



(10) **AT 515877 A1 2015-12-15**

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 382/2014
(22) Anmeldetag: 21.05.2014
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2015
(51) Int. Cl.: **C01B 7/03** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 0025427 A1
US 4425314 A

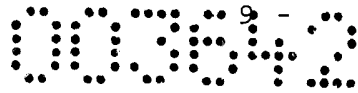
(71) Patentanmelder:
Pureox Industrieanlagenbau GmbH
2514 Traiskirchen (AT)

(74) Vertreter:
Schober Elisabeth Dipl.Ing. Dr.techn., Fox
Tobias Dipl.-Phys. Dr.phil., Noske Wolfgang
Dipl.Ing.
Wien

(54) **Verfahren zur Rückgewinnung überazeotroper Salzsäure aus Metallchloridlösungen**

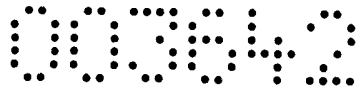
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure aus wässrigen Metallchloridlösungen, umfassend die Schritte Sprühtrocknen der Metallchloridlösungen, Abtrennen der gebildeten festen Metallchloride; Rösten der Metallchloride zu Metalloxiden und gasförmiger Salzsäure, und Absorbieren und/oder Kondensieren der gebildeten gasförmigen Salzsäure, um flüssige, überazeotrope Salzsäure zu erhalten.

AT 515877 A1 2015-12-15



Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von
5 Salzsäure aus wässrigen Metallchloridlösungen, umfassend die
Schritte Sprühtrocknen der Metallchloridlösungen, Abtrennen
der gebildeten festen Metallchloride; Rösten der Metallchlori-
de zu Metalloxiden und gasförmiger Salzsäure, und Absorbieren
und/oder Kondensieren der gebildeten gasförmigen Salzsäure, um
10 flüssige, überazeotrope Salzsäure zu erhalten.



5

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Rückgewinnung überazeotroper Salzsäure aus Metallchloridlösungen.

10 Im Stand der Technik werden Metallchloride unter Rückgewinnung von Salzsäure in Sprühröst- oder Wirbelschichtreaktoren zu den jeweiligen Metalloxiden geröstet.

Der Grossteil der Röstanlagen betrifft Eisenchloridlösungen aus der Stahl-Beize. Allerdings lassen sich auch Chloridlösungen anderer Metalle, wie Magnesium, Aluminium, usw., oder von Seltenen Erden wie Ce, usw., mit dieser Technologie rösten.

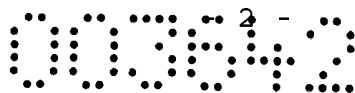
Dabei wird die vorkonzentrierte wässrige Metallchloridlösung gewöhnlich in einen Röstreaktor eingebracht. Das aus dem Röstreaktor austretende heiße Röstgas wird in einem Venturiwäscher mittels Metallchloridlösung abgekühlt, wodurch diese wiederum vor dem Einbringen in den Röstreaktor aufkonzentriert wird.

25 Das abgekühlte Röstgas enthält Salzsäure entsprechend dem Verhältnis Wasser/Salzsäure der in den Reaktor eingebrachten Lösung und der Verdampfung im Venturiwäscher. In der nachfolgenden Absorption kann daher nur verdünnte, d.h. unterazeotrope, Salzsäure wiedergewonnen werden.

30

Das ist ein großer Nachteil, da besonders viele Verfahren überazeotrope Konzentrationen für die dort eingesetzte Salzsäure erfordern.

35 Ein weiterer Nachteil liegt auch in der nachfolgenden Reinigung des Abgases, da diese bedingt durch die großen Volumina,



die hohen Temperaturen und die Sättigung mit Wasserdampf aufwendig ist.

5 Enthält die Metallchloridlösung zudem noch Anteile anderer organischer Stoffe, wie flüchtige Säuren, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, usw. verdampfen diese im Venturi-Kreislauf und werden im Absorber gemeinsam mit der Salzsäure absorbiert und müssen in einem weiteren Verfahrensschritt wieder abgetrennt werden.

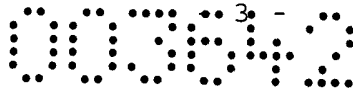
10

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Verfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure aus wässrigen Metallchloridlösungen, insbesondere wässrigen Magnesiumchloridlösungen, bereitzustellen, welches die genannten Nachteile des Standes der
15 Technik überwindet.

