



(10) **AT 515414 A4 2015-09-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 255/2014  
(22) Anmeldetag: 07.04.2014  
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2015

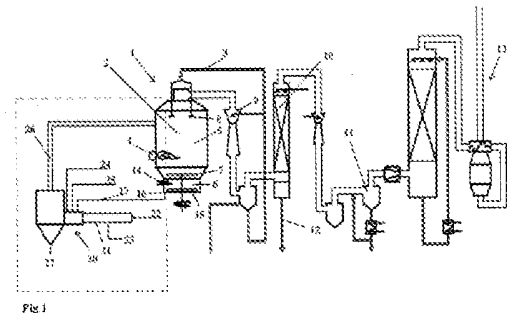
(51) Int. Cl.: **C23G 1/36** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:  
AT 395312 B  
AT 409373 B  
AT 407757 B  
DE 2251385 A1

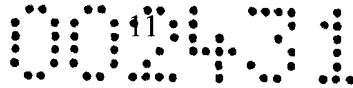
(71) Patentanmelder:  
ANDRITZ AG  
8045 GRAZ (AT)  
(72) Erfinder:  
Starcevic Jovan Dipl.Ing. Dr.techn.  
1230 Wien (AT)  
Coronado Luis Dipl.Ing.  
1020 Wien (AT)  
(74) Vertreter:  
Tschinder Thomas Dr.  
8045 Graz (AT)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen mit Oxidaufbereitung**

(57) Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der Lösungen in einem Sprühröstreaktor (2) und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase, wobei durch das Sprührösten Metalloxide gebildet werden. Erfindungsgemäß werden die Metalloxide unmittelbar nach dem Sprührösten mit Hilfe eines Reduktionsmittels (24) in einem separaten Reduktionsofen (20) reduziert. Den Gegenstand dieser Erfindung bildet auch eine Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.



AT 515414 A4 2015-09-15

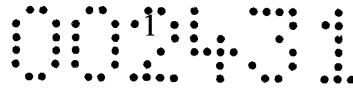


### Zusammenfassung

Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen  
5 Lösungen durch Sprührösten der Lösungen in einem Sprühröstreaktor (2) und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase, wobei durch das Sprührösten Metalloxide gebildet werden. Erfindungsgemäß werden die Metalloxide unmittelbar nach dem Sprührösten mit  
10 Hilfe eines Reduktionsmittels (24) in einem separaten Reduktionsofen (20) reduziert.

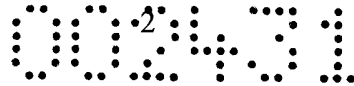
Den Gegenstand dieser Erfindung bildet auch eine Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.

(Fig. 1)



## **Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung von Säure aus metallhaltigen Lösungen mit Oxidaufbereitung**

- Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen dieser Säuren. Durch Sprührösten der Lösungen und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase werden einerseits die Säuren regeneriert und andererseits Metalloxide gebildet.
- Den Gegenstand dieser Erfindung bildet auch eine Vorrichtung mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird.
- Bei den metallhaltigen Lösungen der Säuren handelt es sich vorzugsweise um HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, Fe-, Cr-, Mn-, Ni-Verbindungen und um Mischungen aus diesen Verbindungen. Zur Rückgewinnung von Säuren werden bekanntermaßen wässrige Lösungen von Metallverbindungen mit Hilfe von Düsen in feinen Tropfen in einen beheizten Reaktor, einem sogenannten Sprühröstreaktor, gesprüht. Durch die Wärmentwicklung verdampft zuerst die Flüssigkeit (Verdampfungsphase) und anschließend beginnen sich die Metallverbindungen zu zersetzen (Oxidationsphase). Die Tropfen fallen im freien Fall zum Reaktorunterteil und werden innerhalb weniger Sekunden geröstet, d.h. pyrolytisch in ein Metalloxid und einen Säureanteil getrennt. Die Zersetzung findet bei Temperaturen zwischen 450°C - 900°C, vorzugsweise bei 550°C-700°C statt. Die Säureanteile werden am Reaktorkopf und das Oxid über eine Öffnung im Reaktorboden entfernt. Die Säureanteile werden anschließend absorbiert bzw. kondensiert.

