



(19)

REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer:

AT 412 001 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer:

A 395/95

(51) Int. Cl.⁷: **C23G 1/36**

(22) Anmeldetag:

07.03.1995

(42) Beginn der Patentdauer:

15.03.1997

(45) Ausgabetag:

26.08.2004

(56) Entgegenhaltungen:

DE 4315551A1 US 4144092A US 4252602A
WO 93/10038A1 AT 376632B AT 395312B
AT 335251B GB 1311757A
(PROSPEKT:) "REGENERATION VON
MISCHSÄURE AUS DER
EDELSTAHLERZEUGUNG" ANDRITZ
RUTHNER-DIVISION (1987)
(DRUCKSCHRIFT:) "TOTAL REGENERATION
OF THE WASTE PICKLE LIQUOR FOR
STAINLESS STEEL" VON ALBERT
KREPLER.
RUTHNER REPORT 3 (JUNI 1979).

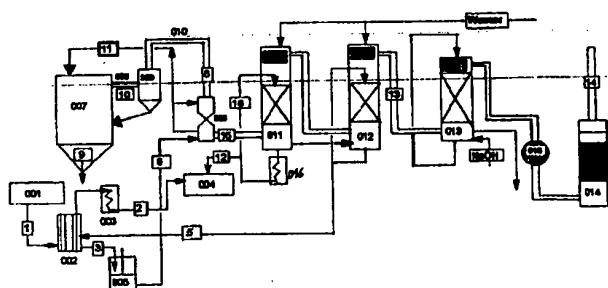
(73) Patentinhaber:

S.A.D. EDV-SYSTEMANALYSE UND -
SYSTEMDESIGN GESELLSCHAFT M.B.H.
A-1060 WIEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG BZW. RÜCKGEWINNUNG VON SÄUREN

AT 412 001 B

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren, insbesondere Flußsäure und Salpetersäure aus metallhaltigen Lösungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die metallhaltige Lösung bei Temperaturen, bei denen im wesentlichen keine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet, eingedampft wird, daß der metallhaltige Rückstand des Eindampfens pyrohydrolytisch behandelt wird, wobei eine Umsetzung der Metallfluoride in Metalloxide stattfindet, und daß in den entstehenden Röstgasen befindliche Säuren aus den Röstgasen abgetrennt werden. Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens können bei der Rückgewinnung von Flußsäure und Salpetersäure mit geringem Aufwand hohe Rückgewinnungsraten erzielt werden.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren, insbesondere Flußsäure und Salpetersäure, aus metallhaltigen Lösungen.

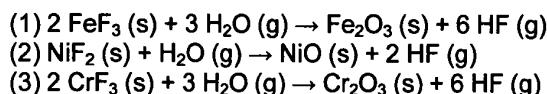
Metallhaltige Lösungen, welche Flußsäure und Salpetersäure beinhalten, fallen insbesondere in der Metallindustrie als Salpeterfluß-Mischsäure-Abbeizen bei der Oberflächenbehandlung von rostfreien Stählen, Sonderlegierungen und Sondermetallen an. Sie enthalten freie Flußsäure, freie Salpetersäure und als Fluorid gelöstes Eisen, Chrom und Nickel.

Diese Lösungen müssen beim Erreichen einer Metallkonzentration von 60 - 70 g/l erneuert werden. Da die Entsorgung der verbrauchten Beizsäure wegen der Umweltauflagen und immer höheren Entsorgungskosten problematisch ist, wurden bereits mehrere Methoden entwickelt, um aus den verbrauchten Lösungen Flußsäure und Salpetersäure wiederzugewinnen.

Bekannte Methoden zur Rückgewinnung von Flußsäure und Salpetersäure sind z.B. die Solventextraktion, Dialyseverfahren und die Verwendung von Ionenaustrauschern.

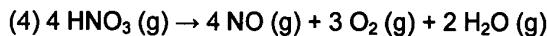
Aus der AT 376 632 B ist es bekannt, Flußsäure aus Beizablaugen zurückzugewinnen, indem die in den Ablaugen vorhandenen Fluoride auskristallisiert, bei Temperaturen von 200 bis 900°C mit Wasserdampf im Gegenstrom in Berührung gebracht werden und aus der entstehenden Gasphase die Flußsäure auskondensiert wird.

