

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 700/95

(51) Int.Cl.⁶ : C23G 1/36
C01G 49/06

(22) Anmeldetag: 24. 4.1995

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 9.1997

(45) Ausgabetag: 27. 4.1998

(56) Entgegenhaltungen:

AT-E 1111647I

(73) Patentinhaber:

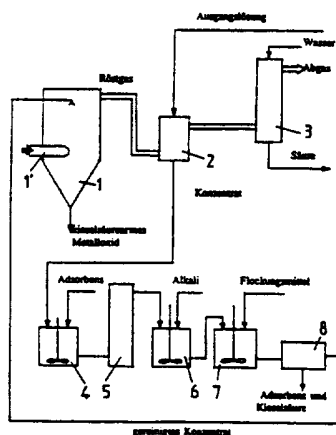
CHEMIKALIEN & TECHNISCHER SERVICE GES.M.B.H.
A-2351 WIENER NEUDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

KRIVANEC HEINZ DR.
OBERWALTERSDORF, NIEDERÖSTERREICH (AT).
WURMBAUER DIETER DIPL.ING.
MÖDLING, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR ENTKIESELUNG VON WÄSSRIGEN, SAUREN, VORZUGSWEISE SALZSAUREN LÖSUNGEN SOWIE HERSTELLUNG VON KIESELSÄUREARMEM METALLOXID

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entkieselung von wässrigen salzsauren Lösungen durch Adsorption der Kieselsäure an einem Adsorbens und dessen Abtrennung zusammen mit der Kieselsäure, sowie die Herstellung von kieselensäurearmem Metalloxid durch anschließende pyrohydrolytische Behandlung der entkieselten Lösung. Die Erfindung betrifft auch kieselensäurearmes Metalloxid. Um ein verbessertes Verfahren anzugeben, das mit weniger Aufwand und betriebssicher eine Abtrennung von Kieselsäure mit höherem Wirkungsgrad als bisher erreicht und mit welchem niedrigste Kieselsäuregehalte im Metalloxid erzielbar sind, wird die Ausgangs-Lösung vor der Entkieselung zunächst aufkonzentriert, anschließend an die Aufkonzentrierung das Konzentrat abgestumpft und schließlich das Adsorbens aus dem Konzentrat abgetrennt. Zur Metalloxidherstellung wird die Lösung anschließend noch einer pyrohydrolytischen Behandlung unterzogen. Das resultierende Metalloxid weist Kieselsäuregehalte von unter 30 ppm auf.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entkieselung von wässrigen salzsauren Lösungen durch Adsorption der Kieselsäure an einem Adsorbens in der Lösung, Abstumpfung der Lösung und Abtrennung des Adsorbens zusammen mit der Kieselsäure, sowie die Herstellung von kieselsäurearmem Metalloxid, insbesondere von Eisen(III)oxid oder Mischoxid (Fe, Mn, Co,...) für die elektronische Industrie, aus Verbindungen dieser Metalle sowie Kieselsäure enthaltenden salzsauren Ausgangs-Lösungen, speziell verbrauchten Beizlösungen, durch Adsorption der Kieselsäure an einem Adsorbens und dessen Abtrennung aus der Lösung, Abstumpfen der Lösung und pyrohydrolytische Behandlung der Lösung. Die Erfindung betrifft auch kieselsäurearmes Metalloxid.

Metall- und kieselsäurehaltige salzsaure Lösungen fallen z.B. beim salzsauren Beizen von Stahl an. Zur Nutzung dieses Nebenproduktes der Beizindustrie wurden in der Vergangenheit mehrere Wege vorgeschlagen, einerseits aus dieser Lösung den Metallgehalt, speziell Fe_2O_3 , nutzbar zu machen als auch andererseits die Salzsäure (HCl) für die Wiederverwendung im Beizverfahren zurückzugewinnen.

Solcherart gewonnenes Fe_2O_3 wird z.B. für die Herstellung von Ferriten für die elektronische Industrie eingesetzt. Der Wert des Produktes ist jedoch in hohem Maße vom Gehalt an Kieselsäure abhängig, d.h. daß ein hoher Gehalt an Kieselsäure die Verwendbarkeit des Produktes stark herabsetzt oder ab gewissen Mengen sogar unmöglich macht.

Die Gewinnung von Fe_2O_3 aus salzsauren, FeCl_2 enthaltenden Lösungen erfolgt meist durch pyrohydrolytische Verfahren. Bei diesen Verfahren wird das in der Lösung befindliche FeCl_2 mit gasförmigem Wasser zu Fe_2O_3 und HCl umgesetzt. Eine bevorzugte Art, dieses Verfahren durchzuführen, ist das Sprühröstverfahren, wobei im Sprühröstreaktor das Metalloxid als Bodenprodukt ausgetragen wird und die entstandene gasförmige Salzsäure in Absorptionskolonnen absorbiert und wieder dem Beizverfahren zugeführt wird.