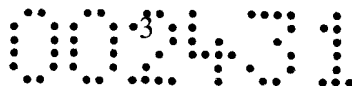


Derartige Säureregenerationsverfahren sind aus der AT395312B bekannt. Auch für die HCl-Zersetzung sind analoge Verfahren zum Beispiel aus der AT264248B bekannt. Hier wird die zu regenerierende metallhaltige Lösung der Salzsäure im  
5 Gegenstrom durch das Abgas verdampft und anschließend im Reaktor zersetzt.

Der Sprühröstreaktor kann durch Einbauten auch in zwei Zonen unterteilt sein, wobei in der oberen Zone eine  
10 Verdampfung bei niedriger Temperatur und in einer weiteren, direkt anschließenden Zone eine Zersetzung bei hoher Temperatur stattfindet. Ein derartiger Reaktor wird in der AT407757B beschrieben.

15 Wegen der kurzen Verweilzeit ist immer ein gewisser Restsäureanteil an das Metall, z.B. Eisen, gebunden, der oft nicht ausreichend entfernt werden kann und als störende Verunreinigung (Säurereste) im Oxid verbleibt. Daher sind auch Sprühröstreaktoren bekannt, bei denen im Reaktor in  
20 einem nachfolgenden abgetrennten Bereich eine weitere Oxidation bzw. ein Nachrösten erfolgt. Dadurch kann eine vollständige Oxidation der Metallsalze enthaltenden Lösungen erreicht werden. Säurereste werden somit weitgehend vom Oxid entfernt, wodurch man ein trockenes,  
25 säurefreies Metalloxid erhält. Eine derartige Regenerationsanlage mit Nachröstung ist in der AT409373B beschrieben.

Speziell bei der Altsäureaufbereitung von verbrauchten  
30 Edelstahlbeizbädern mit sogenannten PYROMARS Anlagen (Säurerückgewinnungsanlagen) der Fa. Andritz entsteht ein pulverförmiges Metalloxid. Die Zusammensetzung des Oxids entspricht der Zusammensetzung des Zunders der gebeizten



Edelstahlbänder, es enthält im Wesentlichen Eisen (Fe), Chrom (Cr), Nickel (Ni), Mangan (Mn) und gegebenenfalls weitere Metalle.

- 5 Vor allem wegen des relativ hohen Nickelgehaltes der Metalloxide stellt der Erlös, welcher durch Oxidverwertung erzielt werden kann, einen wesentlichen Faktor bei der Wirtschaftlichkeit der PYROMARS Anlagen dar. Trotz dieser relativ hohen Marktwerte, stellt das Oxid aufgrund von  
10 fehlenden Aufbereitungstechnologien eher ein Problem dar.

In Europa wird das anfallende Metalloxid zu Industrieabfallaufbereitungsanlagen nach Schweden oder Frankreich geschickt. Bei der Fa. POSCO in Korea und in  
15 China (ZPSS) wird das Oxid im eigenen Werk wiederverwertet, indem es mit anderen Abfällen gemischt, zusammengepresst und anschließend der Stahlherstellung zugeführt wird. Es gibt jedoch auch andere Beispiele, wo Betreiber von Säureregenerationsanlagen noch keine zufriedenstellende  
20 Lösung für die Oxidverwertung haben. In Indien oder in Malaysia darf das Oxid auf Grund von gesetzlichen Exportbeschränkungen für eine Weiterbehandlung nicht exportiert werden. Von Werken in China wird das Oxid weit unter dem Marktwert verkauft, weil keine vernünftigen  
25 Recyclingmöglichkeiten gegeben sind.

Die oben erwähnte AT409373B beschreibt auch die Möglichkeit, die Nachröstung mit reduzierender Atmosphäre wie z.B. H<sub>2</sub>, Wasserdampf, Methan oder CO zu betreiben.  
30 Dadurch können in günstiger Weise bestimmte Oxidmodifikationen erhalten werden. Eine Nachröstung in reduzierender Atmosphäre hat jedoch den Nachteil, dass die oxidierende Atmosphäre im Oberteil des Reaktors von der



reduzierenden Atmosphäre im Unterteil getrennt werden muss.  
Dies ist aufwändig und meist nur unzureichend möglich.

Außerdem können in diesem unteren Reaktorbereich keine  
hohen Temperaturen von 1300-1700°C erzielt werden, welche  
5 jedoch für die vollständige Reduktion aller Metalloxide,  
vor allem Chrom, notwendig sind.

Diese Nachröstung in reduzierender Atmosphäre gemäß der  
AT409373B eignet sich daher primär zur Herstellung gewisser  
Oxidmodifikationen, jedoch nicht für eine weitgehend  
10 vollständige Reduktion des Oxids zu Metallen.