Diese bekannte Methode beruht allgemein auf dem Prinzip der Pyrohydrolyse. Diese Verfahrensweise sieht vor, daß in obigem Fall unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen die vorerst in der Beizsäure befindlichen Metallfluoride nach den Gleichungen



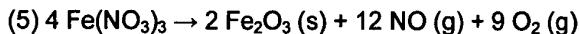
zu den jeweiligen Metalloxiden umgesetzt werden, wobei freie Flußsäure entsteht.

Bei den für diesen Prozeß notwendigen hohen Temperaturen, findet jedoch gleichzeitig eine Zersetzung der ebenfalls in der Beizsäure befindlichen Salpetersäure gemäß der Gleichung



statt. Die Zersetzung der Salpetersäure kommt insbesondere bei Temperaturen über 200°C zum Tragen.

Im Falle eines Flußsäureunderschusses in der Mischsäurebeize kommt es in der Beize zur Bildung von Metallnitraten. Diese werden bei der pyrohydrolytischen Behandlung gemäß der Gleichung

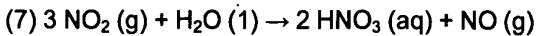


ebenfalls zersetzt.

In jedem Fall ist bei jeder pyrohydrolytischen Behandlung je nach den vorhandenen thermodynamischen Bedingungen damit zu rechnen, daß mit der Abbeize eingebrachte Salpetersäure zersetzt wird. Gemäß Gmelin werden bei 240°C 2,4%, bei 550°C jedoch bereits 83,4% der Salpetersäure zersetzt.

In der AT 395 312 B wurde daher vorgeschlagen, zur Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen die Säuren durch Sprührösten aus der Lösung freizusetzen und die beim Sprührösten gebildeten Gase bei einer Temperatur von 0 bis 70°C zu absorbieren und/oder zu kondensieren. Insbesondere wird beschrieben, die Absorption bzw. die Kondensation in zwei Kolonnen durchzuführen, wobei über eine Steuerung der Kolonnentemperatur die Ausbeuten an Flußsäure und Salpetersäure verbessert werden.

Während des Sprühröstens finden die oben beschriebenen Pyrohydrolysereaktionen sowie gleichfalls die 40 bis 50%ige Salpetersäurezersetzung statt. Daher sieht das Verfahren gemäß der AT 395 312 B die Rückgewinnung der Salpetersäure aus den durch das Sprührosten entstandenen Zersetzungprodukten durch die Absorption von Wasser an NO₂ gemäß der Gleichung:

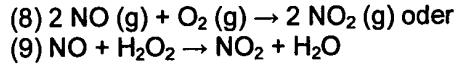


vor.

Diese Reaktion ist stark exotherm, sodaß eine intensive Kühlung der Absorptionskolonne notwendig ist.

Für die Reaktion (7) ist es jedoch zunächst erforderlich, daß primär im Röstgas vorhandenes

5 NO nach den Gleichungen



10 mit Sauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid zu NO₂ umgesetzt wird.

Dieses Verfahren weist jedoch mehrere Nachteile auf:

So sind insbesondere die gemäß dieses Verfahrens erreichbaren Rückgewinnungsraten unzufriedenstellend. Es wird beschrieben, daß in einer Kolonne maximal eine Rückgewinnungsrate von 33% der ursprünglich eingesetzten Salpetersäure möglich ist. Lediglich durch zusätzliche Oxidationsmaßnahmen, welche naturgemäß einen erhöhten Chemikalienaufwand und damit höhere Kosten bedingen, ist in der zweiten Kolonne eine Rückgewinnungsrate von ca. 40% erreichbar.

15 Die insgesamt aus der metallhaltigen Lösung rückgewinnbare Menge an Salpetersäure beträgt laut der AT 395 312 B bei Heranziehen von zusätzlichen Oxidationsmaßnahmen maximal ca. 80% der eingesetzten Menge, der Rest an nicht umgesetzten Stickoxiden muß aus den Röstgasen z.B. in DeNOx-Anlagen abgetrennt werden und steht für eine Rückgewinnung der Salpetersäure nicht mehr zur Verfügung.

