



(19)

REPUBLIK  
ÖSTERREICH  
Patentamt

(10) Nummer:

AT 408 764 B

(12)

## PATENTSCHRIFT

- (21) Anmeldenummer: 623/97 (51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C23G 1/36  
(22) Anmeldetag: 11.04.1997  
(42) Beginn der Patentdauer: 15.08.1999  
(45) Ausgabetag: 25.03.2002

- 
- (56) Entgegenhaltungen:  
DE 1546164A DE 1621615A DE 2202813A  
US 3442608A US 3658483A AT 403698B  
US 3578401A US 3399964A GB 1311757A  
DRUCKSCHRIFT "HYDROCHLORIC ACID  
REGENERATION AS APPLIED TO THE STEEL  
AND MINERAL PROCESSING INDUSTRIES" VON  
A. CONNORS CIM. BULLETIN, FEBRUARY 1975.
- (73) Patentinhaber:  
S.A.D. ENGINEERING INDUSTRIEANLAGEN  
PLANUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.  
A-1060 WIEN (AT).
- (72) Erfinder:  
KRIVANEC HEINZ DR.  
WIEN (AT).

- 
- (54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG BZW. RÜCKGEWINNUNG VON SALZSÄURE AUS  
METALLCHLORIDHÄLTIGEN LÖSUNGEN, INSbesondere VERBRAUCHTER BEIZSÄURE

AT 408 764 B

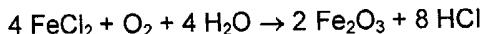
- (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallchlorid-hältigen Lösungen, insbesondere verbrauchter Beizsäure, durch Umsetzung der Metallchloride in Metalloxide unter Freisetzung von HCl-hältigem Röstgas, wobei zumindest ein Teil der metallchlorid-hältigen Lösung vor dem Umsetzungsschritt durch direkten Kontakt mit dem HCl-hältigen Röstgas aus dem Umsetzungsschritt vorkonzentriert wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vorkonzentrierung in der vorkonzentrierten Lösung vor dem Umsetzungsschritt der Gehalt an Metall unter Abtrennung zumindest eines Teiles des enthaltenen Chlorwasserstoffs und gegebenenfalls von Wasser erhöht wird. Die vorkonzentrierte Lösung wird dazu vorteilhafterweise mit nicht vorkonzentrierter Lösung vermischt und eingedampft.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure aus metallchloridhaltigen Lösungen, insbesondere zur Regenerierung von Salzsäure aus der verbrauchten Beizlösungen beim Beizen von Stahl, sind bekannt. Wenn im folgenden von verbrauchter Beizsäure, welche als Metallchlorid Eisenchlorid enthält, gesprochen wird, so steht dies gleichbedeutend für andere metallchloridhaltige Lösungen, an welchen das erfundungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

5 Verfahren sowie Anlagen zur Regenerierung der Salzsäure aus verbrauchter Beizsäure haben die Aufgabe, das in der Salzsäure gelöste Eisen wieder auszuscheiden, die Salzsäure zu regenerieren und dem Beizprozeß wieder zuzuführen. Dabei entsteht ein geschlossener Kreislauf an 10 Salzsäure.

10 Die Umsetzung des Eisenchlorids zu Eisenoxid und die dabei stattfindende Regeneration der Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:



15 Bevorzugte Verfahren zur Durchführung dieser pyrohydrolytischen Umsetzung sind z.B. Sprühröst- und Fließbettverfahren.

Die bei dieser Umsetzung entstandenen salzauren Gase (Rötgase) werden gemäß den bekannten Verfahren des Standes der Technik absorbiert, wobei Salzsäure mit einer Konzentration von ca. 18%-HCl erhalten wird, da der azeotrope Punkt bei der Absorption nicht überschritten werden kann.

Wenn die so erhaltene Salzsäure wieder zum Beizen von Stahl eingesetzt wird, stellt sich nach dem Beizprozess in der verbrauchten Beizsäure für gewöhnlich folgende Zusammensetzung ein:

100-140 g/l Eisen (zweiwertig)

25 70-20 g/l freie HCl

Es ist weiters aus dem Stand der Technik bekannt, daß die verbrauchte Beizsäure vor der oben beschriebenen Umsetzung mit den aus der Umsetzung stammenden salzauren Gasen z.B. in einem Rekuperator oder einem Venturi-Wäscher vorkonzentriert wird. Die erhaltene vorkonzentrierte Lösung wird dann der Umsetzung zugeführt.