Um den Gehalt an Kieselsäure im Fe_2O_3 möglichst niedrig zu halten, ist es notwendig, bereits vor dem pyrohydrolytischen Verfahren einen Großteil der Kieselsäure von der Lösung abzutrennen.

Hierzu wird nach dem Stand der Technik vorzugsweise direkt aus der Ausgangs-Lösung Fe(III)-Hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), z.B. als Teil aus dem als FeCl_2 ohnehin vorliegenden Eisen, auszufällen. Die Kieselsäure lagert sich an das ausgefällte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ an und kann mit diesem durch Filtration oder andere herkömmliche Methoden aus der Lösung abgetrennt werden.

Vor der Abtrennung der Kieselsäure wird die Lösung zumeist von überschüssiger Salzsäure befreit, z.B. durch Abstumpfen der Lösung mit Schrott. Anschließend erfolgt die Zugabe einer alkalischen Substanz, z.B. Ammoniumhydroxid, und die Ausfällung geringer Mengen des zweiwertigen Eisens, das anschließend durch eine Oxidation in dreiwertige Form übergeführt wird.

Eine besondere Verfahrensform dieser Kieselsäureabtrennung ist aus der AT 380.675-B bekannt. Bei dieser Verfahrensvariante wird aus der Ausgangslösung zunächst ein Teil des Eisens als zweiwertiges $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ausgefällt, das suspendierte $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mittels Elektrolyse zum $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aufoxidiert, das aufoxidierte $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nachreifen gelassen und anschließend mit der mitgerissenen Kieselsäure zunächst durch Dekantieren und anschließend durch Filtration von der Lösung abgetrennt.

Beiden Möglichkeiten zur Abtrennung der Kieselsäure ist gemeinsam, daß eine Oxidation des zweiwertigen Eisens zum dreiwertigen Eisen im Eisen(III)-hydroxid stattfinden muß, was einen zusätzlichen apparativen Aufwand, eine Verlängerung der Prozeßdauer und einen kostenverursachenden Schritt bedeutet.

Die nach dem Stande der Technik von der Hauptmenge der Kieselsäure befreiten Lösungen werden nun, wie oben beschrieben, pyrohydrolytisch behandelt, woraus als Produkte Fe_2O_3 und HCl gewonnen werden.

Bei der Behandlung der von der Hauptmenge der Kieselsäure befreiten Lösungen treten jedoch die folgenden Probleme auf:

Da der Eisengehalt der gereinigten Lösung zumeist für eine direkte Weiterverarbeitung im Rekuperator und in der Regenerationsanlage zur Gewinnung von Fe_2O_3 bzw. Wiedergewinnung von HCl zu groß ist, muß die Lösung um mindestens 10% verdünnt werden. Ohne diese Verdünnung der Lösung würde die Kristallisationstemperatur des Konzentrates aufgrund Sättigung mit Salzsäure so hoch ansteigen, daß die das Konzentrat führenden Leitungen während des Betriebes der Regeneration zukristallisieren oder durch zusätzlichen apparativen Aufwand und teuren Energieeinsatz bei hoher Temperatur gehalten werden müßten, wodurch sich aber andererseits die Korrosionsprobleme aufgrund der heißen säurehaltigen Lösungen deutlich erhöhen würden. Diese Verdünnung bedingt aber ebenfalls einen höheren apparativen Aufwand und letztlich aufgrund der geringeren Konzentration im der Pyrohydrolyse zugeführten Konzentrat eine geringere Wirtschaftlichkeit der Fe_2O_3 - bzw. HCl-Gewinnung.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Lösung vor dem Eintritt in z.B. einen Sprühröstreaktor zumeist z.B. in einem Rekuperator von aus dem Sprühröstreaktor austretenden heißen Gasen aufgewärmt

wird bzw. diese heißen Gase durch die Lösung abgekühlt und von Staubresten befreit werden. Die Apparate, in welchen Lösung und Gase miteinander in Kontakt gebracht werden, müssen jedoch aufgrund der korrosiven Natur der gasförmigen und auch flüssigen Salzsäure meistens mit nichtmetallischen Werkstoffen, z.B. Keramik, ausgekleidet werden. Aus den Keramikoberflächen werden nunmehr wieder
 5 geringe Mengen an in der Keramik befindlicher Kieselsäure in die Lösung eingetragen, was die Wirkung der vorhergehenden Kieselsäureabtrennung zu einem Teil wieder rückgängig macht und den Kieselsäuregehalt des Endprodukts gegenüber dem Verhältnis unmittelbar nach der Entkieselung natürlich wieder erhöht.

Insgesamt ist der im Stand der Technik erreichbare Kieselsäuregehalt im Endprodukt in vielen Fällen zu hoch für den Einsatz in hochwertigen Ferriten. So werden z.B. in den Ausführungsbeispielen der AT
 10 380.675-B Kieselsäuregehalte von 105 bzw. 37 ppm im hergestellten Fe_2O_3 angegeben. Insbesondere ein Gehalt von 105 ppm Kieselsäure ist jedoch für industrielle elektronische Anwendungen zu hoch.