20 Weiters muß bei diesem Verfahren effizient gekühlt werden, um zu verhindern, daß bei einem Erreichen von höheren Temperaturen aufgrund der Exothermie der Umsetzung zur Salpetersäure diese sogleich wieder zersetzt wird. Diese Kühlung verbraucht große Mengen an Energie.

25 Die vorliegende Erfindung hat sich demgemäß zur Aufgabe gestellt, unter Überwindung der geschilderten Nachteile des Standes der Technik ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, in dem effizient und ökonomisch Flußsäure und Salpetersäure in hohen Rückgewinnungsraten aus metallhaltigen Lösungen rückgewonnen werden können.

30 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die metallhaltige Lösung bei Temperaturen, bei denen im wesentlichen keine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet, eingedampft wird, daß der metallhaltige Rückstand des Eindampfens pyrohydrolytisch behandelt wird, wobei eine Umsetzung der Metallfluoride in Metalloxide stattfindet, und daß in den entstehenden Röstgasen befindliche Säuren aus den Röstgasen abgetrennt werden.

35 Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße Abfolge von Verfahrensschritten Flußsäure und Salpetersäure mit Rückgewinnungsraten von jeweils bis zu 90% und darüber aus den metallhaltigen Lösungen abgetrennt werden können, ohne auf zusätzliche Maßnahmen zur Oxidation oder intensive Kühlung zurückgreifen zu müssen.

40 Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, einen Großteil der in der metallhaltigen Lösung befindlichen Salpetersäure durch Eindampfen unterhalb der Zersetzungstemperatur der Salpetersäure aus der Lösung zu entfernen. Der im metallhaltigen Rückstand verbleibende geringe Rest an Salpetersäure wird zwar im Reaktor wie eingangs beschrieben teilweise zersetzt, doch ist das Ausmaß der dadurch entstehenden Salpetersäureverluste so gering, daß eine zusätzliche Aufoxidierung der entstandenen Stickoxide sowie eine Umsetzung zur Salpetersäure gänzlich unterbleiben kann.

45 Es ist klar ersichtlich, daß durch diese Verfahrensführung sämtliche bisher notwendigen Maßnahmen zur Wiedergewinnung der bei der pyrohydrolytischen Behandlung zersetzen Salpetersäure eingespart werden können, sodaß es lediglich notwendig ist, aus den Röstgasen mittels bekannter Maßnahmen auf ökonomische Weise die Säuren abzutrennen. Insbesondere kann durch das erfindungsgemäße Verfahren die an sich unökonomische Methode vermieden werden, einen rückzugewinnenden Stoff zunächst zu zersetzen und ihn anschließend wieder aufwendig zusammensetzen zu müssen.

50 Das Eindampfen der metallhaltigen Lösung findet dabei vorzugsweise bei Temperaturen unter 200°C und besonders vorteilhaft in einem Temperaturbereich von 80 bis 120°C statt. Dadurch wird gewährleistet, daß keine nennenswerte Zersetzung der Salpetersäure beim Eindampfen stattfindet.

55 In einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird das Eindampfen bei vermindertem

Druck durchgeführt. Dadurch ist eine schonendere Behandlung der metallhaltigen Lösung möglich.

Bevorzugt wird die pyrohydrolytische Behandlung des metallhaltigen Rückstandes in einem Sprühröstreaktor durchgeführt.

Es hat sich gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren noch effizienter durchgeführt werden kann, wenn im Sprühröstreaktor die Temperatur in der Brennerebene 500 bis 700°C, vorzugsweise 550 bis 650°C beträgt. Bei diesen höheren Temperaturen finden die Pyrohydrolysereaktionen schneller statt. Aufgrund der Tatsache, daß nur mehr geringe Mengen an Salpetersäure überhaupt in den Sprühröstreaktor gelangen, fällt die bei diesen höheren Temperaturen ebenfalls stärker stattfindende Zersetzung der Salpetersäure kaum ins Gewicht.

10 Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß die aus dem Reaktor zur pyrohydrolytischen Behandlung austretenden Röstgase in einem Rauchgaswäscher mit dem metallhaltigen Rückstand des Eindampfens in Kontakt gebracht werden.

15 Es wird dadurch gewährleistet, daß einerseits die Röstgase vom metallhaltigen Rückstand so weit abgekühlt werden, daß die Zersetzungreaktionen der Salpetersäure abgebrochen werden und andererseits der Wärmeinhalt der Röstgase zur Wasserverdampfung genutzt werden kann sowie der Reststaub der Röstgase durch den verdünnten metallhaltigen Rückstand ausgewaschen wird.

