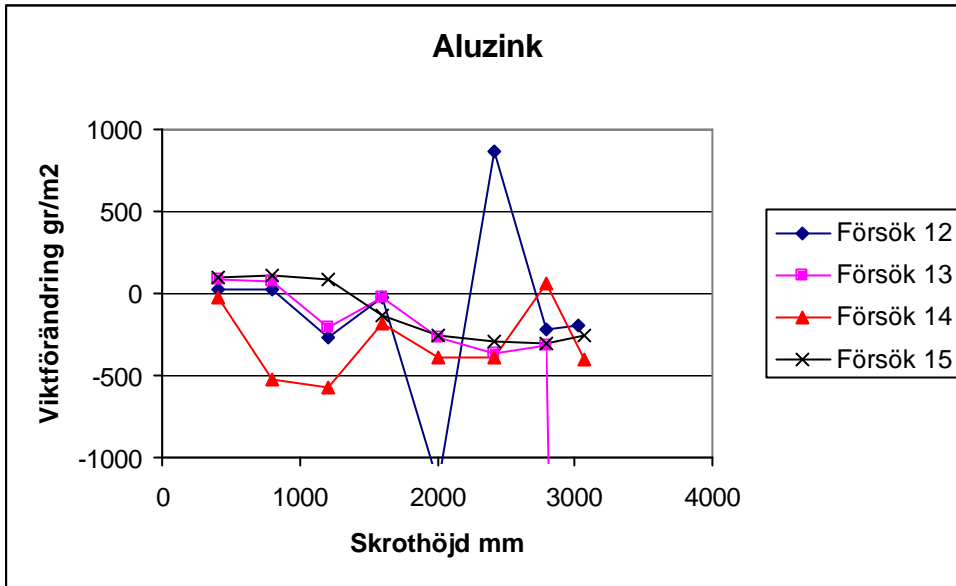


Figur 16 – Viktsförändring provbit anoljad

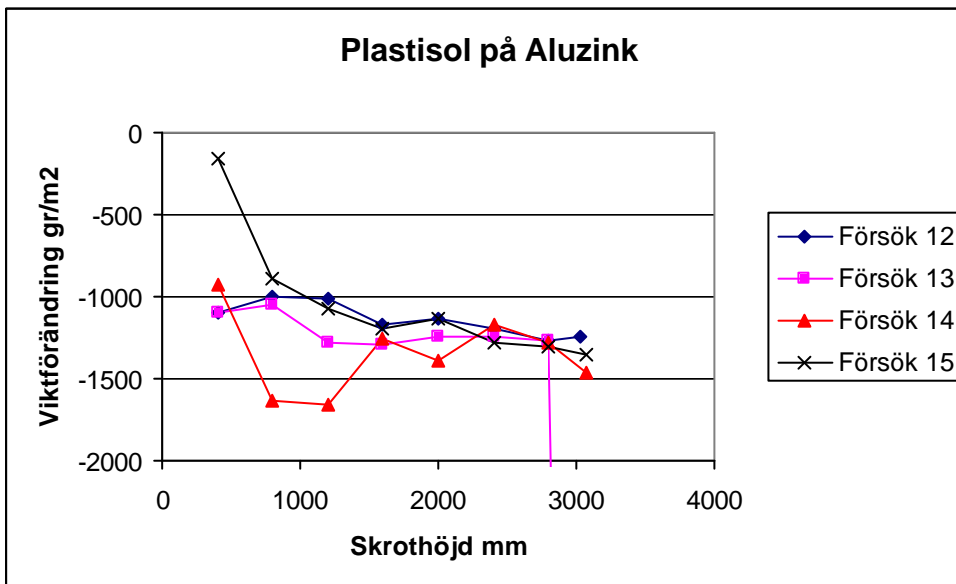
De belagda materialen uppvisar mer skiftande resultat med undantag av försök 15. En trolig orsak är att försök 12, 13 och 14 kvävgaskyldes medströms d v s stora delar av beskickningen uppnådde temperaturer tillräckliga för plast och färgkok efter de egentliga försöken.