Die vorliegende Erfindung stellt sich demgemäß die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Entkieselung von wässrigen salzsauren Lösungen anzugeben, das mit weniger Aufwand und störungssicher eine Abtrennung von Kieselsäure mit höherem Wirkungsgrad als bisher erreichen kann.

15 Eine weitere Aufgabe ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von kieselsäurearmem Metalloxid, insbesondere von Eisen(III)oxid oder Mischoxid (Fe, Mn, Co,...) für die elektronische Industrie, mit welchem niedrigste Kieselsäuregehalte im Metalloxid bei störungssicherem Betrieb der Anlage und unter geringem apparativen Aufwand und Energieeinsatz erzielbar sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft auch besonders kieselsäurearmes Metalloxid.

20 Die erste Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Ausgangs-Lösung vor der Entkieselung zunächst aufkonzentriert, anschließend an die Aufkonzentrierung das Konzentrat abgestumpft und schließlich das Adsorbens aus dem Konzentrat abgetrennt wird.

Der Grundgedanke des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt also darin, den im Stand der Technik als letzten Schritt vor der pyrohydrolytischen Behandlung vorgesehenen Aufwärm- und Aufkonzentrationsschritt
 25 vorzuziehen, insbesondere als ersten Schritt der Behandlung der Lösung vorzusehen, und die Entkieselung erst danach durchzuführen. Gegenüber herkömmlichen Verfahren ist erfindungsgemäß also eine Umkehrung der Verfahrensschritte kennzeichnend.

Da lediglich in diesem Schritt die Lösung mit Keramikoberflächen in Kontakt kommt, ist gewährleistet, daß die in diesem Schritt eingetragene Kieselsäure in den nachfolgenden Schritten zur Abtrennung der
 30 Kieselsäure wiederum abgetrennt wird bzw. nicht in einem späteren Schritt in die bereits gereinigte Lösung erneut Kieselsäure eingetragen wird.

Ein weiterer Effekt besteht darin, daß beim erfindungsgemäßen Verfahren ein im Stand der Technik notwendiges Verdünnen der Lösung vermieden werden kann. Es wird während des gesamten Verfahrens somit in einem höheren Konzentrationsbereich gearbeitet, was bedingt, daß bei gleicher Anlagenleistung
 35 und -größe eine größere Menge an Ausgangs-Lösung pro Zeit behandelt werden und auch allenfalls der Weiterverwertung zugeführt werden kann, bei welcher die Ausbeute sowie der Ausstoß an Oxid pro Mengeneinheit der Ausgangslösung erhöht wird bzw. Salzsäure in erwünschter Weise in höheren Konzentrationen anfällt.

Dabei wird die Tatsache ausgenützt, daß neutrale Metall-II-Chloridlösungen erst bei höheren Metallgehalten zu kristallisieren beginnen als solche, die außerdem noch freie Salzsäure enthalten. Da bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise die gereinigte Eisenchloridlösung nicht mehr im Rekuperator mit den Röstgasen aus dem Reaktor der pyrohydrolytische Behandlung in Berührung gebracht werden muß, erfolgt auch keine Sättigung mit HCl, sodaß die hohe Konzentration an Eisen bei einer nachfolgenden pyrohydrolytischen Behandlung voll ausgenützt werden kann, ohne die Gefahr einer Kristallisation in Kauf
 45 nehmen zu müssen. Während die Kristallisationstemperaturen bei den Verfahren nach dem Stand der Technik ohne Verdünnung der gereinigten Lösung über 60°C liegen, kristallisieren die erfindungsgemäß vorhandenen neutralen Eisenchloridlösungen erst bei Absinken auf ca. 30°C und überschreiten auch bei maximal möglicher Eisenkonzentration nicht die 50°C -Grenze. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist also kaum mit störenden Kristallisationen und Abschaltungen der Anlage zu rechnen.

50 In besonders einfacher Weise wird gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung durch Chemikalienbeigabe nach dem Abstumpfen ein bereits in der Ausgangs-Lösung befindlicher adsorbierender Stoff ausgefällt und aus dem Konzentrat abgetrennt. Dabei werden eine aufwendige Anlage zur Zudosierung von Zusatzstoffen und der auch finanzielle Aufwand für zumindest eine zusätzliche Chemikalie vermieden.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist vorgesehen, daß aus der Lösung zumindest ein
 55 gelöstes Metallsalz, vorzugsweise gelöstes Eisen(II)chlorid, durch Zugabe von alkalischen Substanzen dieses Metall als Metallhydroxid, vorzugsweise Eisenhydroxid, ausgefällt und zusammen mit der daran adsorbierten Kieselsäure aus dem Konzentrat abgetrennt wird.

Dieses Metallhydroxid, vorzugsweise Eisenhydroxid, stammt aus einem Teil des ursprünglich in der Lösung befindlichen Eisensalzes, meist FeCl_2 , bzw. gelangt auch zusätzlich durch das Abstumpfen der Lösung, vorteilhafterweise mittels Schrott, in die bereits konzentrierte Lösung.