20 Vorzugsweise werden die Röstgase zur Abtrennung der in den Röstgasen befindlichen Säuren über zumindest eine Absorptionskolonne geführt.

Die Abtrennung der Säuren aus den Röstgasen mittels Auswaschen in Absorptionskolonnen ist eine bekannte Technik, wobei im Vergleich zu den bekannten Verfahren des Standes der Technik jedoch keine zusätzlichen Maßnahmen zur Regenerierung der zersetzen Salpetersäure getroffen werden müssen.

25 Bevorzugt wird die Temperatur in der Absorptionskolonne über 70°C gehalten, das bedeutet, daß im wesentlichen keine Kühlung durchgeführt wird. Eine solche ist deswegen nicht erforderlich, weil ja erfindungsgemäß keine Maßnahmen getroffen werden, um aus den ebenfalls in den Röstgasen in geringer Menge befindlichen Zersetzungprodukten wieder Salpetersäure zu gewinnen.

30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Teil der aus der Absorptionskolonne austretenden säurehaltigen Lösung im Kreislauf über die Kolonne geführt.

Das bedeutet, daß die Waschflüssigkeit sich immer mehr mit absorbierten Säuren anreichert und somit höhere Konzentrationen an Flußsäure und Salpetersäure erreicht werden können.

35 In weiters vorteilhafter Weise wird der metallhaltige Rückstand des Eindampfens mit Absorptionsflüssigkeit aus zumindest einer der eingesetzten Absorptionskolonnen gelöst bzw. verdünnt.

Insbesondere eignet sich als Flüssigkeit zum Lösen bzw. Verdünnen des metallhaltigen Rückstandes Waschflüssigkeit aus einer zweiten oder dritten Absorptionskolonne, in welcher keine nennenswerten Säurekonzentrationen mehr auftreten. Auf diese Art und Weise kann auch entstehendes leicht säurehaltiges Abwasser in einem Kreislauf wiederverwertet werden.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und unter Bezugnahme auf die beigegebene Zeichnung näher erläutert, wobei der Gegenstand der Erfindung durch dieses Ausführungsbeispiel in keiner Weise eingeschränkt ist.

Die Zeichnung zeigt in schematischer Weise eine Anlage zur Durchführung einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

45 Hierbei gelangt eine metallhaltige Lösung (1), z.B. verbrauchte Beizsäure, aus der Beizanlage oder allenfalls einem Zwischenlagertank (001) in einen Verdampfer (002). Im Verdampfer (002) wird bei einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur der Salpetersäure die metallhaltige Lösung eingedampft, wobei die sich in den Brüden befindlichen freien gasförmigen Säuren in einem Kondensator (003) abgeschieden werden und in flüssiger Form als rekondensierte Mischsäure (2) in einen Mischsäurelagertank (004) übergeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich beim Verdampfer (002) um einen ein- oder mehrstufigen Vakuumverdampfer, in welchem das Eindampfen unter verminderter Druck, beispielsweise unter Druckreduktion bis auf 0,5 bar in einstufigen Anlagen, durchgeführt wird.

55 Der Verdampfungsrückstand (3) kann in Frischwasser oder vorzugsweise mit dem Ablauf (5) einer Absorptionskolonne (012) gelöst bzw. verdünnt werden. Im Verdampfungsrückstand befinden

sich in der Hauptmenge Metallfluoride sowie in geringen Mengen Metallnitrate und Reste von nicht verdampfter Salpetersäure.

Dieser verdünnte Verdampfungsrückstand (6) wird nun in einen Reaktor zur pyrohydrolytischen Behandlung, vorzugsweise einen Sprührostreaktor (007), befördert. Vorzugsweise passiert der verdünnte Verdampfungsrückstand (6) dabei zuvor einen Rauchgaswäscher (006), in dem er mit Röstgasen (8) aus dem Sprührostreaktor (007) in Kontakt kommt und dabei zum Teil verdampft wird. Ein Teil des Verdampfungsrückstandes (6) kann vorteilhafterweise im Kreislauf über den Rauchgaswäscher (006) umgewälzt werden.