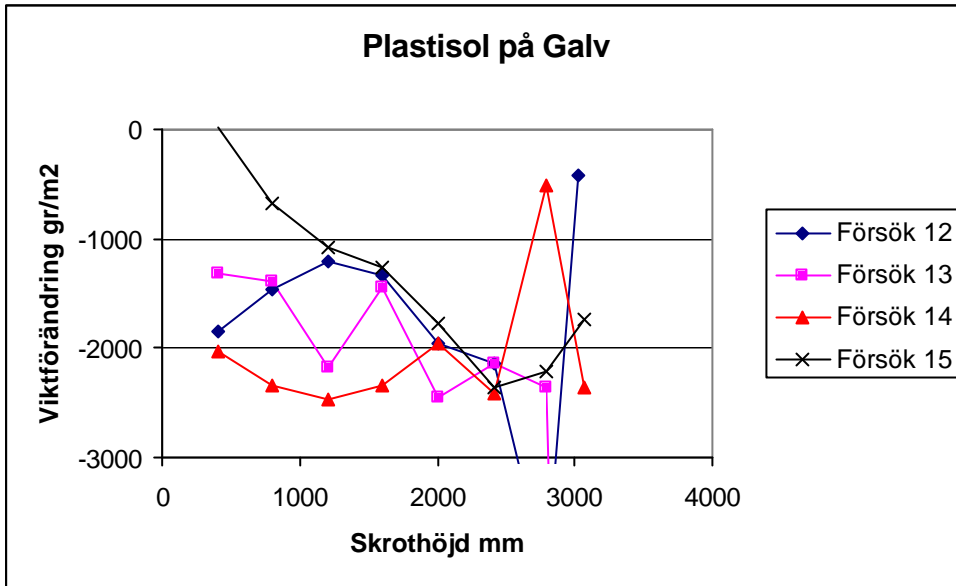
Figur 17 – Viktsförändring provbit galvaniserad



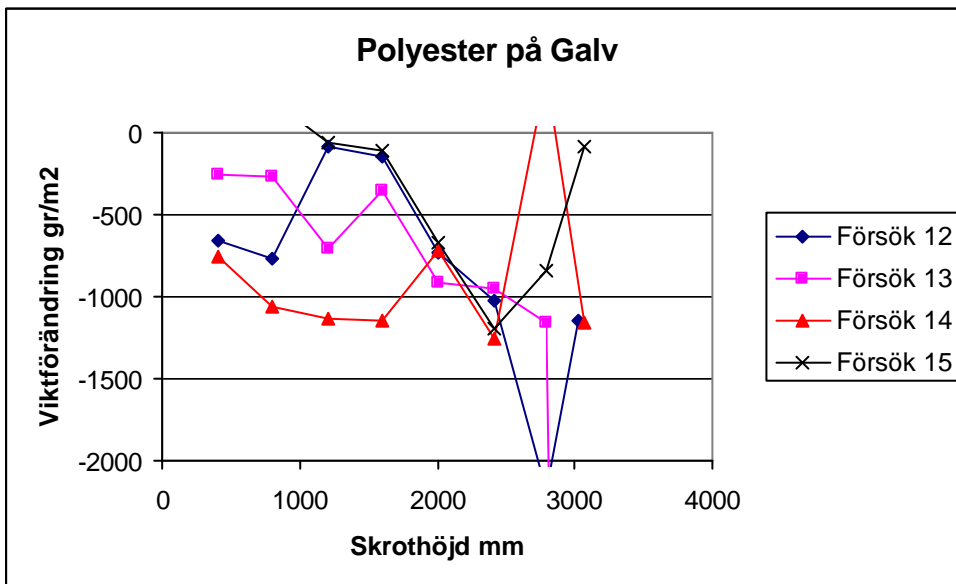
Figur 18 – Viktsförändring provbit aluzink