Die Ausfällung von einem Teil des in der Lösung befindlichen Metallanteils, speziell des Eisens, zur Abtrennung der Kieselsäure bewirkt natürlich einen gewissen Verlust an Endprodukt. Überraschenderweise bleibt jedoch beim erfindungsgemäßen Verfahren der Gehalt an Kieselsäure im beispielsweise erhaltenen Eisen(III)-oxid nicht im Vergleich zum Stand der Technik gleich, sondern kann wesentlich reduziert werden. Dies überrascht deswegen, da ja die Kieselsäure in gleichem Maße wie das FeCl_2 aufkonzentriert wird.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß offensichtlich die Kieselsäure bei der erfindungsgemäßen Verfahrensführung in höher konzentrierten Bereichen in höherem Ausmaß am jeweils eingesetzten Adsorbens anhaftet als in gemäß dem Stand der Technik vorgesehenen verdünnten Lösungen. Es ist daher trotz einer höheren Konzentration von Kieselsäure im Konzentrat beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht notwendig, entsprechend höhere Mengen eines Adsorbens zuzugeben bzw. auszufällen. Es hat sich gezeigt, daß für die Abtrennung der Kieselsäure aus einem Konzentrat die Menge des benötigten Eisenhydroxid auf weniger als 50% der zur Abtrennung aus einer nicht konzentrierten Lösung gemäß des Standes der Technik benötigten Menge reduziert werden kann.

Andererseits kann gemäß einem weiteren Erfindungsmerkmal dem Konzentrat zumindest ein Adsorbens zugegeben und nach einer Zeitspanne zur Aufnahme der Kieselsäure und nach dem Abstumpfen der Lösung wieder aus dem Konzentrat abgetrennt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Kieselsäure von diesen besonderen Verbindungen, insbesondere vom Aluminiumhydroxid, nach deren Ausfällung in sehr hohem Ausmaß mitgerissen wird.

Durch diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zudem die Ausfällung von Eisenhydroxiden und damit verbunden ein Verlust an Eisen vermieden werden. Auch eine Oxidationsstufe ist nicht mehr erforderlich, da die eingesetzten Verbindungen bzw. Salze bereits im ursprünglichen Zustand fähig sind, beim Ausfällen die Kieselsäure mitzureißen. Da aufgrund der fehlenden Oxidationsstufe das Eisen also gesamt in zweiwertiger Form vorliegt und auch kein zusätzliches Eisen-II aus dem Staubübertrag des Reaktors mehr dazukommen kann, da die gereinigte Lösung nicht mehr mit dem Röstgas in Kontakt gebracht wird, ist ein weiterer Vorteil durch die Tatsache gegeben, daß der Regenerationsbetrieb bei Abwesenheit von dreiwertigem Eisen leichter und sicherer durchzuführen ist als bei zumindest teilweiser Anwesenheit von Eisen (III).

Dies wird dadurch erklärbar, daß Eisen-III-chlorid aufgrund seines Dampfdruckes zum Teil aus dem Reaktor abdestilliert und durch die nachfolgende Pyrohydrolyse Fe_2O_3 -Rauch produziert, welcher zu hartnäckigen Emissionsproblemen führt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung wird dem Konzentrat ein Aluminiumsalz, Aluminiumhydroxid oder zumindest ein im Konzentrat lösliches Salz der Elemente Zinn, Titan oder Antimon als Adsorbens zugegeben.

Die Zugabe von löslichen Salzen von speziell Mangan, Kobalt und dergleichen ist auch insbesondere dann von Vorteil, wenn die Lösung für die Herstellung von Mischoxiden für die elektronische Industrie gedacht ist. Es kann dann das Verhältnis der einzelnen Metalle leicht durch Zumischen der löslichen Metallsalze bis zur gewünschten Konzentration durchgeführt werden, was einfacher ist, als die Mischung der Oxide in trockener, pulveriger Form.

Vorteilhafterweise wird aus der Lösung das Adsorbens durch Zugabe von Chemikalien, vorzugsweise von alkalischen Substanzen, ausgefällt und aus dem Konzentrat abgetrennt. Dabei werden natürlich vorzugsweise alkalische Substanzen verwendet, die nicht weiter zur Verunreinigung der Lösung beitragen bzw. im Reaktor verbrannt werden können.

Gemäß einem weiteren Erfindungsmerkmal werden alkalische Substanzen bis zum Erreichen eines pH-Wertes von etwa 5,5, vorzugsweise zwischen 4,0 und 5,0, zugegeben.

Vorteilhafterweise wird das Adsorbens dem Konzentrat in einer Konzentration von 0,08 bis 0,6 mol/l, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 mol/l, zugegeben. Bei diesen Werten ergibt sich eine sicher ausreichende Menge des Adsorbens zur möglichst vollständigen Abscheidung der Kieselsäure.