Im Sprührostreaktor (007) werden bei einer bestimmten Reaktoratmosphäre (ca. 50 Vol. % H₂O, ca. 5 Vol. % O₂) jene Temperaturbedingungen eingestellt, die das Ablaufen der eingangs beschriebenen Reaktionen (1) bis (3) ermöglichen.

Insbesondere wird in der Brennerebene eine Temperatur von 500 bis 700°C, vorzugsweise 550 bis 650°C eingestellt.

Der allenfalls aus dem Rauchgaswäscherkreislauf abgezweigte oder nach einmaligem Durchlauf abgezogene, verdünnte Verdampfungsrückstand (11) wird unterhalb des Reaktorkopfes in den Sprührostreaktor (007) eingesprührt, wobei die Reaktionen (1) bis (3) und gleichzeitig die Zersetzung der noch im Verdampfungsrückstand befindlichen Salpetersäureanteile gemäß den ebenfalls eingangs angegebenen Gleichungen (4) und gegebenenfalls (5) stattfinden.

Aus dem Pyrohydrolyse-Reaktor (007) werden am unteren Ende kontinuierlich die entstandenen Metalloxide (9) abgezogen. Die entstehenden Röstgase (10) verlassen über eine Abgasleitung (008) den Reaktor und gelangen vorzugsweise über einen Staubabscheider (009) und weiter eine Leitung (010) in den Rauchgaswäscher (006), wo sie durch den verdünnten Verdampfungsrückstand (6) aus dem Behälter (005) auch abgekühlt werden. An diesem Punkt werden die Zersetzungsreaktionen der Salpetersäure aufgrund der Umkehrung der Gleichgewichtslage der Reaktion gestoppt.

Im Rauchgaswäscher (006) wird weiters Reststaub der Röstgase vom verdünnten Verdampfungsrückstand (6) aufgenommen und somit wieder in den Reaktor (007) rückgeführt.

Vom Rauchgaswäscher (006) gelangen die gereinigten Röstgase (15) in eine erste Absorptionskolonne K1 (011), wobei die in den Röstgasen (15) befindlichen Säuren mit Wasser absorbiert werden. Um möglichst hohe Konzentrationen an Flußsäure und Salpetersäure zu erreichen, wird ein Teil (16) der so regenerierten Mischsäure im Kreislauf über die Absorptionskolonne K1 (011) geführt. Der Rest (12) der regenerierten Mischsäure aus der Kolonne K1 (011) wird zum Mischsäurelagertank (004) gepumpt.

Vorteilhafterweise wird der Ablauf der Kolonne K1 (011) durch Kühleinrichtungen (016) bis auf Temperaturen knapp oberhalb von 70°C gekühlt.

Die zweite Absorptionskolonne K2 (012), welche ebenfalls mit Wasser beschickt wird, dient in erster Linie als Abgaswäscher. Ein Teil der hier entstandenen Waschflüssigkeit (5) kann zum Lösen bzw. Verdünnen des metallhaltigen Verdampfungsrückstandes herangezogen werden. Auch in der Kolonne K2 (012) kann ein Teil der Waschflüssigkeit im Kreislauf umgewälzt werden.

Die nach der zweiten Waschkolonne (012) noch vorhandenen Abgase (13) werden in einem alkalischen Wäscher W1 (013), vorzugsweise unter Verwendung von NaOH oder anderen alkalischen Reagentien, von den letzten Säurespuren befreit und gelangen in eine DeNOx-Anlage (014) zur katalytischen Reduktion von NOx mit Ammoniak oder Harnstoff.

Die solcherart von Säuren und Stickoxiden befreiten Abgase (14) werden von einem Abgasventilator (015) in die Atmosphäre befördert. Der Abgasventilator (015) bewirkt natürlich auch den gesamten Gastransport durch die Anlage, begonnen vom Abziehen der Röstgase (10) aus dem Reaktor (007) bis hin zum Hinausdrücken der gereinigten Abgase (14) durch den Kamin (014).

Beispiel:

In einer analog zur Zeichnung aufgebauten Versuchsanlage wurden 500 l einer Abbeize (1) mit einer Zusammensetzung gemäß folgender Tabelle einer Temperatur von 30°C und einer Dichte von 1,23 kg/l aufgegeben.

