

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 748/2013
 (22) Anmeldetag: 26.09.2013
 (45) Veröffentlicht am: 15.01.2015

(51) Int. Cl.: **C23G 1/36** (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
 AT 395312 B
 AT 403698 B
 AT 407756 B
 AT 407758 B
 US 2002039554 A1
 WO 0238819 A2

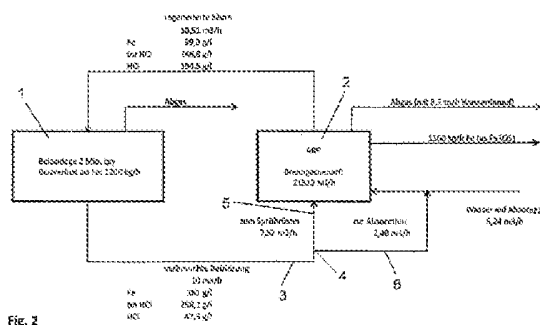
(73) Patentinhaber:
 ANDRITZ AG
 8045 GRAZ (AT)

(72) Erfinder:
 Bärhold Frank Dr.
 2486 Siegersdorf (AT)

(74) Vertreter:
 Tschinder Thomas Dr.
 8045 Graz (AT)

(54) **Verfahren und Vorrichtung zur Regeneration von Salzsäure**

(57) Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen der Salzsäure durch pyrohydrolytische Behandlung und anschließende Absorption bzw. Kondensation des dabei gebildeten gasförmigen Chlorwasserstoffs zur Bildung von Salzsäure. Erfindungsgemäß wird ein erster Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen und ein zweiter Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Absorptionskolonne zugeführt. Den Gegenstand dieser Erfindung bildet auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.



Beschreibung

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR REGENERATION VON SALZSÄURE

[0001] Den Gegenstand dieser Erfindung bildet ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen der Salzsäure durch pyrohydrolytische Behandlung der Lösung und anschließende Absorption bzw. Kondensation des dabei gebildeten gasförmigen Chlorwasserstoffs zur Bildung von Salzsäure. Den Gegenstand dieser Erfindung bildet auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0002] Metallhaltige Salzsäure fällt beispielsweise in der Metallindustrie beim Beizen von C-Stahl an. In diesen Lösungen sind freie Salzsäure und chloridgelöste Metalle, wie Eisen, enthalten. Die Salzsäure mit ca. 18% HCl und möglichst wenig Eisen wird in die letzte Beizsektion gegeben und wird im Gegenstrom zum Bandlauf geführt. Aus der ersten Beizsektion wird die verbrauchte Beizlösung mit ca. 120 g/l Fe abgezogen und regeneriert.

[0003] Es wurden bereits mehrere Methoden entwickelt, durch die die Salzsäure aus der verbrauchten Beizlösung rückgewonnen werden kann.

[0004] In der AT395312B wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die Säure durch Sprührösten der metallhaltigen Lösung und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase in einer wässrigen Absorptionslösung rückgewonnen wird. Die während der Pyrohydrolyse entstehenden Metalloxide werden am Boden des Sprührösters abgezogen.

[0005] Die EP 0775760 beschreibt ein ähnliches Verfahren zur Rückgewinnung von Säure durch pyrohydrolytische Behandlung, wobei die Abbeize noch vor der Pyrohydrolyse einer Voreindampfung unterzogen wird.

[0006] Der Aufbau dieser Anlagen ist den Fachkreisen bzw. aus der AT395312B und EP 0775760 bekannt und wird daher nicht genauer beschrieben.

[0007] Der Energiebedarf für die HCl-Regeneration in einer herkömmlichen Anlage beträgt je nach Anlagengröße ca. 650 - 700 kcal pro Liter zugeführter Abbeize. Als Brennstoff wird meist ein gasförmiger Brennstoff verwendet.

[0008] Ein Nachteil des gegenwärtigen HCl-Regenerationsverfahrens durch Sprührösten ist, dass bei der Vorkonzentrierung der Abbeize (Venturi-Kreislauf) nicht die maximal mögliche Metall-Konzentration erreicht wird, dadurch wird unnötig viel Wasser verdampft, dies erfordert einen sehr hohen Energiebedarf für die Säureregeneration.

[0009] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den Energiebedarf für die Säureregeneration gegenüber herkömmlichen Sprühröstsystemen zu verringern.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen der Salzsäure gemäß Anspruch 1.

[0011] Erfindungsgemäß wird die metallhaltige Lösung in einen ersten und in einen zweiten Teilstrom aufgeteilt. Der erste Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure wird der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen. Der zweite Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure wird jedoch nicht der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen, sondern der Absorptionskolonne zugeführt. Dadurch wird der Metallgehalt im gesamten System Beize/Regeneration erhöht.