Die weitere Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von kieselensäurearmem Metalloxid, insbesondere von Eisen(III)oxid oder Mischoxid (Fe, Mn, Co,...) für die elektronische Industrie, aus Verbindungen dieser Metalle sowie Kieselsäure enthaltenden salzsauren Ausgangs-Lösungen, speziell verbrauchten Beizlösungen, durch Adsorption der Kieselsäure an einem Adsorbens und dessen Abtrennung aus der Lösung, Abstumpfen der Lösung und pyrohydrolytische Behandlung der Lösung. Dieses Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangs-Lösung vor der Entkieselung zunächst aufkonzentriert wird, anschließend das Konzentrat durch Abstumpfen von überschüssiger Salzsäure befreit wird, anschließend die Kieselsäure zusammen mit dem Adsorbens aus dem abgestumpften Konzentrat

abgetrennt wird, und das von der Kieselsäure befreite Konzentrat schließlich der pyrohydrolytischen Behandlung unterzogen wird.

Die mit dem erfindungsgemäßen Vorziehen des Aufkonzentrierens verbundenen Vorteile wurden bereits im Zusammenhang mit dem Entkieseln angegeben.

5 Erfindungsgemäß werden Ausgangs-Lösungen mit einem Metallgehalt von 80 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 120 g/l, im gegenständlichen Verfahren eingesetzt und durch deren Aufkonzentrierung auf einen Metallgehalt von 235 bis 270 g/l, vorzugsweise von etwa 260 g/l gebracht. Diese Konzentrationen sind die verfahrenstechnisch optimierten Werte unter Berücksichtigung der Kristallisationsprobleme und Erzielung höchstmöglicher Ausbeute bei sicherem Betrieb der Anlage.

10 Wenn die Ausgangs-Lösung durch Wärmetausch, vorzugsweise durch direkten Kontakt, mit den Abgasen der pyrohydrolytischen Behandlung erwärmt und aufkonzentriert wird, kann deren Wärmeinhalt nutzbringend angewendet werden, wobei gleichzeitig eine Entstaubung der Reaktorgase erfolgt.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung wird als pyrohydrolytische Behandlung ein Sprühröstvorgang durchgeführt. Damit ist in verfahrenstechnisch günstiger und rascher Weise die Umsetzung in die
15 Metalloxide unter Rückgewinnung der Säure möglich.

Die weitere Aufgabe wird durch ein Metalloxid, vorzugsweise Eisen(III)-oxid oder Mischoxid für die elektronische Industrie, mit einem Kieselsäuregehalt von weniger als 30 ppm gelöst. Diese erfindungsgemäßen Metall-, Misch- bzw. Eisen(III)-oxide sind daher hervorragend für zahlreiche Anwendungen auch auf dem Gebiet der elektronischen Industrie geeignet.

20 Die Erfindung wird im folgenden anhand einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung und unter Bezugnahme auf die Zeichnungsfigur in nicht einschränkender Weise näher beschrieben, wobei die Figur ein Schema einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens darstellt.

Eine wässrige salzsaure Ausgangs-Lösung mit darin enthaltenen Metallsalzen, vorteilhafterweise eine Beizlösung vom salzsauren Beizen von Stahl enthaltend vorwiegend Eisen-II-chlorid, wird in einen Rekupe-
25 rator 2 übergeführt, in welchem sie mit heißen Abgasen aus einem Pyrohydrolysereaktor 1, vorzugsweise einem Sprühröstreaktor, in Berührung kommt und dabei konzentriert wird. Die Lösung nimmt dabei auch mit den Abgasen ausgetragenen Metalloxid-Staub auf und führt diesen wieder dem Herstellungsverfahren für das Metalloxid zu.

In einer Verfahrensvariante lediglich zur Entkieselung von wässrigen salzsauren Lösungen, d. h. ohne
30 Pyrohydrolyse-Schritt in einem Reaktor 1, müßte die Ausgangs-Lösung auf andere Weise erwärmt werden, vorzugsweise durch Wärmetausch mit einem Wärmeträgermedium aus dem Verfahren selbst.

Das Konzentrat gelangt vom Rekuperator 2 in einen Rührbehälter 4, in welchem in das Konzentrat ein Adsorbens, z.B. Aluminiumhydroxid eingebracht wird. Hier wird über einen zur Adsorption der Kieselsäure ausreichenden Zeitraum langsam gerührt.

35 Nach dem Rührbehälter 4 ist ein Löseturm 5 geschaltet, in welchem das Konzentrat durch Kontakt mit Metall, insbesondere Eisen, vorzugsweise mittels Schrott abgestumpft, d. h. noch vorhandene freie Säure als Metallsalz gebunden wird. Die Zugabe des Schrotts sowie die Abfuhr des sich entwickelnden Wasserstoffgases sind nicht eingezeichnet. Auch vorhandenes dreiwertiges Eisen wird im Löseturm 5 in zweiwertiges Eisen umgewandelt, sodaß im den Löseturm 5 verlassenden Konzentrat das Eisen nur mehr in
40 zweiwertiger Form vorliegt.