Figur 19 – Viktsförändring provbit plastisol på aluzink

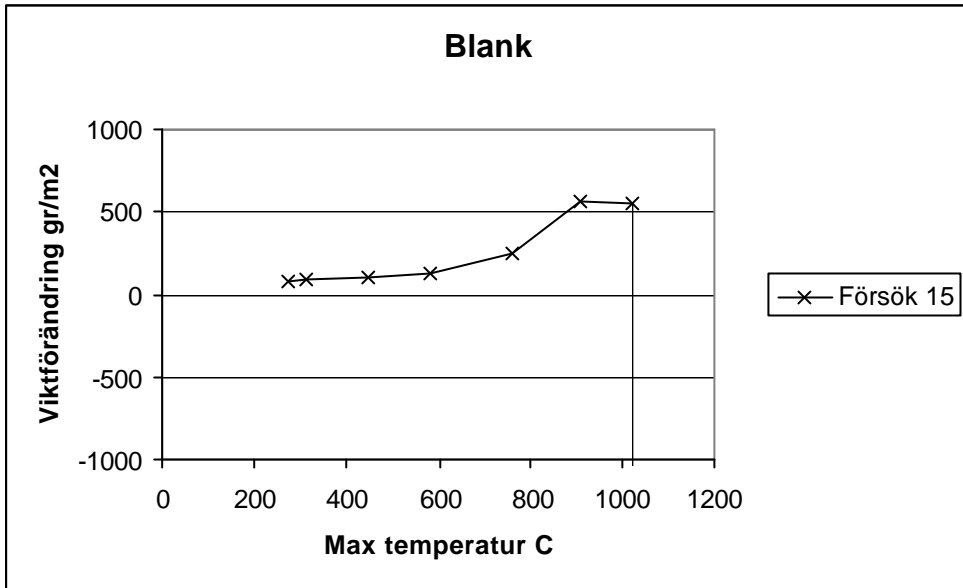


Figur 20 – Viktsförändring provbit plastisol på galv

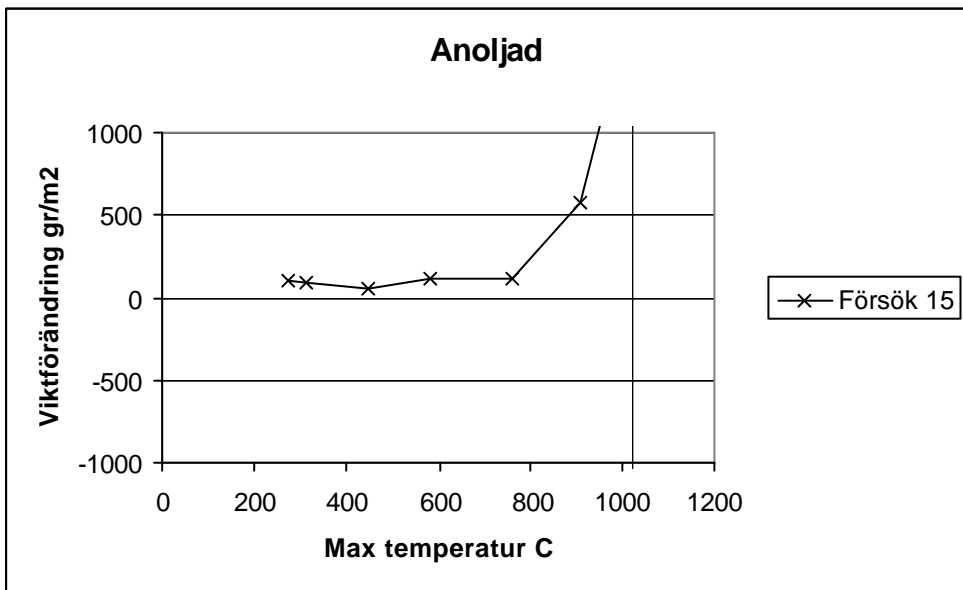


Figur 21 – Viktsförändring provbit polyester på galv

Då kylningen genomförts motströms i försök 15 kan även maxtemperaturen för respektive nivå bestämmas, Figur 22-28. Av samma skäl framstår resultaten mer systematiska och kan förmodas vara mer representativa för en framtida process.