Erfindungsgemäß gelingt dies mit einem Verfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure aus wässrigen Metallchloridlösungen, umfassend die Schritte

- 20 a) Sprühtrocknen der Metallchloridlösungen in einem Sprühtrockner mit einem auf 200 bis 800 °C erwärmten Luftstrom, um feste Metallchloride zu erhalten;
- b) Abtrennen der in Schritt a) gebildeten festen Metallchloride;
- 25 c) Rösten der in Schritt b) abgetrennten Metallchloride bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 700 °C in einem indirekt beheizten Röstreaktor, um Metalloxide und gasförmige Salzsäure zu erhalten;
- d) Absorbieren und/oder Kondensieren der in Schritt c) gebildeten gasförmigen Salzsäure, um flüssige, überazeotrope Salzsäure zu erhalten.
30

Im Schritt a), der Sprühtrocknung, fällt eine große Menge Abgas an, das aber keine Salzsäure enthält, weil in der Metallchloridlösung keine freie Salzsäure vorhanden ist. Das mit 80
35 bis 150°C oder 80 bis 120 °C, stärker bevorzugt 90 bis 140 °C



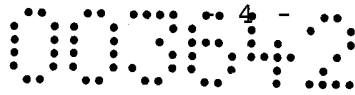
oder 90 bis 110 °C, noch stärker bevorzugt 95 bis 105 °C, aus dem Sprühtrockner austretende Abgas muss keiner weiteren aufwändigen Abgasreinigung unterzogen werden.

5 Enthält die Metallchloridlösung hingegen noch beispielsweise in einem Temperaturbereich von 100 bis 200 °C flüchtige organische Verbindungen, wie Ameisensäure, Essigsäure usw., können diese gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einem Absorber absorbiert und aus dem Abgas des Sprühtrocknens entfernt
10 werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform wird das Abgas aus dem Sprühtrocknen abgekühlt, wodurch die flüchtigen organischen Verbindungen kondensieren und auf diese Weise aus dem Abgasstrom entfernt werden können. Die Abtrennung der organischen Verbindungen vor dem Röstvorgang hat zudem zur
15 Folge, dass das Röstabgas beim erfindungsgemäßen Verfahren frei von Dioxinen ist, welche sich hingegen bei den Verfahren des Standes der Technik, wie Sprühröstverfahren, aufgrund der hohen Temperaturen und der oxidierenden Umgebung bilden können; eine aufwändige Entfernung von Dioxinen aus dem Röstabgas
20 des erfindungsgemäßen Verfahrens ist somit nicht erforderlich.

Das Sprühtrocknen erfolgt durch Eindüsen der Metallchloridlösung in einen erwärmten Luftgasstrom, beispielsweise mittels einer Ein- oder Zweistoffdüse. Der die Lösung trocknende Luftgasstrom besitzt dabei eine Temperatur von 200°C bis 800°C,
25 bevorzugt 300 bis 700 °C, stärker bevorzugt 400 bis 600, am stärksten bevorzugt etwa 500°C.

Die getrockneten, festen Metallchloride sind rieselfähig und
30 können entsprechend den Betriebsbedingungen im Sprühtrockner vollständig wasserfrei oder kristallwasserhaltig sein.

Das Rösten der festen Metallchloride erfolgt in einem indirekt beheizten Röstofen, bevorzugt einem Drehrohrofen. Bevorzugt
35 erfolgt das Rösten bei einer Temperatur von 400 bis 700°C,



stärker bevorzugt von 500 bis 700°C, am stärksten bevorzugt bei etwa 600°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform, wenn das aus Schritt a) erhaltene und in Schritt b) abgetrennte Metallchlorid wasserfrei ist, wird Luft sowie Wasserdampf in den Röstraum eingebracht. Die für die Röstreaktion optimale stoechiometrische Verhältnis von Wasserdampf zu Metallchlorid beträgt im Fall von wasserfreiem Magnesiumchlorid 0,19 kg Wasser/kg wasserfreiem Magnesiumchlorid. Allerdings empfiehlt es sich mit einem Überschuss an Wasserdampf, der bis zu 5 kg Wasser/kg Feststoff reichen kann, zu rösten. Die zugeführte Luft dient nur dazu, die Röstgase aus dem Reaktor auszutragen und die Luftmenge wird üblicherweise so gering wie möglich gehalten. Sie wird entsprechend der Dimension der Anlage vom Fachmann ausgewählt. Gewöhnlich ist eine Luftzufuhr von etwa 1 bis 2 Nm³/(h·kg Feststoffaufgabe) ausreichend. Für die Röstreaktion ist die verwendete Luftzufuhr nicht entscheidend.