Verfahren zur Reduktion von Eisenoxid zu Eisen sind zwar  
bekannt, jedoch anlagentechnisch aufwendig und  
energieintensiv.

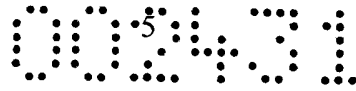
15

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein  
Verfahren und eine Vorrichtung bereitzustellen, mit der das  
bei der Säurerückgewinnung anfallende Metalloxid  
effizienter weiterverarbeitet werden kann.

20

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Gewinnung  
bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen  
dieser Säuren, bei dem die Metalloxide unmittelbar nach dem  
Sprührösten mit Hilfe eines Reduktionsmittels in einem  
25 separaten Reduktionsofen reduziert werden.

Dadurch können die anfallenden Metalloxide durch die  
Reduktion zu Metallen direkt vor Ort in ein hochwertigeres  
Produkt umgewandelt werden. Es ist kein zusätzliches  
30 Personal für die Oxidreduktion erforderlich.



Vorzugsweise werden die gebildeten Metalloxide direkt nach dem Sprührösten im warmen bzw. heißen Zustand dem Reduktionsofen zugeführt.

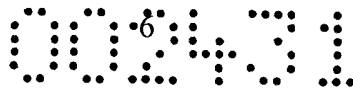
- 5 Das Metalloxid muss daher vor der Reduktion nicht getrocknet und vorgewärmt werden, da es vom Röstprozess noch heiß ist.

Die Abgase aus dem Reduktionsofen werden vorteilhafterweise dem Sprühröstreaktor zugeführt. Vorzugsweise werden sie tangential in den Sprühröstreaktor eingeleitet. Der Reduktionsofen braucht dadurch keine eigene Abgasreinigung, da diese Abgase direkt durch die Gasreinigungsanlage der Säurerückgewinnungsanlage gereinigt werden. Außerdem können die heißen Abgase des Reduktionsofens zur Beheizung des Sprühröstreaktors verwendet werden, dadurch sinkt der Gasverbrauch des Sprühröstreaktors.

Vorzugsweise werden die heißen Abgase des Reduktionsofens so in den Sprühröstreaktor eingeleitet, dass die für die Sprühröstung erforderlichen Strömungsverhältnisse eingehalten und durch die tangentiale Einleitung sogar verbessert werden, da dadurch ein Drall in der Strömung induziert wird.

25 Es ist sinnvoll, wenn als Reduktionsmittel für die Reduktion Kohlestaub verwendet wird, aber auch die Verwendung anderer Reduktionsmittel wie Koks, Wasserstoff, Methan oder Kohlenmonoxid ist denkbar.

Es ist auch denkbar, dass als Reduktionsmittel Aluminium-30 Pulver verwendet wird. Diese Thermitreaktion läuft sehr stark exotherm ab. Hier wäre außer der Zündenergie keine weitere Energiezufuhr für die Reduktionsreaktion erforderlich.



Es ist vorteilhaft, wenn der Reduktionsofen durch einen  
Plasmabrenner beheizt wird, dadurch lassen sich sehr hohe  
Temperaturen und gute Reduktionsbedingungen einstellen,  
wodurch auch hochreine Produkte, die im Wesentlichen nur  
5 aus Metallen bestehen, hergestellt werden können.

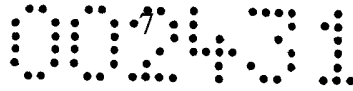
Es ist auch denkbar, dass der Reduktionsofen ein  
Schachtofen ist oder dass die Reduktion mit Hilfe einer  
zirkulierenden Wirbelschicht durchgeführt wird.

10

Gegenstand der Erfindung bildet auch eine entsprechende  
Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen  
Verfahrens, mit einem Oxidaustrag zur Ausbringung des im  
Sprühröstreaktor gebildeten Metalloxides. Der  
15 Sprühröstreaktor ist dabei mittelbar oder unmittelbar über  
eine Leitung für die Metalloxide mit dem Reduktionsofen  
verbunden, wo die Metalloxide zu Metallen reduziert werden.

Vorteilhafterweise ist die Abgasleitung des Reduktionsofens  
20 mit dem Sprühröstreaktor verbunden, sodass der  
Sprühröstreaktor durch die Abgase des Reduktionsofens  
zumindest teilweise beheizbar ist.