	Konzentration (g/l)	Dies entspricht	Konzentration (g/l)
5	FeF ₃ (aq) 88,9	Summe Fe 44	
	HF (aq) 33,7	Summe HF 81	
	HNO ₃ (aq) 350	Summe HNO ₃ 350	
	H ₂ O 757,4	Summe H ₂ O 757,4	

Als Summe Fe wird in diesem Zusammenhang die Summe der Metalle Fe, Ni und Cr verstanden, wobei die Hauptmenge von Fe gebildet wurde.

10 Diese Abbeize (1) wurde in einem Vakuumverdampfer chargenweise bei einem Druck zwischen 200 und 500 mbar und bei Temperaturen zwischen 80 und 90°C eingedampft. Dadurch wurde ein metallhaltiges Konzentrat (3) mit folgender Zusammensetzung erhalten:

	Stoffstrom Verdampfungsrückstand (3)	
	Gew %	kg/h
15	H ₂ O (l) 20,6	41,6
	FeF ₃ (s) 44,0	88,9
	HF (aq) 0,0	0,0
	HNO ₃ (aq) 26,2	52,9
20	Fe(NO ₃) ₃ (s) 9,2	16,9
	Temperatur: 100°C	
		kg/h
25	Summe Fe 44,0	100,0
	Summe HF 43,1	53,2
	Summe HNO ₃ 61,5	17,6
		% von (1)

Die im Verdampfer (002) abdampfende Mischsäure wurde im Kondensator (003) zu einem Kondensat gemäß der nachfolgenden Tabelle rekondensiert und in den Mischsäuretank (004) überführt. Insgesamt entstanden 440 l kondensierte Mischsäure (2).

	Kondensierte Mischsäure (2)	
	g/l	kg/h
35	H ₂ O (l) 811,7	719,5
	FeF ₃ (aq) 0,0	0,0
	HF (aq) 42,8	37,9
	HNO ₃ (aq) 325,5	288,5
	Temperatur: 30°C	
40		kg/h
	Summe Fe 0,0	0,0
	Summe HF 37,9	46,5
	Summe HNO ₃ 288,5	81,5
		% von (1)

45 Der Verdampfungsrückstand, d. h. das metallhaltige Konzentrat (3), wurde aus dem Verdampfer (002) mit Wasser in den Rührbehälter (005) gespült und dort unter weiterer Hasserzugabe unter Röhren gelöst, wodurch sich 380 l säurearme, metallhaltige Lösung (6) mit folgender Zusammensetzung ergab:

	Verdünnter Verdampfungsrückstand (6)	
	g/l	kg/h
50	H ₂ O (l) 930,7	682,8
	FeF ₃ (aq) 108,7	81,0
	HF (aq) 0,0	0,0
55	HNO ₃ (aq) 65,1	48,2

	g/l	kg/h
Fe(NO ₃) ₃	22,8	16,9
Temperatur: 30°C	Dichte: 1.13 kg/l	

5	kg/h	% von (1)
Summe Fe	44,0	100,0
Summe HF	43,1	54,3
Summe HNO ₃	61,5	18,0

10 Die sährarne Abbeize (6) wurde anschließend aus dem Behälter (005) in den Rauchgaswäscher (006) gepumpt, wobei ein Teilstrom über den Wäscher (006) umgewälzt und ein anderer Teilstrom (11) in einem Sprührostreaktor (007) der Pyrohydrolyse unterworfen wurde.

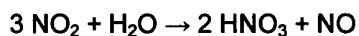
15 Dieser Reaktor wurde mit 7 m³/h Erdgas und 85 m³/h Luft beheizt, wobei sich in der Brennerebene eine Temperatur von etwa 550°C einstellte. Der Teilstrom (11) der Abbeize (6) wurde in einer Menge von 75 l/h in den Reaktorkopf eingedüst.