[0012] Es wird also nicht mehr die gesamte metallhaltige Lösung der Salzsäure der pyrohydrolytischen Behandlung zugeführt, sondern nur noch ein Teilstrom. Wie aus dem Ausführungsbeispiel hervorgeht, wird der Gehalt an freier Säure nicht verändert, sodass die Beizwirkung nicht verschlechtert wird.

[0013] Durch die Erfindung liegt das Einsparpotenzial an Brennstoff bei ca. 25%, zusätzlich wird auch der Stromverbrauch gesenkt, da das Abgasvolumen gleichermaßen geringer wird.

[0014] Vorzugsweise wird die metallhaltige Lösung der Salzsäure vor der Pyrohydrolyse einer Eindampfung unterzogen, dadurch wird die Lösung aufkonzentriert.

[0015] Die aus der pyrohydrolytischen Behandlung kommenden Gase können durch direkten Kontakt mit der metallhaltigen Lösung der Salzsäure gekühlt werden. Dadurch wird die metallhaltige Lösung aufkonzentriert. Bei der Aufkonzentrierung kann annähernd die maximal mögliche Eisen-Konzentration erreicht werden, somit muss weniger Wasser verdampft werden.

[0016] Bei einer speziellen Ausführung wird der erste Teilstrom der aufkonzentrierten metallhaltigen Lösung der Salzsäure der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen und der zweite Teilstrom der aufkonzentrierten metallhaltigen Lösung der Salzsäure wird direkt der Absorptionskolonne zugeführt bzw. kann er auch zuvor mit Spülwasser gemischt werden.

[0017] Bei dieser Ausführung der Erfindung enthält die regenerierte Säure einen erhöhten Gehalt an dreiwertigem Eisen, das bekanntermaßen die Beizwirkung verbessert.

[0018] Es ist günstig, wenn das erfindungsgemäße Verfahren für die Regeneration der Salzsäure aus einer eisenhaltigen Lösung verwendet wird. Dabei ist es sinnvoll, wenn nach der Absorptionskolonne eine regenerierte Salzsäure mit einem Eisengehalt von mehr als 10 g/l Eisen, vorzugsweise mehr als 40 g/l Eisen, erhalten wird.

[0019] In der Beize wird die Salzsäure somit nicht wie früher üblich von annähernd 0 g/l Fe auf 120 g/l Fe angereichert, sondern von z.B. 40 g/l Fe auf 160 g/l Fe oder von 50 g/l Fe auf 170 g/l Fe.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder zur Regeneration der Salzsäure aus einem Beizprozess oder aber aus einem Laugungsprozess verwendet werden.

[0021] Gegenstand der Erfindung bildet auch eine entsprechende Vorrichtung zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen, umfassend eine Zuleitung für die Lösung, einen Pyrohydrolyse-Reaktor und zumindest eine Absorptionskolonne, in der das vorzugsweise abgekühlte Abgas eingeleitet wird.

[0022] Erfindungsgemäß weist dabei die Zuleitung für die metallhaltige Lösung zum Pyrohydrolyse-Reaktor eine Abzweigung auf, sodass nur ein Teil der metallhaltigen Lösung der Salzsäure dem Pyrohydrolyse-Reaktor zuführbar ist und ein anderer Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure der Absorptionskolonne zuführbar ist.

[0023] Die Zufuhrleitung für den zweiten Teilstrom kann entweder direkt in die Absorptionskolonne münden oder aber auch in die Zufuhrleitung für Spülwasser.

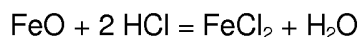
[0024] Im Folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand von Zeichnungen beschrieben. Es zeigen:

[0025] Fig. 1 ein Schema der Massenflüsse in einer herkömmlichen Beisanlage mit Säurerückgewinnung;

[0026] Fig. 2 ein Schema der Massenflüsse in einer Beisanlage mit Säurerückgewinnung gemäß der Erfindung;

[0027] Figur 1 zeigt ein Schema für eine Beisanlage 1 mit einer Säurerückgewinnungsanlage 2 (ARP) nach dem Stand der Technik. Bei dieser Beisanlage werden bei einem Durchsatz von 2 Millionen Tonnen niedrig legiertem Stahl pro Jahr bei einem Beizverlust von 0,4 % (als Fe) 1200 kg/h Eisen gelöst. Von der ARP (Acid Recovery Plant) 2 wird regenerierte Salzsäure mit einem Gehalt an freier HCl von 194,6 g/l zur Beisanlage 1 gepumpt.