Nach dem Löseturm 5 wird in das von überschüssiger Salzsäure befreite Konzentrat in einem weiteren Rührbehälter 6 eine alkalische Substanz, z.B. Ammoniumhydroxid eingebracht, wodurch das Adsorbens Aluminiumhydroxid ausgefällt wird. Vorzugsweise wird in einem Reifebehälter 7 unter langsamem Rühren das gefällte Aluminiumhydroxid reifen gelassen, wobei zusätzlich ein Flockungsmittel zugegeben werden
45 kann, um das ausfallende Adsorbens in eine gut filtrierbare Form überzuführen. Das Flockungsmittel könnte auch bereits unter Vermeidung des zusätzlichen Behälters 7 in den Behälter 6 zusammen oder nachfolgend mit der alkalischen Substanz zugegeben werden.

Anschließend wird in einer Filterpresse 8 das Aluminiumhydroxid samt mitgerissener Kieselsäure vom Konzentrat abgetrennt.

50 Das von der Kieselsäure gereinigte Konzentrat kann nunmehr zur Metalloxid-Herstellung in vorzugsweise einem Sprühröstreaktor 1 pyrohydrolytisch behandelt werden, der mittels eines Brenners 1' erhitzt wird. Dabei fällt das Metalloxid, im angegebenen Beispiel Eisen-III-oxid Fe_2O_3 , als Bodenprodukt an und es entsteht gasförmige Salzsäure HCl . Die gasförmigen Produkte gelangen in den Rekuperator 2, werden dort durch die noch ungereinigte Ausgangs-Lösung abgekühlt und von mitgerissenen Staubreiten befreit.

55 Anschließend wird in zumindest einer Absorptionskolonne 3 die gasförmige Salzsäure absorbiert und kann beispielsweise als regenerierte Beizsäure wieder einem Beizprozeß zugeführt werden.

Zur Mischoxid-Herstellung kann eine die entsprechenden Metallanteile enthaltende Lösung vorbereitet und dem oben beschriebenen Verfahren unterworfen werden. Es können auch einer vorgegebenen Lösung,

beispielsweise einer Beizlösung, die "fehlenden" Metallverbindungen, insbesondere lösliche Salze von Mangan und/oder Cobalt, in der gewünschten Menge zudosiert werden, vorteilhafterweise in den ersten Rührbehälter 4. Auch zur reinen Eisenoxid-Herstellung könnte eine Ausgangslösung durch Auflösen von Eisen, vorzugsweise Schrott, in Salzsäure vorbereitet werden.

5

Ausführungsbeispiel 1:

Eine Beizlösung mit einem Gehalt von 95 g/l zweiwertigem Eisen, 78 g/l freier Salzsäure und 65 mg/l Kieselsäure (SiO_2) wurde mit einer Temperatur von ca. 70°C einem Rekuperator zugeführt und hier durch

10 Wärmetausch mit rund 380°C heißen Abgasen eines Sprühröstreators erwärmt und aufkonzentriert.

Am Ausgang des Rekuperators wies das Konzentrat einen Gehalt von 126,5 g/l an zweiwertigem Eisen, von 17 g/l an dreiwertigem Eisen, 125,3 g/l freier Salzsäure und 94 mg/l Kieselsäure auf. Die Temperatur des Konzentrats betrug rund 95°C .

Das Konzentrat wurde anschließend mit ca. 80°C in einen ersten Rührbehälter gebracht, wo als

15 Adsorbens Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) in einer Konzentration von 0,11 mol/l, entsprechend 8,6 g/l, zugegeben wurden. Es wurde bis zur vollständigen Auflösung des Adsorbens im Konzentrat gerührt.

Die noch über 60°C heiße Lösung aus dem Rührbehälter wurde zur Abstumpfung in eine mit Eisen-Schrott beschickte Lösekolonne 5 geleitet, aus der sie mit einem Gehalt von 238,2 g/l zweiwertigen Eisens, 0,5 g/l freier Salzsäure und - aufgrund des Kieselsäuregehaltes im Schrott, der geringfügig auch in Lösung

20 geht - 101 mg/l Kieselsäure austritt.

In einem weiteren Rührbehälter wurde der abgestumpften Lösung 25%ige Lösung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH) in einer Menge von 25 ml pro Liter Konzentrat als alkalische Substanz zur Ausfällung des Adsorbens zugegeben bis ein pH-Wert von ca. 5 erreicht war und das Adsorbens als Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ausfiel.

25 In einem weiteren Rührbehälter wurde noch ein Flockungshilfsmittel zugesetzt und die Lösung unter langsamem Rühren für etwas über eine Stunde reifen gelassen. Anschließend wurde das Adsorbens vollständig, d. h. in einer Konzentration von 8,6 g/l, zusammen mit 92 mg/l Kieselsäure durch dekantieren und filtrieren abgetrennt.

Die gereinigte Lösung mit einem Gehalt von 238,2 g/l an zweiwertigem Eisen und nur mehr 9 mg/l an

30 Kieselsäure wurde noch einem Sprühröstreator aufgegeben, wo es in Eisen-III-oxid, Salzsäure und gasförmiges Wasser umgesetzt wird. Pro Liter Konzentrat entstehen 340,6 g Eisenoxid (Fe_2O_3) mit 9 mg Kieselsäure (SiO_2), was einem SiO_2 -Gehalt im Eisenoxid von 26,4 ppm entspricht.