20 Durch den Unterdruck des Ventilators (15) wurden die Röstgase (10) aus dem Reaktor (007) gesaugt und durch die Röstgasleitung (008) zuerst in den Staubabscheider (009) und dann in den Rauchgaswäscher (006) geführt. Die Temperatur des Röstgases (10) betrug unmittelbar nach Austreten aus dem Reaktor ca. 300°C. Das im Rauchgaswäscher (006) mit Wasserdampf angereicherte Gas (15) hatte dann folgende Zusammensetzung:

Röstgas nach Rauchgaswäscher (15)		
	Nm ³ /h	kg/h
H ₂ O (g)	1145,7	920,6
25 FeF ₃ (s)		0,0
HF (g)	48,3	43,1
HNO ₃ (g)	9,4	26,5
NO	12,4	16,6
O ₂	43,5	62,1
30 N ₂	618,7	773,1
CO ₂	65,6	128,8
Temperatur: 85°C		

	kg/h	% von (1)
35 Summe HF	43,1	53,2
Summe HNO ₃	61,5	17,6

40 Dieses angereicherte Röstgas (15) gelangt in die erste Absorptionskolonne (011), wo die Absorption des HNO₃, HF und zum Teil des NO₂-Anteiles im NO_x nach der Gleichung



erfolgt.

45 Da alle in der Kolonne (011) stattfindenden Prozesse stark exotherm sind, wurde der Kolonnenkreislauf (16) auf ca. 75°C gekühlt, um die Dampfdrücke von HF und HNO₃ möglichst niedrig zu halten. Auch die Frischwasseraufgabe konnte dadurch nahezu auf 0 reduziert werden.

Schließlich erhielt man 57,6 kg/h bzw. 54 l/h einer regenerierten Mischsäure (12) mit 75°C, einer Dichte von 1.07 g/l und folgender Zusammensetzung:

50	Regenerierte Mischsäure (12)	g/l	kg/h
	H ₂ O (l)	931,4	50,0
	FeF ₃ (aq)	0,0	0,0
	HF (aq)	76,1	4,1
55	HNO ₃ (aq)	62,5	3,4

Aufgrund der Summe der Werte von Stoffstrom (2) und (12) ergeben sich für HNO_3 eine Rückgewinnungsrate von 91,1% bzw. für HF eine Rückgewinnungsrate von 97,4%. Dies wird aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens deswegen ermöglicht, weil durch das Eindampfen bereits 81,5% der Salpetersäure abgetrennt werden und somit nur mehr 18,5% HNO_3 überhaupt noch für

5 Zersetzungsreaktionen zur Verfügung stehen.

In aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hingegen steht die gesamte Menge an HNO_3 für Zersetzungsreaktionen zur Verfügung. Es wird eine viel größere Menge an HNO_3 zerstellt. Die höchste erreichbare Rückgewinnungsrate bei Rückgewinnung aus einer metallhaltigen Lösung beträgt gemäß dem Stand der Technik ca. 80%.

10

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren, insbesondere Flußsäure und Salpetersäure aus metallhaltigen Lösungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die metallhaltige Lösung bei Temperaturen, bei denen im wesentlichen keine Zersetzung der Salpetersäure stattfindet, eingedampft wird, daß der metallhaltige Rückstand des Eindampfens pyrohydrolytisch behandelt wird, wobei eine Umsetzung der Metallfluoride in Metalloxide stattfindet, und daß in den entstehenden Röstgasen befindliche Säuren aus den Röstgasen abgetrennt werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur beim Eindampfen der metallhaltigen Lösung weniger als 200°C, vorzugsweise 80 bis 120°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Eindampfen bei vermindertem Druck durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die pyrohydrolytische Behandlung des metallhaltigen Rückstandes in einem Sprühröstreaktor durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur in der Brennerebene des Sprühröstreaktors 500 bis 700°C, vorzugsweise 550 bis 650°C beträgt.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die aus dem Reaktor zur pyrohydrolytischen Behandlung austretenden Röstgase in einem Rauchgaswäscher mit dem metallhaltigen Rückstand des Eindampfens in Kontakt gebracht werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Röstgase zur Abtrennung der in den Röstgasen befindlichen Säuren über zumindest eine Absorptionskolonne geführt werden.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur innerhalb der Absorptionskolonne mehr als 70°C beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teil der aus der Absorptionskolonne austretenden säurehaltigen Lösung im Kreislauf über die Kolonne geführt wird.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7, 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der metallhaltige Rückstand des Eindampfens mit Absorptionsflüssigkeit aus zumindest einer der eingesetzten Absorptionskolonnen gelöst bzw. verdünnt wird.

45

HIEZU 1 BLATT ZEICHNUNGEN

50

55

