

(19)



(10)

AT 515449 A1 2015-09-15

(12)

Österreichische Patentanmeldung

(21) Anmeldenummer: A 128/2014
 (22) Anmeldetag: 24.02.2014
 (43) Veröffentlicht am: 15.09.2015

(51) Int. Cl.: **B01D 47/10** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
 DD 285474 A7
 AT 407756 B
 AT 407758 B

(71) Patentanmelder:
 Key Technologies Industriebau GmbH
 1140 Wien (AT)

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

(54) **Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor für die Regeneration von Metallchloridlösungen unter Bildung von Salzsäure und Metalloxiden, wobei der Röstgasstrom einen Anteil an Feinpartikeln enthält, in welchem der Röstgasstrom ohne vorherige Abtrennung der Feinpartikel in Folge einer Druckverringerung in einem Schritt abgekühlt und mit einer metallchloridhaltigen Lösung intensiv vermischt wird, wobei die enthaltenen Feinpartikel in der metallchloridhaltigen Lösung gelöst werden.

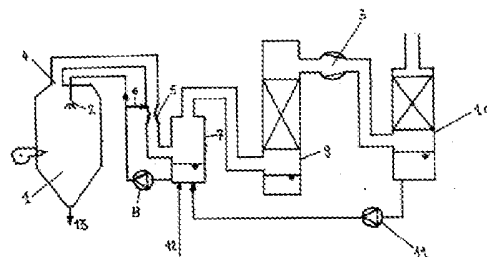


Figure 1

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor für die Regeneration von Metallchloridlösungen unter Bildung von Salzsäure und Metalloxiden, wobei der Röstgasstrom einen Anteil an Feinpartikeln enthält, in welchem der Röstgasstrom ohne vorherige Abtrennung der Feinpartikel in Folge einer Druckverringerung in einem Schritt abgekühlt und mit einer metallchloridhaltigen Lösung intensiv vermischt wird, wobei die enthaltenen Feinpartikel in der metallchloridhaltigen Lösung gelöst werden.

(Fig. 1)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor.

In Salzsäure-Regenerationsanlagen werden in einer Röstreaktion aus einer salzsauren Metallchloridlösung festes Metalloxid und gasförmige HCl gebildet. In den dafür verwendeten großtechnischen Verfahren werden Anlagen verwendet, die im wesentlichen die folgenden Komponenten umfassen:

- Röstreaktor, in welchem das Rösten des Metallchlorides zu Metalloxid erfolgt;
- Zyklon, in welchem der Feinanteil an Metalloxid bzw. teilweise geröstetem Metallchlorid aus dem Röstgasstrom abgetrennt wird;
- Venturi, in welchem die Abkühlung des Röstgases sowie eine Aufkonzentrierung der salzsauren Metallchloridlösung erfolgt;
- Kreislaufbehälter, in welchem sich die salzsaure Metallchloridlösung (KreislaufLösung) befindet, die in den Reaktor eingebracht wird;
- Absorber zur Absorption der gasförmigen Salzsäure; und
- Abgaswäscher zum Auswaschen von im Absorber-Abgas enthaltenen Salzsäureresten.

In den Verfahren des Standes der Technik werden aus dem Röstreaktor ausgetragene Feinpartikel, bestehend aus Metalloxid aber auch einem mehr oder weniger großen Anteil an ungeröstetem Metallchlorid, größtenteils durch den Zyklon abgetrennt. Der abgetrennte feste Feinpartikelanteil wird in den Röstreaktor zurückgeführt. Der Anteil an erzeugten Feinpartikeln (gemessen an der Gesamtoxidproduktion) wird unter anderem durch

die Wahl der Düse für das Einsprühen der KreislaufLösung in den Reaktor bestimmt. Der Austrag von Feinpartikel aus dem Röstreaktor wird unter anderem durch die Dimension des Röstreaktors und die Geschwindigkeit des Röstgasstromes bestimmt.

Dem Zyklon nachgeschaltet ist ein Venturi, in welchem aus dem Reaktor austretendes Heissgas abgekühlt und mit KreislaufLösung vermischt wird. Dabei wird im oberen Konus des Venturi ein Teil der KreislaufLösung eingebracht und der Röstgasstrom mit einer Temperatur von 350 bis 850°C durch den Venturi geleitet. Durch den Venturi-Effekt erfolgt eine intensive Durchmischung der KreislaufLösung und des Röstgases unter Abkühlung des Röstgases auf unter 120°C.