In Figur 1 ist ein mögliches Ausführungsbeispiel der  
25 erfindungsgemäßen Vorrichtung dargestellt. Die  
Säureregenerationsanlage 1 besteht aus einem  
Sprühröstreaktor 2, in den über eine Leitung 3 Abbeize,  
beispielsweise aus einer Mischsäurebeizanlage, über Düsen 8  
eingesprüht wird. Mittels eines Brenners 4, dem z.B. Gas  
30 und Verbrennungsluft zugeführt werden, wird die Abbeize  
erhitzt und zersetzt. In der Brennebene herrschen  
Temperaturen von 750°C bis über 1000°C. Vom Kopf des  
Sprühröstreaktors 2 werden die heißen Abgase zu einem



Staubabscheider 9 geleitet, in welchem die restlichen Feststoffe abgeschieden werden. Anschließend gelangen die Abgase zu einer Absorptionsanlage 10 und zu einer Kondensationsanlage 11. In der nachfolgenden Abgasreinigung 5 13 werden unter anderem Stickoxide entfernt. Derartige Anlagenteile zur Säurerückgewinnung sind den Fachkreisen hinlänglich bekannte und werden daher hier nicht genauer beschrieben.

10 Die regenerierte Säure wird über die Leitung 12 abgeführt und kann dem Beizprozess neuerlich zugeführt werden.

Unterhalb der Röstzone 5 befindet sich eine Nachröstzone 6. Die beiden Zonen 5 und 6 werden durch ein rotierendes 15 Krählerwerk 7 getrennt. Durch das Krählerwerk werden die Metalloxidteilchen ins Reaktorzentrum befördert, wo sie durch ein Loch in die Nachröstzone 6 fallen.

Die Beheizung der Nachröstzone 6 erfolgt über einen Gasbrenner 14. Am Boden des Nachrösters 6 ist ein weiteres 20 Krählerwerk 15 angeordnet, das das Oxid von der Mitte des Nachröstbereiches an den Rand zum Oxidaustrag 16 transportiert.

Die Metalloxide gelangen über die Leitung 17 in den 25 Reduktionsofen 20. Die Metalloxide sind dabei noch vom vorangegangenen Röstprozess heiß und müssen nicht vorgewärmt und auch nicht getrocknet werden.

Der Reduktionsofen 20 wird hier durch einen Plasmabrenner 30 21, dem Gas 22 und elektrische Energie 23 zugeführt werden, beheizt. Im Plasmabrenner 21 wird elektrische Energie in Wärme umgewandelt und auf das Gas 22 übertragen, welches sich im Plasmazustand befindet. Mit Hilfe des



Plasmabrenners 21 können Temperaturen von über 3000°C erreicht werden.

Dem Reduktionsofen 20 wird neben den Oxiden auch ein  
5 Reduktionsmittel 24 zugeführt, dabei kann es sich  
beispielsweise um Kohlenstaub, Methan, Wasserstoff,  
Kohlenmonoxid oder um ein Synthesegas handeln, auch die  
Zufuhr von Aluminiumpulver ist denkbar.

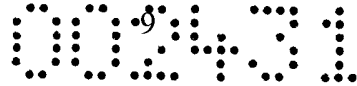
Gegebenenfalls kann dem Reduktionsofen 20 ein weiteres  
10 Additiv über die Leitung 25 zugeführt werden, z.B. ein  
Schlackenbildner, um ein reineres Metall zu erhalten.

Im Reduktionsofen 20 wird das Metalloxid durch das  
Reduktionsmittel 24 reduziert und in die reine Metallform  
15 überführt. Das hochreine Produkt 27 besteht im Falle einer  
Mischsäureregeneration im Wesentlichen aus Eisen (Fe),  
Chrom (Cr), Nickel (Ni) und Mangan (Mn). Es kann daher  
leicht weiterverkauft werden bzw. einem Schmelzofen bei der  
Stahlherstellung zugeführt werden.

20

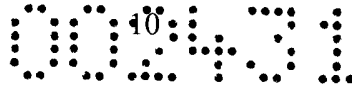
Die heißen Abgase (ca. 1200°C) aus dem Reduktionsofen 20  
werden über die Abgasleitung 26 dem Sprühröstreaktor 2  
zugeführt. Die Abgase haben dabei eine Temperatur von etwa  
1200°C. Dadurch braucht der Reduktionsofen 20 einerseits  
25 keine eigene Absaugung oder Abgasreinigung. Andererseits  
werden die heißen Abgase im Sprühröstreaktor 2 für die  
Röstung verwendet, dadurch sinkt der Gasverbrauch des  
Sprühröstreaktors 2 gegenüber herkömmlicher Reaktoren.