Ausführungsbeispiel 2:

35

Eine Lösung mit einem Gehalt von 131 g/l zweiwertigem Eisen, 35 g/l freier Salzsäure und 72 mg/l Kieselsäure (SiO_2) wurde in gleicher Weise wie in Ausführungsbeispiel 1 aufkonzentriert.

Am Ausgang des Rekuperators wies das Konzentrat einen Gehalt von 174,7 g/l an zweiwertigem Eisen, von 15,5 g/l an dreiwertigem Eisen, 95,5 g/l freier Salzsäure und 107 mg/l Kieselsäure auf. Die Temperatur des Konzentrats betrug wieder rund 95°C . Auch dieses Konzentrat wurde anschließend mit ca. 80°C in einen ersten Rührbehälter gebracht, wo Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) in einer Konzentration von 0,22 mol/l, entsprechend 17,2 g/l, zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung verrührt wurde.

Nach Abstumpfung wurde ein Gehalt von 251,9 g/l an zweiwertigem Eisen, 0,5 g/l freier Salzsäure und 123 mg/l Kieselsäure ermittelt.

45 In einem weiteren Rührbehälter wurde der abgestumpften Lösung 25%ige Lösung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH) in einer Menge von 48 ml pro Liter Konzentrat zugegeben bis ein pH-Wert von ca. 5 erreicht war und das Aluminiumhydroxid ausfiel.

Nach Zugabe des Flockungshilfsmittels und Reifen der Lösung wurde das Adsorbens wieder in einer Konzentration von 17,2 g/l zusammen mit 115 mg/l Kieselsäure abgetrennt.

50 Die gereinigte Lösung mit einem Gehalt von 251,9 g/l an zweiwertigem Eisen und nur mehr 8 mg/l an Kieselsäure wurde durch Sprührösten je Liter Konzentrat in 360,2 g Eisen-III-oxid mit 8 mg Kieselsäuregehalt umgesetzt, was einem SiO_2 -Gehalt im Eisenoxid von 22,2 ppm entspricht.

Ausführungsbeispiel 3:

55

Eine Lösung mit einem Gehalt von 148 g/l zweiwertigem Eisen, 12 g/l freier Salzsäure und 118 mg/l Kieselsäure (SiO_2) wurde in gleicher Weise wie in Ausführungsbeispiel 1 auf einen Gehalt von 197 g/l an zweiwertigem Eisen, von 21 g/l an dreiwertigem Eisen, 75 g/l freier Salzsäure und 184 mg/l Kieselsäure

aufkonzentriert.

Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) wurde in einem ersten Rührbehälter in einer Konzentration von 0,22 mol/l, entsprechend 17,2 g/l, zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung verrührt.

Nach Abstumpfung wie in den vorigen Beispielen wurde ein Gehalt von 266,4 g/l an zweiwertigem Eisen, 0,5 g/l freier Salzsäure und 197 mg/l Kieselsäure ermittelt.

In einem weiteren Rührbehälter wurde der abgestumpften Lösung 25%ige Lösung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH) in einer Menge von 50 ml pro Liter Konzentrat zugegeben bis ein pH-Wert von ca. 5 erreicht war und das Aluminiumhydroxid ausfiel.

Nach Zugabe des Flockungshilfsmittels und Reifen der Lösung wurde das Adsorbens wieder in einer Konzentration von 17,2 g/l zusammen mit 187 mg/l Kieselsäure abgetrennt.

Die gereinigte Lösung mit einem Gehalt von 266 g/l an zweiwertigem Eisen und 10 mg/l an Kieselsäure wurde weiter durch Sprührösten je Liter in 381 g Eisen-III-oxid mit 10 mg Kieselsäuregehalt umgesetzt, was einem SiO_2 -Gehalt im Eisenoxid von 26,2 ppm entspricht.

15 Ausführungsbeispiel 4:

Eine Lösung mit einem Gehalt von 110,6 g/l zweiwertigem Eisen, 48,1 g/l freier Salzsäure und 61 mg/l Kieselsäure (SiO_2) wurde in gleicher Weise wie in Ausführungsbeispiel 1 auf einen Gehalt von 147,5 g/l an zweiwertigem Eisen, von 17,8 g/l an dreiwertigem Eisen, 111,7 g/l freier Salzsäure und 88 mg/l Kieselsäure aufkonzentriert.

Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) wurde in einem ersten Rührbehälter in einer Konzentration von 0,15 mol/l, entsprechend 11,6 g/l, zugegeben und bis zur vollständigen Auflösung verrührt. Nach Abstumpfung wie in den vorigen Beispielen wurde ein Gehalt von 246,5 g/l an zweiwertigem Eisen, 0,5 g/l freier Salzsäure und 93 mg/l Kieselsäure ermittelt.