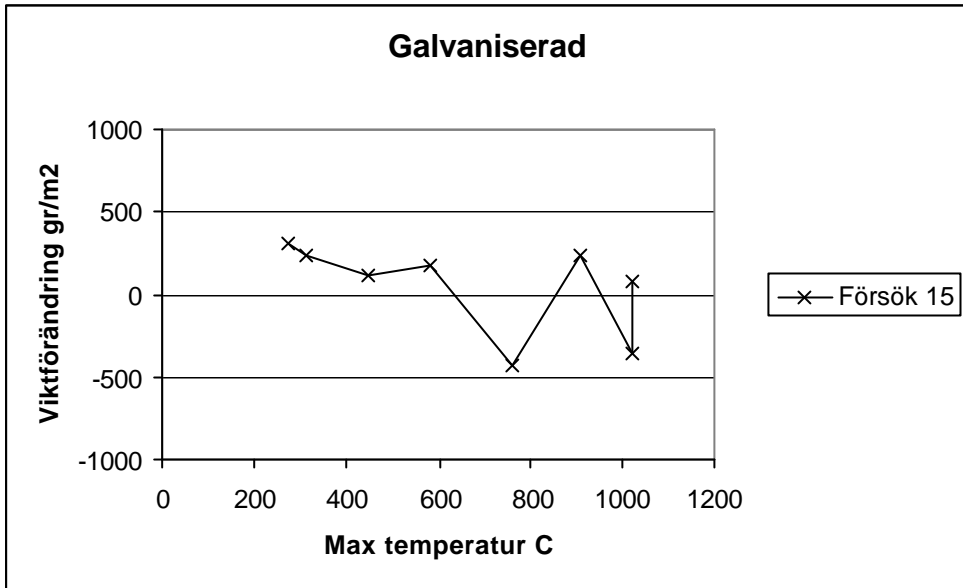


Figur 22 - Viktsförändring provbit blank, försök 15



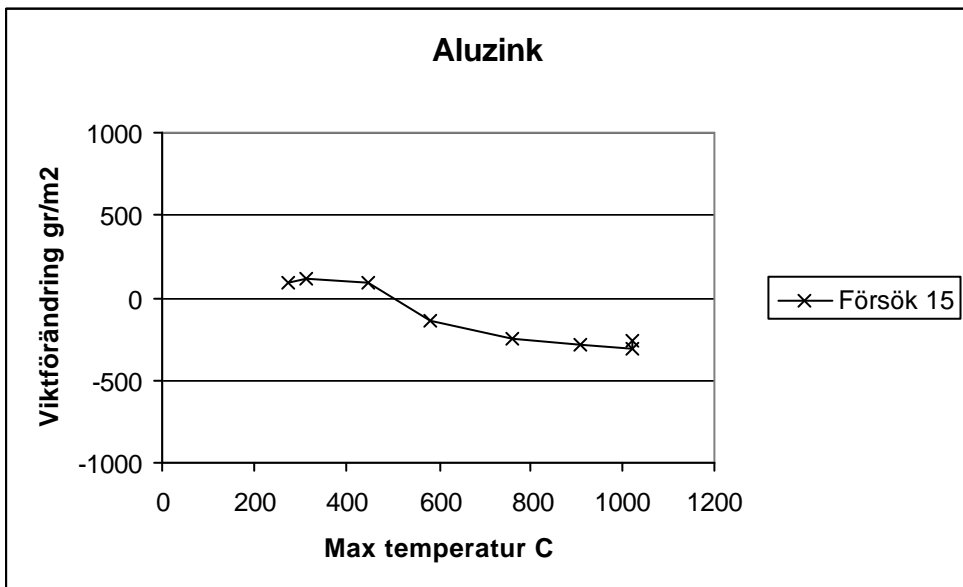
Figur 23 - Viktsförändring provbit anoljad, försök 15

Materialen utan beläggning påverkas i likhet med skyddsören främst med viktsökning i temperaturer över 600-700 °C. Den stora viktsminskningen på det översta provet beror på att glödskalet förlorats under hantering.



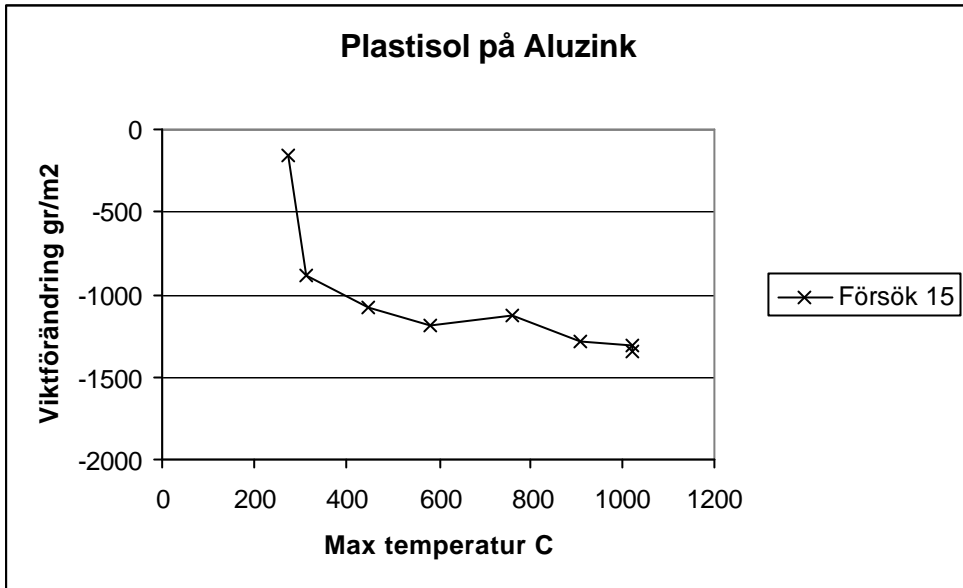
Figur 24 - Viktsförändring provbit galvaniserad, försök 15

De galvaniserade materialet ökar i vikt i de kallare zonerna och tappar vikt om temperaturen varit över 600 °C. Över denna nivå kan man inte utan kemisk analys fastställa graden av zinkförångning och eventuell glödskaalsbildning.



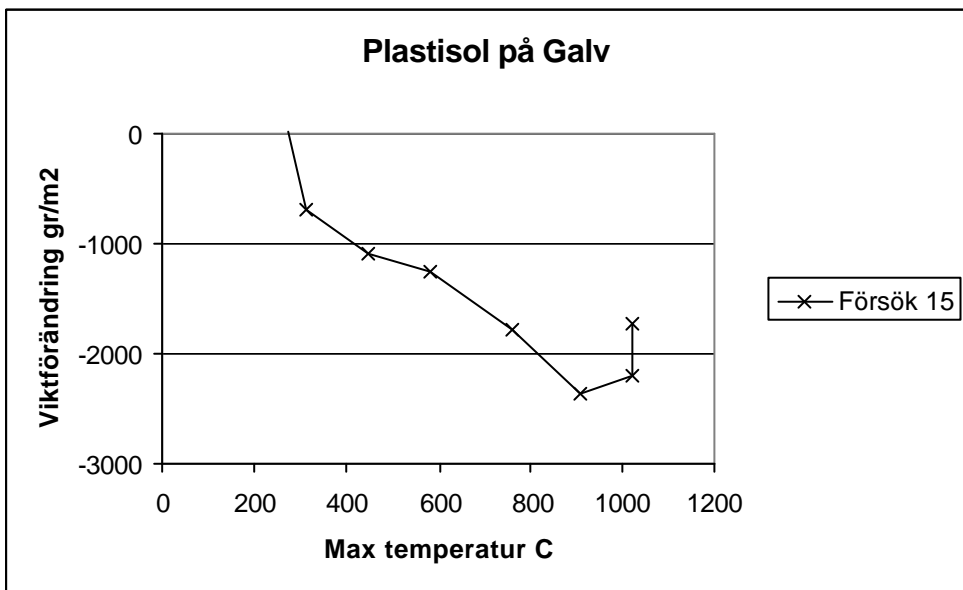
Figur 25 - Viktsförändring provbit aluzink, försök 15