30 Die in der Zeichnung dargestellte Ausführungsform stellt  
lediglich eine bevorzugte Ausführung der Erfindung dar. Die  
Erfindung umfasst auch andere Ausführungsformen, bei denen  
beispielsweise der Sprühröstreaktor nur eine Zone aufweist.



### Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der Lösungen  
5 in einem Sprühröstreaktor (2) und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase, wobei durch das Sprührösten Metalloxide gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide unmittelbar nach dem Sprührösten mit Hilfe eines Reduktionsmittels (24) in einem  
10 separaten Reduktionsofen (20) reduziert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gebildeten Metalloxide direkt nach dem Sprührösten noch im warmen bzw. heißen Zustand dem Reduktionsofen (20)  
15 zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgase aus dem Reduktionsofen (20) dem Sprühröstreaktor (2) zugeführt werden.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel (24) für die Reduktion der Metalloxide Kohlestaub verwendet wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reduktionsofen (20) durch einen Plasmabrenner (21) beheizt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgase aus dem Sprühröstreaktor (2) und die Abgase aus dem Reduktionsofen (20) zusammengeführt und gemeinsam gereinigt werden.



7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sprühröstreaktor (2) zumindest teilweise durch die heißen Abgase aus dem Reduktionsofen (20) beheizt wird.
- 5 8. Vorrichtung zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der Lösungen in einem Sprühröstreaktor (2) mit einem Oxidaustrag (16) zur Ausbringung der im Sprühröstreaktor (2) gebildeten Metalloxide, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- 10 der Sprühröstreaktor (2) mittelbar oder unmittelbar über eine Leitung (17) für die Metalloxide mit einem Reduktionsofen (20) verbunden ist, wobei die Metalloxide im Reduktionsofen (20) durch die Zugabe eines Reduktionsmittels (24) reduzierbar und so in die Metallform
- 15 (27) überführbar sind.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Abgasleitung (26) des Reduktionsofens (20) mit dem Sprühröstreaktor (2) verbunden ist, sodass der
- 20 Sprühröstreaktor (2) durch die Abgase des Reduktionsofens (20) zumindest teilweise beheizbar ist.
10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reduktionsofen (20) durch einen
- 25 Plasmabrenner (21) beheizt ist.