In einem weiteren Rührbehälter wurde der abgestumpften Lösung 25%ige Lösung von Ammoniumhydroxid (NH_4OH) in einer Menge von 33 ml pro Liter Konzentrat zugegeben bis ein pH-Wert von ca. 5 erreicht war und das Aluminiumhydroxid ausfiel.

Nach Zugabe des Flockungshilfsmittels und Reifen der Lösung wurde das Adsorbens wieder in einer Konzentration von 11,6 g/l zusammen mit 86 mg/l Kieselsäure abgetrennt.

Die gereinigte Lösung mit einem Gehalt von 247 g/l an zweiwertigem Eisen und 7 mg/l an Kieselsäure wurde weiter durch Sprührösten je Liter in 353 g Eisen-III-oxid mit 7 mg Kieselsäuregehalt umgesetzt, was einem SiO_2 -Gehalt im Eisenoxid von 19,8 ppm entspricht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entkieselung von wässrigen, sauren, vorzugsweise salzsauren Lösungen durch Adsorption der Kieselsäure an einem Adsorbens in der Lösung, Abstumpfung der Lösung und Abtrennung des Adsorbens zusammen mit der Kieselsäure, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangs-Lösung wie an sich bekannt vor der Entkieselung zunächst aufkonzentriert wird, anschließend an die Aufkonzentrierung das Konzentrat abgestumpft und schließlich das Adsorbens aus dem Konzentrat abgetrennt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß durch Chemikalienbeigabe nach dem Abstumpfen ein bereits in der Ausgangs-Lösung befindlicher adsorbierender Stoff ausgefällt und aus dem Konzentrat abgetrennt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Lösung zumindest ein gelöstes Metallsalz, vorzugsweise gelöstes Eisen(II)chlorid, durch Zugabe von alkalischen Substanzen dieses Metall als Metallhydroxid, vorzugsweise Eisenhydroxid, ausgefällt und zusammen mit der daran adsorbierten Kieselsäure aus dem Konzentrat abgetrennt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Konzentrat zumindest ein Adsorbens zugegeben und nach einer Zeitspanne zur Aufnahme der Kieselsäure und nach dem Abstumpfen der Lösung wieder aus dem Konzentrat abgetrennt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Konzentrat ein Aluminiumsalz, Aluminiumhydroxid oder zumindest ein im Konzentrat lösliches Salz der Elemente Zinn, Titan oder Antimon als Adsorbens zugegeben wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Lösung das Adsorbens durch Zugabe von Chemikalien, vorzugsweise von alkalischen Substanzen, ausgefällt und aus dem Konzentrat abgetrennt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß alkalische Substanzen bis zum Erreichen eines pH-Wertes von etwa 5,5, vorzugsweise zwischen 4,0 und 5,0, zugegeben werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbens dem Konzentrat in einer Konzentration von 0,08 bis 0,6 mol/l, vorzugsweise von 0,1 bis 0,2 mol/l, zugegeben wird.
10
9. Herstellung von kieselensäurearmem Metalloxid, insbesondere von Eisen(III)oxid oder Mischoxid (Fe, Mn, Co,...) für die elektronische Industrie, aus Verbindungen dieser Metalle sowie Kieselsäure enthaltenden salzsauren Ausgangs-Lösungen, speziell verbrauchten Beizlösungen, durch Adsorption der Kieselsäure
15 an einem Adsorbens und dessen Abtrennung aus der Lösung, Abstumpfen der Lösung und pyrohydrolytische Behandlung der Lösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangs-Lösung wie an sich bekannt vor der Entkieselung zunächst aufkonzentriert wird, anschließend das Konzentrat durch Abstumpfen von überschüssiger Salzsäure befreit wird, anschließend die Kieselsäure zusammen mit dem Adsorbens aus dem abgestumpften Konzentrat abgetrennt wird, und das von der Kieselsäure
20 befreite Konzentrat schließlich der pyrohydrolytischen Behandlung unterzogen wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, gekennzeichnet durch Ausgangs-Lösungen mit einem Metallgehalt von 80 bis 150 g/l, vorzugsweise 100 bis 120 g/l, und durch deren Aufkonzentrierung auf einen Metallgehalt von 235 bis 270 g/l, vorzugsweise von etwa 260 g/l.
25
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ausgangs-Lösung durch Wärmetausch, vorzugsweise durch direkten Kontakt, mit den Abgasen der pyrohydrolytischen Behandlung erwärmt und aufkonzentriert wird.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß als pyrohydrolytische Behandlung ein Sprühröstvorgang durchgeführt wird.
13. Metalloxid, vorzugsweise Eisen(III)-oxid oder Mischoxid (Fe, Mn, Co,...) für die elektronische Industrie, gewonnen aus Verbindungen dieser Metalle sowie Kieselsäure enthaltenden salzsauren Ausgangslösungen, speziell verbrauchten Beizlösungen, mit einem Kieselsäuregehalt von weniger als 30 ppm.
35

Hiezu 1 Blatt Zeichnungen

40

45

50

55