Die Effizienz des Systems aus Zyklon und Venturi hängt weitgehend von der Strömungsgeschwindigkeit ab. Je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist, desto geringer ist die Abtrennungsleistung des Zyklons. Hingegen ist die Leistung des Venturi umso besser, je größer die Strömungsgeschwindigkeit ist. Daher muss in den Anlagen des Standes der Technik die Strömungsgeschwindigkeit in einem engen Bereich eingestellt werden, um eine ausreichende Abtrennung des Feinpartikelanteil einerseits und eine ausreichende Leistung des Venturi andererseits zu erzielen.

Enthält die Metallchloridlösung organisches Material in Form organischer Verbindungen z.B. aus der Gewinnung organischer Säuren durch Fermentation, wie beispielsweise Zuckerverbindungen, Carbonsäuren, gegebenenfalls Sekundärmetaboliten aus der Fermentation usw., verbrennt dieses im Röstreaktor nur unvollständig und wird mit dem Röstgasstrom aus dem Röstreaktor ausgetragen. Dies hat zur Folge, dass die Feinpartikel durch den Anteil an unvollständig verbranntem organischem Material klebrig sind und daher eine Abtrennung über einen Zyklon schwierig bis unmöglich ist. Ferner bewirkt die Rückführung des im Zyk-

lon abgetrennten festen Feinpartikelanteils aufgrund des darin enthaltenen ungerösteten oder nur teilweise gerösteten Metallchlorids einen beträchtlichen Beitrag zu einem unerwünscht hohen Chloridgehalt im Metalloxid-Endprodukt.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung ist es diese Nachteile zu überwinden und ein verbessertes Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor für die Regeneration von Metallchloridlösungen unter Bildung von Salzsäure und Metalloxiden bereitzustellen, wobei der Röstgasstrom einen Anteil an Feinpartikeln enthält. Dieses Ziel wird im erfindungsgemäßen Verfahren dadurch erreicht, dass der Röstgasstrom ohne vorherige Abtrennung der Feinpartikel in Folge einer Druckverringern in einem Schritt abgekühlt und mit einer metallchloridhaltigen Lösung vermischt wird, wobei gleichzeitig die enthaltenen Feinpartikel in der metallchloridhaltigen Lösung gelöst werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist keine Abtrennung eines Feinpartikelanteils aus dem Röstgasstrom vorgesehen. Hingegen wird der im Röstgasstrom enthaltene Feinpartikelanteil durch einen dem Reaktor nachgeschalteten Venturi einer salzsauren Metallchloridlösung (KreislaufLösung) zugeführt und darin gelöst. Dafür wird der Venturi bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten von ≥ 110 m/s und damit verbunden hohen Druckverlusten von bis zu 100 mbar betrieben.

Dieser Verfahrensschritt bewirkt durch die in der KreislaufLösung gelösten Feinpartikel eine zusätzliche Aufkonzentrierung der Metallchloridlösung. Durch Zugabe von Waschlösungen aus einer nachgeschalteten Gaswäsche wird eine Aufkonzentrierung der Metallchloride über den Kristallisationspunkt in der KreislaufLösung vermieden. Gleichzeitig können die in den Waschlösungen gegebenenfalls vorhandenen Metallsalzreste bzw. Salzsäurereste über die KreislaufLösung dem Röstreaktor wieder

zugeführt werden, wodurch sich im erfindungsgemäßen Verfahren die Gesamtausbeute an Metalloxid und Salzsäure weiter erhöht.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Metallchloridlösung aus einem Kreislaufbehälter in den Röstreaktor zurückgeführt, um einen kontinuierlichen Betrieb des erfindungsgemäßen Verfahrens zu gewährleisten .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform beträgt die Druckverringerung im Venturi ≥ 35 mbar, bevorzugt ≥ 40 mbar, weiter bevorzugt ≥ 45 mbar, weiter bevorzugt ≥ 50 mbar, weiter bevorzugt ≥ 55 mbar, weiter bevorzugt ≥ 60 mbar, weiter bevorzugt ≥ 65 mbar, bis zu 100 mbar.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die zu regenerierende Metallchloridlösung aus der Produktion von organischen Säuren stammen und Gehalte an organischen Verbindungen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% der Metallchloridlösung enthalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Metallchloridlösungen sind Lösungen der Chloride von Aluminium, Magnesium, Nickel, Kobalt sowie der Selten-Erd-Elemente. Bevorzugt ist die Metallchloridlösung eine Magnesiumchloridlösung.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht einen einfacheren Aufbau der Säureregenerationsanlage, da keine Vorrichtungen zur Feinpartikelabscheidung, wie Zyklone, notwendig sind. Somit wird auch eine durch nur teilweise verbrannten organischen Anteil des Röstgasstromes hervorgerufene Anhaftung der Feinpartikel in diesem Anlagenteil vermieden. Da kein fester Feinpartikelanteil, der einen hohen Anteil von ungeröstetem oder nur teilweise geröstetem Metallchlorid enthalten kann, in den Röstreaktor eingebracht wird, enthält das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Metalloxid geringere

Chloridgehalte als dasjenige, welches mit den im Stand der Technik eingesetzten Verfahren gewonnen wird.