30 Das Maß für die Leistung von Anlagen zur Gewinnung oder Rückgewinnung der Salzsäure ist die Menge an Eisen, die durch die pyrohydrolytische Umsetzung aus einem Liter der vorkonzentrierten Lösung, welche dem Reaktor, in welchem die Umsetzung stattfindet, zugeführt wird, ausgeschieden werden kann.

35 Die Menge an gelöstem Eisen ist jedoch einerseits durch die Salzsäurekonzentration der regenerierten Säure und andererseits durch den Kristallisationspunkt der vorkonzentrierten Säure begrenzt. Denn bei der Vorkonzentrierung wird die Eisenchloridlösung durch die aus der Umsetzung stammenden salzauren Gase gesättigt, wodurch die Kristallisationstemperatur der Lösung drastisch herabgesetzt wird. Es ist daher bei den Verfahren gemäß des Standes der Technik nicht möglich, den Eisengehalt in der verbrauchten Beizsäure noch nennenswert zu erhöhen, da sonst die die vorkonzentrierte Lösung führenden Leitungen zukristallisieren.

40 Die Tatsache, daß in vielen Beizanlagen die Beizkapazität gesteigert werden konnte, die Anlagen zur Regeneration der Salzsäure aber in ihrer Kapazität beschränkt blieb, führte immer öfter dazu, daß entweder eine zusätzliche oder gar eine größere neue Regenerationsanlage gebaut werden mußte. Dies bedeutet einen erheblichen Investitionsaufwand.

45 Die vorliegende Erfindung stellt sich somit die Aufgabe, die bekannten Verfahren zur Regenerierung verbrauchter Beizsäuren dahingehend zu verbessern, daß ohne größeren Investitionsaufwand die Kapazität der Regenerationsanlage gesteigert werden kann.

Die Aufgabe der Erfindung wird dadurch gelöst, daß nach der Vorkonzentrierung in der vorkonzentrierten Lösung vor dem Umsetzungsschritt der Gehalt an Metall unter Abtrennung zumindest eines Teiles des enthaltenen Chlorwasserstoffes und gegebenenfalls von Wasser erhöht wird.

50 Gelingt es nämlich, den Gehalt an freier Salzsäure in der vorkonzentrierten Lösung zu reduzieren, so läßt sich der Gehalt an gelöstem Eisen erhöhen, ohne daß die erwähnten Schwierigkeiten mit der Kristallisationstemperatur auftreten. Da bei der Verringerung des Gehaltes an Chlorwasserstoff Volumen frei wird, ist dies gleichbedeutend mit einer Leistungssteigerung der Regenerationsanlage, da bezogen auf gleiche Volumenströme in gleicher Zeit mehr Eisen abgeschieden werden

kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die vorkonzentrierte Lösung zur Erhöhung des Gehaltes an Metall und zur zumindest teilweisen Abtrennung von Chlorwasserstoff eingedampft. Bei diesem Eindampfen verdampfen Wasser und HCl. Da die Löslichkeit des Chlorwasserstoffes mit steigender Eisen-Konzentration immer geringer wird, verschiebt sich dabei das Verhältnis von gelöstem Eisen zu gelöster freier Salzsäure immer mehr in einen Bereich, in welchem die Kristallisationstemperatur wieder so niedrig ist, daß die Lösung problemlos zur Umsetzung transportiert werden kann.

Das während des Eindampfens abgedampfte HCl-Gas wird in einer Absorptionskolonne z.B. als 18%-ige Salzsäure aufgefangen und der regenerierten Säure zugegeben.

Durch das Eindampfen der vorkonzentrierten Lösung wird Volumen frei. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird daher die vorkonzentrierte Lösung vor oder während der Erhöhung des Gehaltes an Metall bzw. der Abtrennung des Chlorwasserstoffes mit nicht vorkonzentrierter Lösung, also ursprünglicher verbrauchter Beizsäure gemischt.