Aluzinkproven påminner om galvat material. En tydlig skillnad är att vikten är stabilare i de högre temperaturområdet.



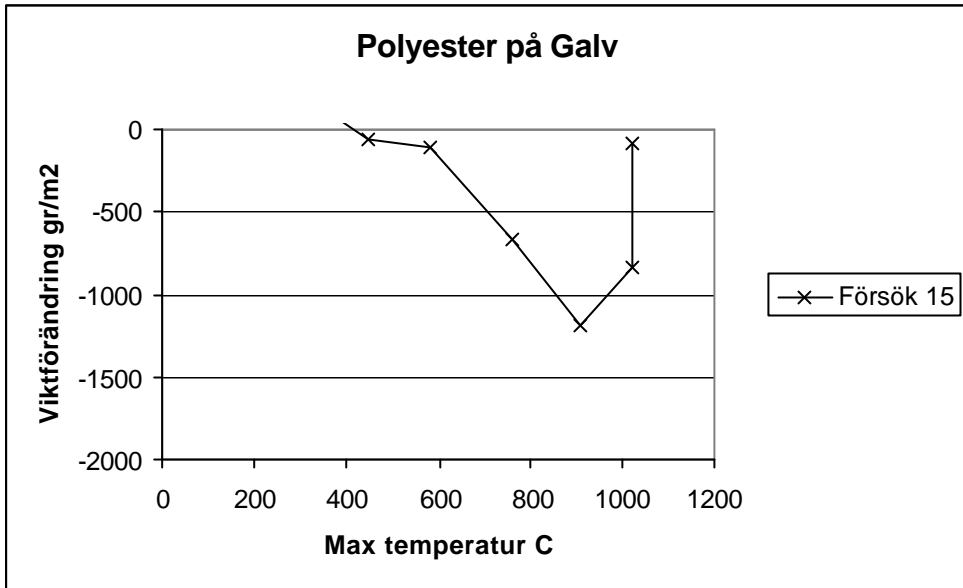
Figur 26 - Viktsförändring provbit plastisol på aluzink, försök 15

Plastisolbeläggningen tycks lämna proven i ett temperaturområde under 300°C. Där-
efter uppvisas ett nära identiskt beteende med de rena aluzinkproven.



Figur 27 - Viktsförändring provbit plastisol på galv, försök 15

Plastisol på galv uppnår en minsta vikt vid ca 900 °C. För de högsta temperaturerna
fås, i likhet med de enbart galvade proven, en viktsökning.



Figur 28 - Viktsförändring provbit polyester på galv, försök 15

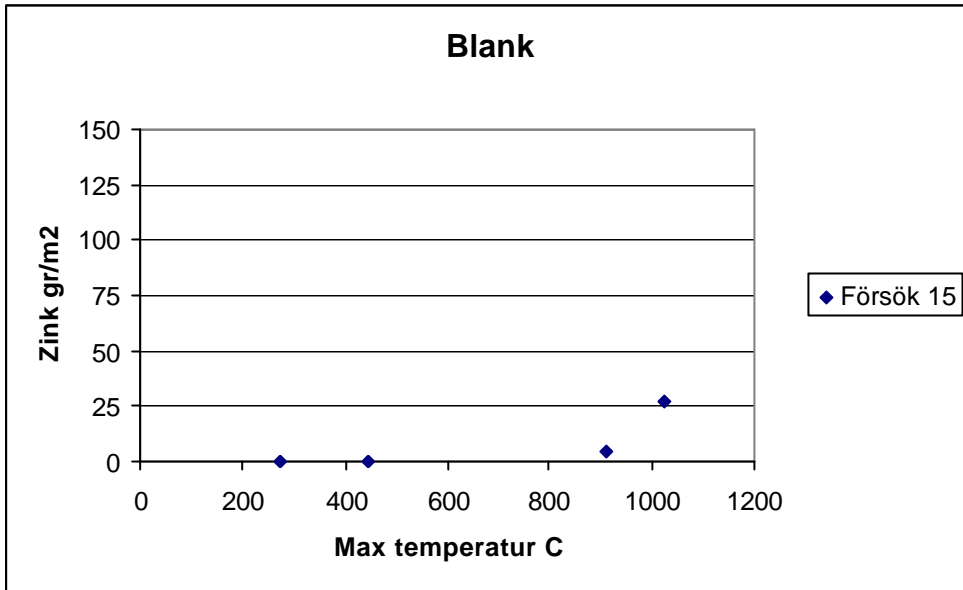
Polyester på galv uppvisar liknade viktsförändringar som plastisol på galv.