002431

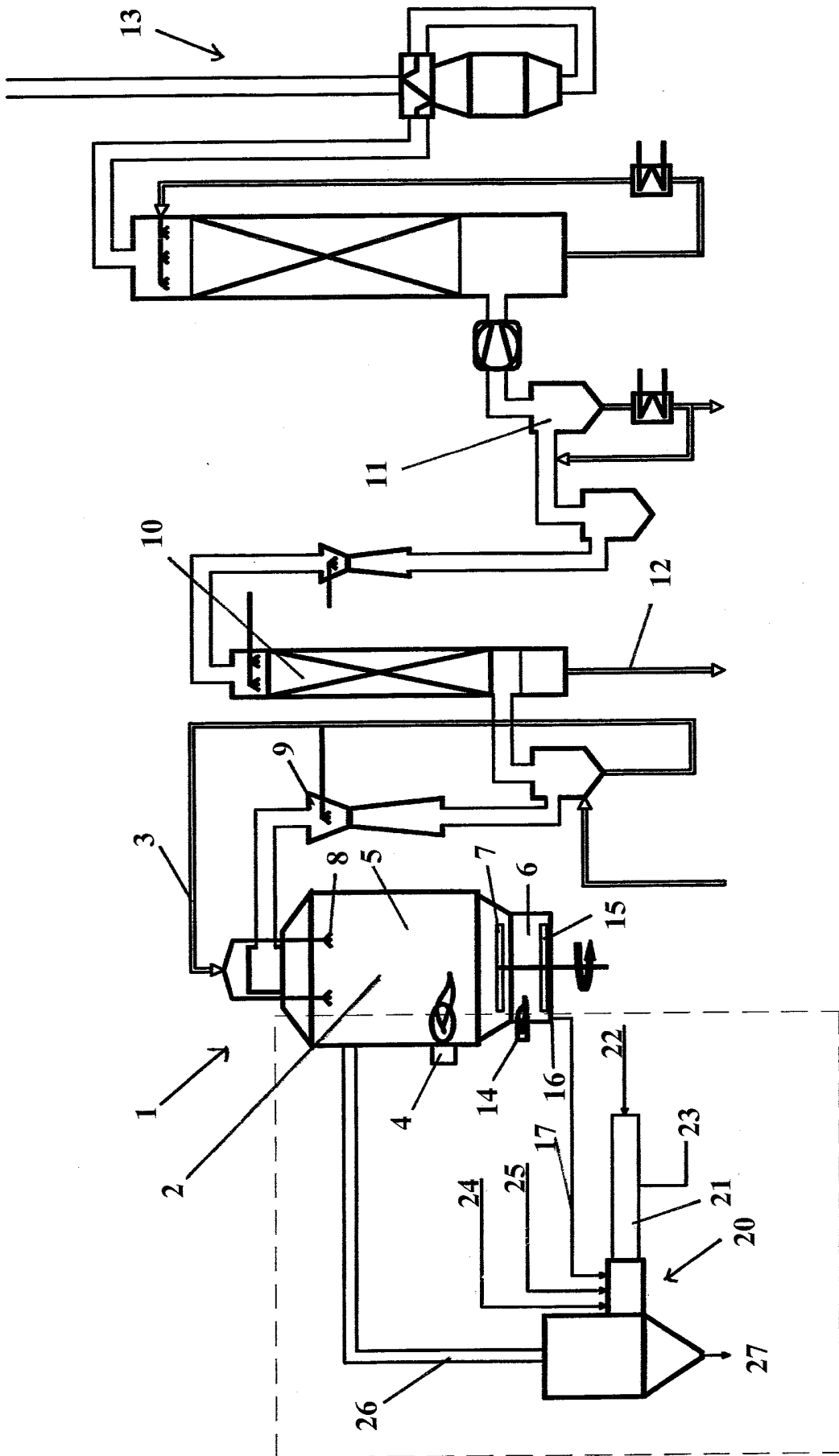
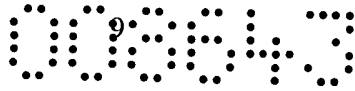
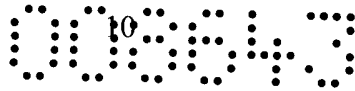


Fig.1



### Neue Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der Lösungen  
5 in einem Sprühröstreaktor (2) und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase, wobei durch das Sprührösten Metalloxide gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metalloxide unmittelbar nach dem Sprührösten mit Hilfe eines Reduktionsmittels (24) in einem  
10 separaten Reduktionsofen (20) reduziert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die gebildeten Metalloxide direkt nach dem Sprührösten noch im warmen bzw. heißen Zustand dem Reduktionsofen (20)  
15 zugeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgase aus dem Reduktionsofen (20) dem Sprühröstreaktor (2) zugeführt werden.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsmittel (24) für die Reduktion der Metalloxide Kohlestaub verwendet wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reduktionsofen (20) durch einen Plasmabrenner (21) beheizt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abgase aus dem Sprühröstreaktor (2) und die Abgase aus dem Reduktionsofen (20) zusammengeführt und gemeinsam gereinigt werden.



7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Sprühröstreaktor (2) zumindest teilweise durch die heißen Abgase aus dem Reduktionsofen (20) beheizt wird.

5 8. Vorrichtung zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der Lösungen in einem Sprühröstreaktor (2) mit einem Oxidaustrag (16) zur Ausbringung der im Sprühröstreaktor (2) gebildeten Metalloxide, **dadurch gekennzeichnet, dass**  
10 der Sprühröstreaktor (2) über eine Leitung (17) für die Metalloxide mit einem Reduktionsofen (20) verbunden ist, wobei die Metalloxide im Reduktionsofen (20) durch die Zugabe eines Reduktionsmittels (24) reduzierbar und so in die Metallform (27) überführbar sind.

15

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Abgasleitung (26) des Reduktionsofens (20) mit dem Sprühröstreaktor (2) verbunden ist, sodass der Sprühröstreaktor (2) durch die Abgase des Reduktionsofens  
20 (20) zumindest teilweise beheizbar ist.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Reduktionsofen (20) durch einen Plasmabrenner (21) beheizt ist.

25