Die Erfindung wird anhand des nachstehenden Ausführungsbeispiels und der Figur 1, ohne den Rahmen der Erfindung darauf zu beschränken, näher erläutert.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer Anlage zur Gewinnung von Magnesiumoxid und zur Rückgewinnung von Salzsäure, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt wird.

In einer Säureregenerationsanlage zur Gewinnung von Magnesiumoxid und Salzsäure aus einer zu regenerierenden $MgCl_2$ -Lösung wird in den Röstreaktor 1 Kreislaflösung über eine Düse 2 eingesprüht und über einen Ventilator 3 das Röstgas aus dem Röstreaktor 1 über einen Röstgasaustritt 4 abgezogen. Der Ventilator 3, der das Röstgas aus dem Reaktor absaugt, ist so dimensioniert, dass eine Strömungsgeschwindigkeit im Bereich von 110 bis 120 m/s in der Venturikehle erreicht wird. Das Feinpartikel enthaltende Röstgas gelangt in einen Venturi 5, worin es im oberen Konus des Venturi mit der über die Zufuhrleitung 6 auf den Venturi aufgegebenen Kreislaflösung vermischt wird. Durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit in der Kehle und der dadurch hervorgerufenen Entspannung nach der Verengung kommt es zu einer raschen Verdampfung und erneuten Kondensation der Kreislaflösung, wobei die Feinpartikel in der Kreislaflösung aufgelöst werden. Dazu wird der Venturi mit einem Druckverlust von 55 bis 70 mbar betrieben. Aus dem Venturi gelangt die kondensierte Kreislaflösung in einen Kreislaflösungsbehälter 7, aus welchem der Röstreaktor 1 über eine Kreislaftpumpe 8 mit Kreislaflösung beschickt wird. Aus dem Kreislaflösungsbehälter 7 abgezogenes, von Feinpartikeln weitgehend befreites, abgekühltes Röstgas wird in einen Absorber 9 zur Abtrennung von gasförmiger Salzsäure aus dem Röstgas geführt. Dem nachgeschaltet ist ein Abgaswäscher 10, in welchem das Röstgas von