5.3.2 Kemisk analys

Försök 15 valdes för en mer detaljerad kemisk analys med avseende på restmängder av zink. Provbitar från nivå 400, 1200, 2400 och 2800 mm analyserades genom att ytskikten lösts i syra för våtkemisk analys av total zinkhalt. För Aluzink och Galv har även provbitar från nivåerna 1600 och 2000 mm analyserats.

Blank

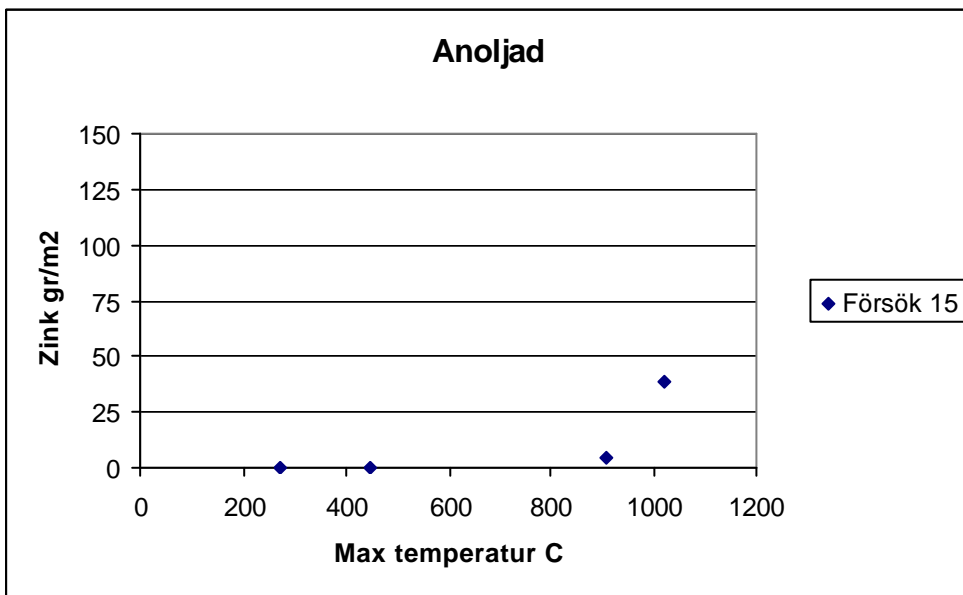
Materialet är fritt från zink innan förvärmning. En oväntad kontaminering av zink observeras i de prov som placerats högst.



Figur 29 - Zinkbeläggning provbit blank, försök 15

Anoljad

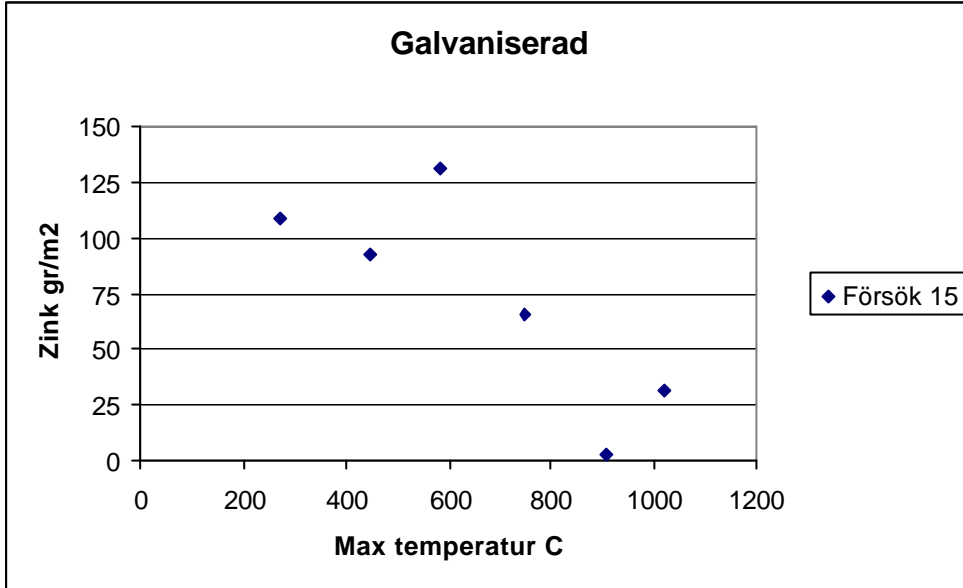
Materialet är liksom för blankt material fritt från Zink före försök, kontaminering har skett på den bit som varit högst upp.