In einer weiteren stark bevorzugten Ausführungsform enthält im Fall einer zu trocknenden Magnesiumchloridlösung das durch Einstellen einer Temperatur des austretenden Abgases von kleiner 117 °C in Schritt a) erhaltene und in Schritt b) abgetrennte feste Magnesiumchlorid noch Kristallwasser, beispielsweise im Fall von Magnesiumchlorid: MgCl₂·6H₂O. In diesem Fall bildet das Kristallwasser selbst das für die Röstreaktion benötigte Wasser und kein Wasserdampf muss zugesetzt werden.

Die vorstehenden zwei Ausführungsformen ermöglichen ein Röstgas mit sehr hohem Salzsäuregehalt. Bei der nachfolgenden Absorption kann daher überazeotrope Salzsäure gewonnen werden, weil das Röstabgas im Wesentlichen ein Verhältnis der Massenanteile Wasserdampf/gasförmiger Salzsäure von 5 bis 0,001 besitzt. Die Anlagen zur Reinigung des chloridhaltigen Abgases können aufgrund der geringen Volumina sehr klein dimensioniert sein.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff „unterazeotrope Salzsäure“ eine wässrige Salzsäurelösung mit einem Salzsäuregehalt von weniger oder gleich 20,2 %. Analog
5 bezeichnet der Begriff „überazeotrope Salzsäure“ eine wässrige Salzsäurelösung mit einem Salzsäuregehalt von mehr als 20,2 %.

Bevorzugt kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur
10 Regeneration von wässrigen Magnesiumchloridlösungen eingesetzt werden, um Magnesiumoxid und überazeotrope Salzsäure zurückzugewinnen.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele
15 näher erläutert.

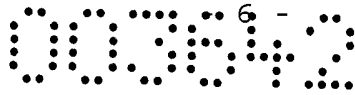
Beispiel 1

Aus einem Tank wird Magnesiumchloridlösung mittels einer Zwei-
stoffdüse in einen Sprühtrockner eingedüst. Im Sprühtrockner
20 wird die Magnesiumchloridlösung mit einem auf etwa 500 °C erwärmten Luftstrom getrocknet. Das mit etwa 90 bis 140 °C aus dem Sprühtrockner austretende Abgas bedarf keiner weiteren Abgasreinigung.

25 Aus dem Sprühtrockner wird das trockene, rieselfähige Magnesiumchlorid ausgetragen und in einen indirekt beheizten Drehrohrofen eingebracht und bei etwa 600 °C geröstet (Pyrohydrolyse), wobei gleichzeitig etwa 3,5 kg Wasser/kg wasserfreies Magnesiumchlorid in Form von Wasserdampf und etwa 1 bis 2
30 Nm³/(h·kg Magnesiumchloridaufgabe) Luft in den Röstraum eingebracht werden.

Das dabei entstandene Magnesiumoxid wird zu einem Oxidbehälter befördert.

35 Das Abgas aus dem Röstraum besitzt ein Massenverhältnis Wasser/Salzsäure von etwa 2,1. Daraus kann in einer nachfolgenden



Kondensation und/oder Absorption 32 %-ige wässrige Salzsäure gewonnen werden.

Beispiel 2

5

Aus einem Tank wird Magnesiumchloridlösung mittels einer Zweistoffdüse in einen Sprühtrockner eingedüst. Im Sprühtrockner wird die Magnesiumchloridlösung mit einem auf etwa 500 °C erwärmten Luftstrom getrocknet. Das mit etwa 120 °C aus dem Sprühtrockner austretende Abgas bedarf keiner weiteren Abgasreinigung.

10

Aus dem Sprühtrockner wird das trockene, rieselfähige Magnesiumchlorid mit sechs Kristallwasser ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ausgetragen und in einen indirekt beheizten Drehrohrofen eingebracht und bei etwa 600 °C geröstet (Pyrohydrolyse), wobei etwa 1 bis 2 $\text{Nm}^3/(\text{h} \cdot \text{kg}$ Magnesiumchloridaufgabe) Luft in den Röstraum eingebracht werden. Das für die Röstreaktion notwendige Wasser wird aus vom Kristallwasser geliefert.

20

Das dabei entstandene Magnesiumoxid wird zu einem Oxidbehälter befördert.