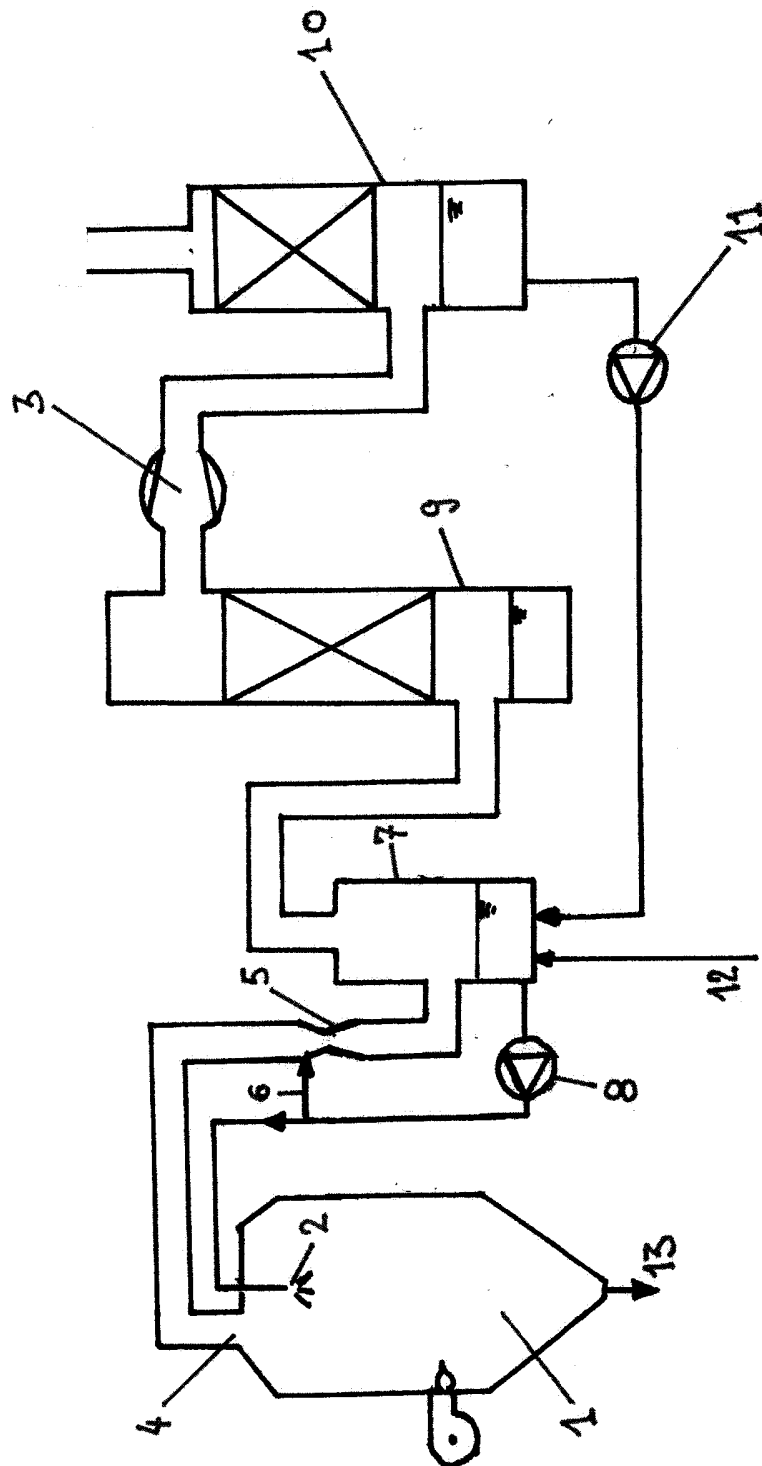
gegebenenfalls noch vorhandener Salzsäure und gegebenenfalls noch vorhandenem Feinstaub gereinigt wird. Das Waschwasser aus dem Abgaswäscher 10 wird zum Verdünnen der Kreislaufauflösung verwendet und über die Pumpe 11 in den Kreislaufauflösungsbehälter 7 eingebracht, um eine Aufkonzentrierung der Kreislaufauflösung über den Kristallisationspunkt von Magnesiumchlorid zu vermeiden. Der Kreislaufauflösungsbehälter 7 weist ferner eine Zufuhrleitung 12 für Magnesiumchloridlösung auf. Das Magnesiumoxid wird am Boden 13 des Röstreaktors 1 entnommen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines Röstgasstromes aus einem Röstreaktor für die Regeneration von Metallchloridlösungen unter Bildung von Salzsäure und Metalloxiden, wobei der Röstgasstrom einen Anteil an Feinpartikeln enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Röstgasstrom ohne vorherige Abtrennung der Feinpartikel in Folge einer Druckverringerung in einem Schritt abgekühlt und mit einer metallchloridhaltigen Lösung intensiv vermischt wird, wobei die enthaltenen Feinpartikel in der metallchloridhaltigen Lösung gelöst werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallchloridlösung in den Röstreaktor zurückgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckverringerung im Bereich von ≥ 35 mbar, oder ≥ 40 mbar, oder ≥ 45 mbar, oder ≥ 50 mbar, oder ≥ 55 mbar, oder ≥ 60 mbar, oder ≥ 65 mbar, bis zu 100 mbar beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckverringerung im Bereich von 55 bis 70 mbar beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallchloridlösung einen Gehalt an organischen Verbindungen umfasst.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an organischen Verbindungen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallchloridlösung eine Aluminium-, Mag-

nesium-, Nickel-, Kobaltchloridlösung oder eine Lösung von Chloriden der Selten-Erd-Elemente ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallchloridlösung eine Magnesiumchloridlösung ist
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnesiumchloridlösung einen Gehalt an organischen Verbindungen im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% umfasst.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die metallhaltige Lösung mit Wasser und/oder Waschwasser aus der Abgaswäsche verdünnt wird.



Figur 1

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
B01D 47/10 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
B01D 47/10 (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
B01D

Konsultierte Online-Datenbank:
WPI, EPODOC, PAJ, TXTG, Espacenet, Internet

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **24.02.2014** eingereichten Ansprüchen **1-10** erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DD 285474 A7 (KALI VEB KOMBINAT) 19. Dezember 1990 (19.12.1990) ganzes Dokument	1-10
A	AT 407756 B (ANDRITZ PATENTVERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.) 25. Juni 2001 (25.06.2001) Ansprüche, Figur 1	1-10
A	AT 407758 B (ANDRITZ PATENTVERWALTUNGSGESELLSCHAFT M.B.H.) 25. Juni 2001 (25.06.2001) Ansprüche, Figur 1	1-10

Datum der Beendigung der Recherche:
01.09.2014

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

STEPANOVSKY Martin

^{*)} Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand 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.