Figur 30 - Zinkbeläggning provbit anoljad, försök 15

Galvaniserad

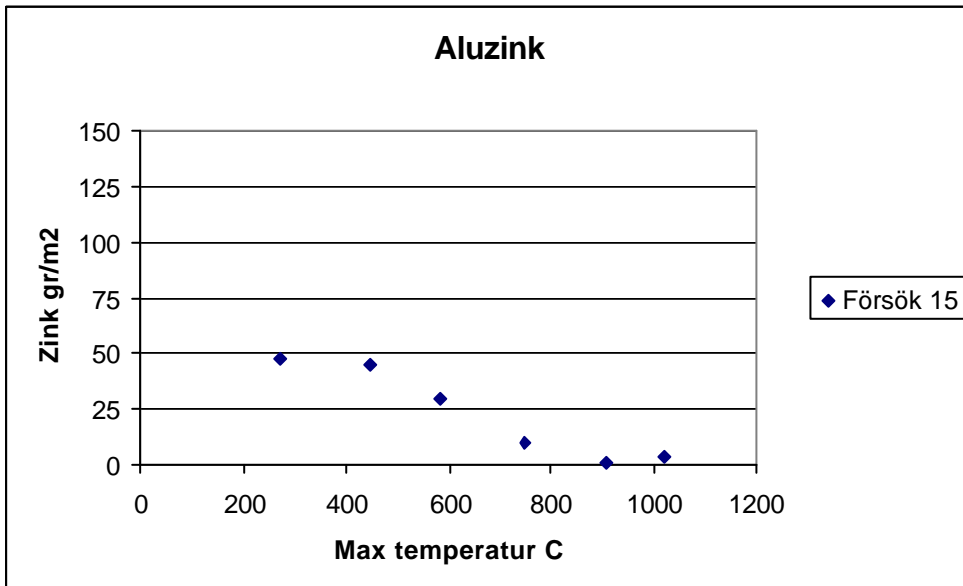
Galvaniserad plåt har efter tillverkning 100 till 350 gr zink/m², De delar som varit utsatta för värme har minskat påtagligt minskade zinkhalter.



Figur 31 - Zinkbeläggning provbit galv, försök 15

Aluzink

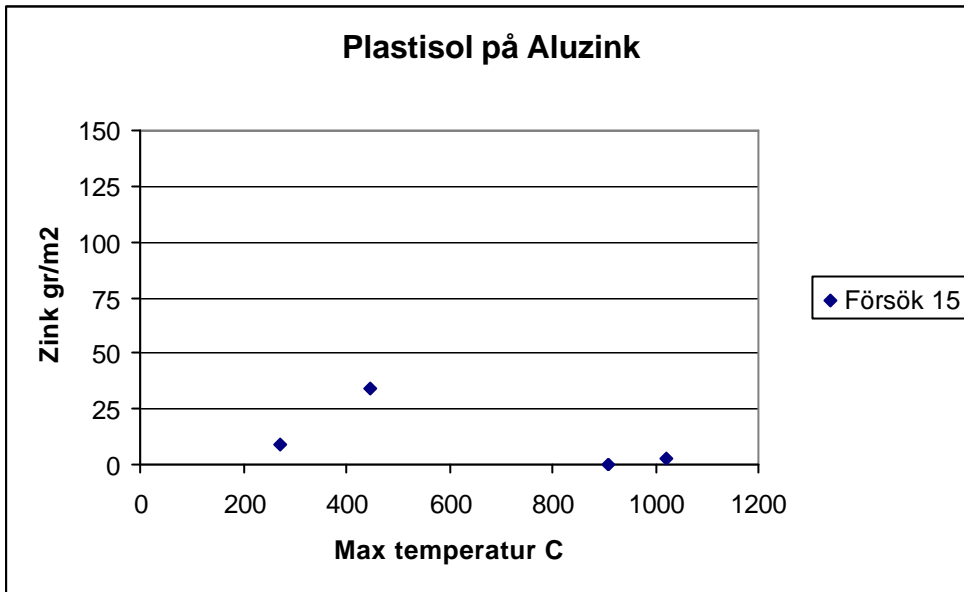
Beläggningen på prima produkt motsvarar 43 till 81 gr zink/m², även här har de varmare bitarna befriats från Zink.