Dies ist insbesondere vorteilhaft, als in einer bestehenden Regenerationsanlage die Einrichtung zur Umsetzung der Beizsäure, z.B. ein Sprühröstreaktor auf eine bestimmte Kapazität hin ausgelegt ist. Durch die Zugabe der nicht vorkonzentrierten Lösung kann nunmehr das erfindungsgemäße Verfahren weiters vorteilhaft dahingehend ausgestaltet werden, daß aus dem Gemisch der Lösungen soviel Chlorwasserstoff und gegebenenfalls Wasser abgetrennt wird, bis das Volumen der resultierenden Lösung gleich ist dem Volumen der ursprünglichen vorkonzentrierten Lösung, auf welches Volumen hin der Reaktor ja ausgelegt ist.

Der Abtrennungsschritt, z.B. das Eindampfen kann in bevorzugter Weise auch so gesteuert werden, daß die Kristallisationstemperatur der resultierenden Lösung vergleichbar mit der Kristallisationstemperatur der ursprünglichen vorkonzentrierten Lösung ist. In jedem Fall soll jedoch die Kristallisationstemperatur der resultierenden Lösung unterhalb jener Grenze liegen, oberhalb derer es zu den genannten Schwierigkeiten im Betrieb der Regenerationsanlage kommen kann.

Da in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens die Volumina an Lösung, welche dem Reaktor zur Umsetzung zugeführt werden, gleich hoch sind wie bei einem Verfahren ohne Abtrennungsschritt, ist die erzielte Leistungssteigerung direkt proportional der Konzentrationserhöhung des zweiwertigen Eisens in dem eingedampften Konzentrat.

Lag die  $\text{Fe}^{++}$ -Konzentration im ursprünglichen Konzentrat bei maximal 170 bis 190 g/l mit entsprechender Sättigung an freier Salzsäure, so ist es mit Hilfe des Abtrennungsschrittes z.B. in Form einer Zwischeneindampfung möglich, die  $\text{Fe}^{++}$ -Konzentration bis auf 250 bis 260 g/l in der resultierenden eingedampften Lösung zu steigern. Dies bedeutet eine Leistungssteigerung um das 1,4-fache. Wenn aus beiztechnischen Gründen in der Beizanlage mit einem relativ niedrigen Eisenspiegel gearbeitet werden muß, durch die Eindampfung die Eisenkonzentration in der eingedampften Lösung aber voll ausgenutzt wird, kann die Leistungssteigerung bis zu 80 Prozent der ursprünglichen Regenerationskapazität betragen.

Die wirtschaftlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind leicht zu erkennen: Bestehende Anlagen können weiterverwendet werden. Es sind somit keine Änderungen an den Einrichtungen der bestehenden Anlage und damit auch keine Produktionsunterbrechungen bei der Erweiterung notwendig. Weiters sind die notwendigen Investitionskosten durch Zubau z.B. einer einfachen Eindampfanlage geringer als beim ansonsten erforderlichen Neubau einer kompletten Regenerationsanlage.

#### Beispiel 1:

Verbrauchte Beizlösung mit der Zusammensetzung 125 g/l  $\text{Fe}^{++}$  und 35 g/l HCl soll regeneriert werden. In einer Regenerationsanlage nach dem Sprühröstverfahren, die für eine Leistung von 10000 l/h Beizlösung ausgelegt ist, fallen beim Vorkonzentrierungsschritt im Rekuperator 7440 l/h vorkonzentrierte Lösung mit 168 g/l  $\text{Fe}^{++}$  und 103 g/l HCl an. Wird diese vorkonzentrierte Lösung wie aus dem Stand der Technik bekannt im Reaktor pyrohydrolysiert, so beträgt die ausgeschiedene Menge Eisen  $0,168 \text{ mal } 7440 = 1250 \text{ kg/h}$ .

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die vorkonzentrierte Lösung jedoch nicht direkt dem Reaktor zugeführt, sondern zusammen mit weiteren 5475 l/h Beizlösung mit der obigen ursprüng-

lichen Zusammensetzung in einer kontinuierlichen Verdampferanlage eingedampft, bis das ursprüngliche Volumen der vorkonzentrierten Lösung (7440 l/h) erreicht ist. Dabei verdampfen 5099 kg/h Wasser und 723 kg/h HCl. Durch Absorption des HCl-Gases entstehen 3686 l/h 18%ige Salzsäure.

5 Die resultierende eingedampfte Lösung hat nunmehr eine Zusammensetzung von 260 g/l Fe<sup>++</sup> und 32 g/l HCl und wird im Reaktor der Regenerationsanlage in üblicher Weise pyrohydrolysiert. Dabei werden nunmehr 0,260 mal 7440 = 1934 kg/h Eisen abgeschieden. Das bedeutet eine Leistungssteigerung von mehr als 50 %.