Das Abgas aus dem Röstraum besitzt ein Massenverhältnis Wasser/Salzsäure von etwa 1,23. Daraus kann in einer nachfolgenden Kondensation und/oder Absorption 32 %-ige wässrige Salzsäure gewonnen werden.

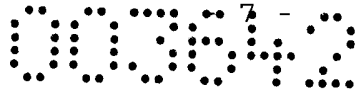
25

Beispiel 3

30

Aus einem Tank wird essigsäurehaltige Magnesiumchloridlösung mittels einer Zweistoffdüse in einen Sprühtrockner eingedüst. Im Sprühtrockner wird die Magnesiumchloridlösung mit einem auf etwa 500 °C erwärmten Luftstrom getrocknet. Das mit etwa 120 °C aus dem Sprühtrockner austretende Abgas enthält die flüch-

35



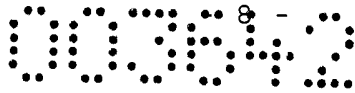
tige Komponente (Essigsäure), die in einem Kühler abgetrennt wird.

5 Aus dem Sprühtrockner wird das trockene, rieselfähige Magnesiumchlorid mit sechs Kristallwasser ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ausgetragen und in einen indirekt beheizten Drehrohrofen eingebracht und bei etwa 600 °C geröstet (Pyrohydrolyse), wobei etwa 1 bis 2 $\text{Nm}^3/(\text{h} \cdot \text{kg}$ Magnesiumchloridaufgabe) Luft in den Röstraum eingebracht werden. Das für die Röstreaktion notwendige Wasser wird
10 aus vom Kristallwasser geliefert.

Das dabei entstandene Magnesiumoxid wird zu einem Oxidbehälter befördert.

15 Das Abgas aus dem Röstraum besitzt ein Massenverhältnis Wasser/Salzsäure von etwa 1,23. Daraus kann in einer nachfolgenden Kondensation und/oder Absorption 32 %-ige wässrige Salzsäure gewonnen werden.

20



Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Salzsäure aus wässrigen Metallchloridlösungen, umfassend die Schritte
 - a) Sprühtrocknen der Metallchloridlösungen in einem Sprühtrockner mit einem auf 200 bis 800 °C erwärmten Luftstrom, um feste Metallchloride zu erhalten;
 - b) Abtrennen der in Schritt a) gebildeten festen Metallchloride;
 - c) Rösten der in Schritt b) abgetrennten Metallchloride bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 700 °C in einem indirekt beheizten Röstreaktor, um Metalloxide und gasförmige Salzsäure zu erhalten;
 - d) Absorbieren und/oder Kondensieren der in Schritt c) gebildeten gasförmigen Salzsäure, um flüssige, überazetotrope Salzsäure zu erhalten.
2. Verfahren, nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch Absorption und/oder Kühlen organische Substanzen, die bei Temperaturen von 100 bis 200 °C flüchtig sind, aus dem erwärmten Luftstrom von Schritt a) zurückgewonnen werden.
3. Verfahren, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass den festen Metallchloriden aus Schritt a) vor dem Rösten in Schritt c) Wasserdampf und Luft zugeführt werden.
4. Verfahren, nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass den festen Metallchloriden aus Schritt a) vor dem Rösten in Schritt c) nur Luft zugeführt wird.
5. Verfahren, nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Metallchloridlösungen wässrige Magnesiumchloridlösungen sind.

Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß IPC: C01B 7/03 (2006.01)
Klassifikation des Anmeldegegenstands gemäß CPC: C01B 7/035 (2013.01)
Recherchiertes Prüfverfahren (Klassifikation): C01B
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, WPIAP, Volltext Patentdatendanken

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **21.05.2014** eingereichten Ansprüchen **1-5** erstellt.

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	EP 0025427 A1 (RUTHNER INDUSTRIEANLAGEN AG [AT]) 18. März 1981 (18.03.1981) Fig. 1, Seite 4 Zeile 23 - Zeile 35, Seite 5 Zeile 27 - Seite 7 Zeile 23	1-5
X	US 4425314 A (GATTYS FRANZ J [DE]) 10. Januar 1984 (10.01.1984) Fig. 1, Spalte 1 Zeile 56 - Spalte 2 Zeile 31, Spalte 2 Zeile 50 - Spalte 4 Zeile 14	1-5

Datum der Beendigung der Recherche: 15.05.2015	Seite 1 von 1	Prüfer(in): SLABY Susanna
---	---------------	------------------------------

¹⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldegegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist.	A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein „ älteres Recht “ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.
---	---