Figur 32 - Zinkbeläggning provbit aluzink, försök 15

Plastisol på Aluzink

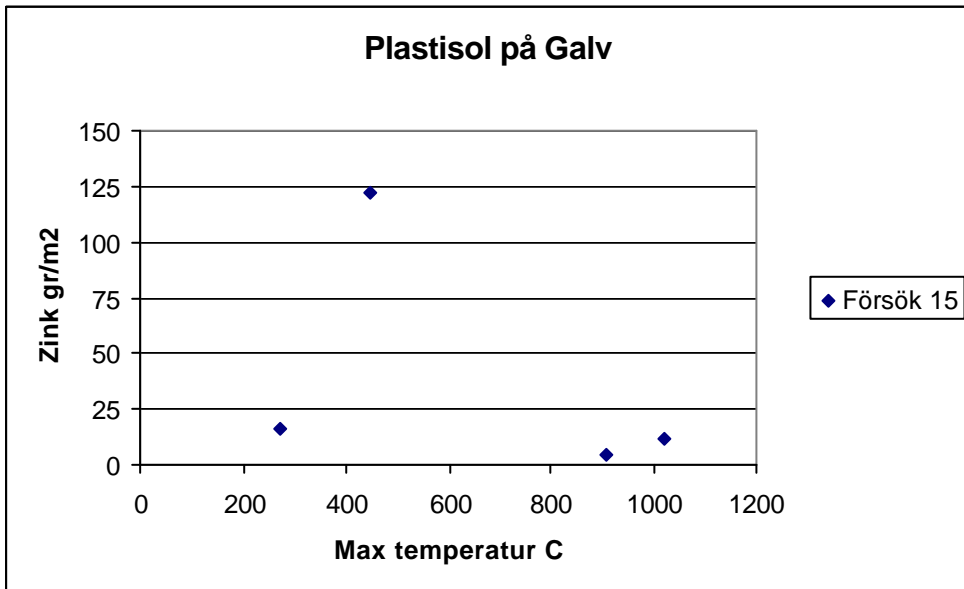
Plastisolbeläggnen tycks inte påverka resultatet från ren Aluzink.



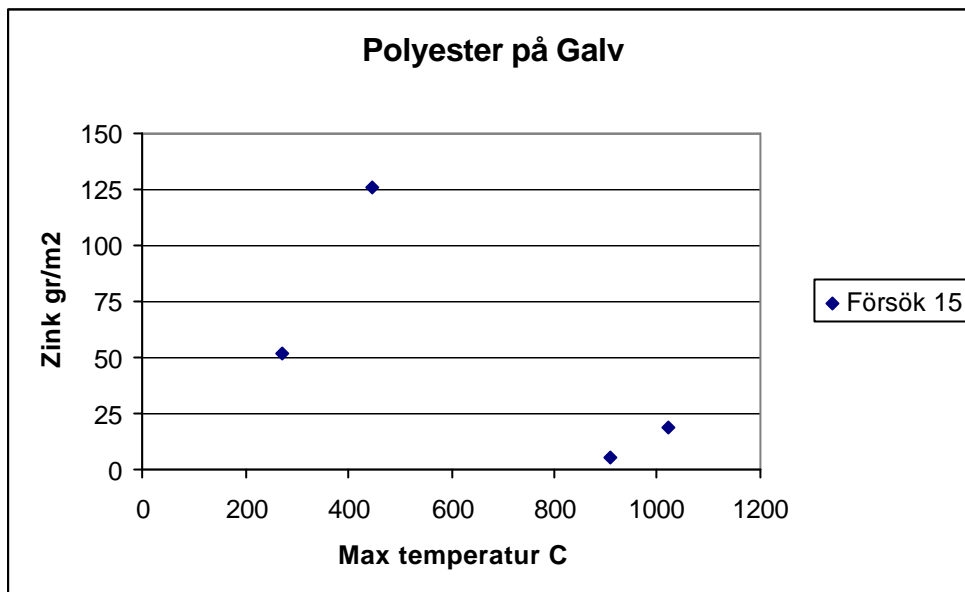
Figur 33 - Zinkbeläggnen provbit plastisol på aluzink, försök 15

Plastisol på Galv och Polyester på Galv

Även här skiljer sig inte material med organisk beläggnen från rena galvbeläggnen.



Figur 34 - Zinkbeläggnen provbit plastisol på galv, försök 15



Figur 35 - Zinkbeläggning provbit polyester på galv, försök 15

6 DISKUSSION

Möjligheten att zinkrena skrot i samband med skrotförvärmning är tydlig och oberoende av ytterligare organisk beläggning. Det idealiska materialet för zinkrenande förvärmning tycks vara Aluzink med tålighet mot glödsksalsbildning och bra resultat för zinkrening. Resultaten överensstämmer väl med vad som kan förväntas utifrån kända termodynamiska samband. För effektiv rening krävs temperaturer i närheten av 800 °C.

En processekonomisk förutsättning är att industrin effektivt kan utnyttja ett zinkrent och förvämt skrot vid smältning. Tillämpning är möjligt för både konverter och ljusbågsugn. För konvertern kan metoden bredda råvarubasen för skrot och minska behovet av råjärn. Kunskap om förvärmningens gynnsamma inverkan på förbrukningstal i ljusbågsugn har länge varit känt. En allmänt accepterad av processen har hindrats av avsaknaden av effektiva metoder att rena rökgaserna från förvärmning. Ny förvärmningsteknik och nya filteralternativ gör att förutsättningarna håller på att förbättras. Detta kartläggs i en annan parallell studie.

Till tidigare starka argument för en fortsatt utveckling av förvärmning kan även möjligheten för zinkrening läggas.