10 Als Regenerat fallen in der Regenerationsanlage aufgrund der hohen Eisenchloridkonzentration in der eingedampften Lösung 11941 l/h 18%ige Salzsäure an. Diese wird zusammen mit dem Regenerat aus der Eindampfanlage wieder dem Beizprozess zugeführt.

Beispiel 2:

15 In einer bestehenden Regenerationsanlage können 1500 l/h Beizlösung aufgearbeitet werden. Die Beizlösung enthält 112 g/l Fe<sup>++</sup> und 56 g/l HCl. Das entspricht einer Eisenabscheidung von 0,112 mal 1500 = 168 kg/h.

20 Wenn aufgrund des Beizprogrammes eine Eisenabscheidung von 210 bis 220 kg/h erforderlich sind, reicht diese Regenerationsleistung nicht aus. Diese Regenerationsleistung kann jedoch durch Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens dennoch mit der bestehenden Regenerationsanlage erreicht werden:

25 Bei Aufgabe von 1500 l/h Beizlösung in die Regenerationsanlage fallen beim Vorkonzentrierungsschritt im Rekuperator 1113 l/h vorkonzentrierte Lösung mit 151 g/l Fe<sup>++</sup> und 112 g/l HCl an. Diese vorkonzentrierte Lösung wird zusammen mit 465 l/h ursprünglicher verbrauchter Beizlösung in einer Eindampfanlage bis auf ein resultierendes Volumen von wiederum 1113 l/h eingedampft. Dabei fallen 403 l/h Regenerat in Form von 18%iger Salzsäure an.

30 Die resultierende eingedampfte Lösung mit 198 g/l Fe<sup>++</sup> und 65 g/l HCl wird dem Reaktor zur Regenerierung zugeführt. Dabei resultiert eine Eisenabscheidung im geforderten Ausmaß von 0,198 mal 1113 = 220 kg/h. Die Leistungssteigerung beträgt in diesem Fall 31%. In der Absorptionskolonne fallen 1621 l/h Regenerat in Form von 18%iger Salzsäure an, welche zusammen mit dem Regenerat aus der Eindampfanlage wieder dem Beizprozeß zugeführt werden.

35 Die vorkonzentrierte Lösung könnte in diesem Fall sogar auf eine Konzentration von ca. 260 g/l Fe<sup>++</sup> eingedampft werden, ohne daß Probleme bei der weiteren Verarbeitung und beim Transport der Lösung durch Leitungen resultieren würden. Dies würde eine Leistungssteigerung von über 70 % bedeuten.

**PATENTANSPRÜCHE:**

- 40 1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallchloridhaltigen Lösungen, insbesondere verbrauchter Beizsäure, durch Umsetzung der Metallchloride in Metalloxide unter Freisetzung von HCl-hältigem Röstgas, wobei zumindest ein Teil der metallchloridhaltigen Lösung vor dem Umsetzungsschritt durch direkten Kontakt mit dem HCl-hältigen Röstgas aus dem Umsetzungsschritt volumsmäßig verringert und dadurch vorhängigen Röstgas aus dem Umsetzungsschritt verringert und dadurch vorkonzentriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Vorkonzentrierung in der vorkonzentrierten Lösung vor dem Umsetzungsschritt der Gehalt an Metall unter Abtrennung zu mindest eines Teiles des enthaltenen Chlorwasserstoffes und gegebenenfalls von Wasser erhöht wird.
- 45 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vorkonzentrierte Lösung eingedampft wird.
- 50 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die vorkonzentrierte Lösung vor oder während der Erhöhung des Gehaltes an Metall bzw. der Abtrennung des Chlorwasserstoffes mit nicht vorkonzentrierter Lösung gemischt wird.
- 55 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Gemisch aus vorkonzentrierter und nicht vorkonzentrierter Lösung soviel Chlorwasserstoff und gegebenenfalls

**A T 4 0 8 7 6 4 B**

Wasser abgetrennt wird, bis das Volumen des resultierenden Gemisches dem ursprünglichen Volumen der vorkonzentrierten Lösung entspricht.

5

**KEINE ZEICHNUNG**

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55