[0028] In der Beisanlage 1 reagiert die Salzsäure im Wesentlichen nach folgender Reaktion



und wird damit verbraucht bzw. zu Eisenchlorid umgewandelt.

[0029] Bei einem Eisengehalt von ca. 121 g/l und einem Gehalt an freier Säure von 47 g/l ist die Beizlösung verbraucht und wird der Säurerückgewinnungsanlage (ARP) 2 zugeführt. Die

benötigte Kapazität der ARP beträgt $10 \text{ m}^3/\text{h}$, der Brenngasbedarf liegt bei 27896 MJ/h . Der Absorptionskolonne in der Säurerückgewinnungsanlage 2 werden zur Absorption bzw. Kondensation der aus dem Röstreaktor kommenden Gase $11,11 \text{ m}^3$ Wasser pro Stunde zugeführt. Außerdem werden aus dem Röstreaktor 1200 kg Eisen als Fe_2O_3 ausgeschleust.

[0030] Ebenso verlässt ein Abgasstrom mit $10,99$ Tonnen Wasserdampf pro Stunde die ARP.

[0031] Figur 2 zeigt ein Schema für eine Beisanlage 1 mit einer Säurerückgewinnungsanlage 2 gemäß der Erfindung.

[0032] Von der Säurerückgewinnungsanlage 2 (ARP) wird ebenfalls regenerierte Säure mit einem Gehalt an freier HCl von $194,6 \text{ g/l}$ zur Beisanlage 1 gepumpt. Dadurch, dass ein Teil 6 der verbrauchten Beizlösung zusammen mit Spülwasser auf die Absorptionskolonne gegeben wird, hat die regenerierte Säure einen Eisengehalt von $39,9 \text{ g/l}$. In der Beisanlage 1 wird dieselbe Menge an Eisen wie in Figur 1 aufgelöst und die Salzsäure verbraucht.

[0033] Bei einem Gehalt an freier Säure von etwa 47 g/l ist die Beizlösung verbraucht und wird über die Zuleitung 3 der Säurerückgewinnungsanlage 2 (ARP) zugeführt. In diesem Fall beträgt aber der Eisengehalt 161 g/l .

[0034] Die Zuleitung 3 zur ARP weist eine Abzweigung 4 auf, ein Teilstrom 5 der verbrauchten Beizlösung wird dadurch dem Pyrohydrolyse-Reaktor (Sprühröster) zugeführt und ein anderer Teilstrom 6 der verbrauchten Beizlösung wird dem Spülwasser der Absorptionskolonne zugeführt.

[0035] Der Pyrohydrolyse wird also gegenüber Figur 1 nur eine geringere Menge an verbrauchter Beizlösung zugeführt, um die gleiche Eisenmenge (1200 kg/h Fe) abzuscheiden. In diesem Fall werden dem Pyrohydrolyseschritt der ARP nur $7,52 \text{ m}^3/\text{h}$ zugeführt und die restlichen $2,48 \text{ m}^3/\text{h}$ zusammen mit dem Wasser der Absorptionskolonne. Der Brenngasbedarf liegt daher nur noch bei 21319 MJ/h .

[0036] Die Einsparung an Brenngas beträgt damit $23,6\%$.

[0037] Zusätzlich wird elektrische Energie, vor allem für den Absaugventilator, eingespart, weil das Prozessgasvolumen um den gleichen Anteil sinkt. Über das Abgas verlassen jetzt nur noch $8,2$ Tonnen Wasserdampf pro Stunde die ARP.

[0038] Da in beiden Ausführungsbeispielen sowohl die regenerierte als auch die verbrauchte Säure jeweils den etwa gleichen Gehalt an freier HCl haben, hat das erfindungsgemäße Verfahren keinen negativen Einfluss auf den Beizeffekt.

[0039] Bei einer weiteren Variante der Erfindung wird die verbrauchte Säure zuerst in einem Kühlaggregat für die heißen Abgase aufkonzentriert, z.B. in einem Venturikreislauf. Die aufkonzentrierte metallhaltige Lösung (Konzentrat) wird dann in einen ersten und einen zweiten Teilstrom aufgeteilt. Der erste Teilstrom wird dem Pyrohydrolyse-Reaktor zugeführt und der zweite Teilstrom der aufkonzentrierten Abbeize wird dem Absorber bzw. dem zum Absorber geleiteten Spülwasser zugeführt.

[0040] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einiger Berechnungen zusammengefasst:

		Fe (g/l) in Abbeize	Fe (g/l) in regenerierter Säure	Fe (g/l) im Konzentrat	Ofenaufgabemenge (m ³ /h)	Spez. Energieverbrauch (kcal/1 Abbeize)	Brennstoffeinsparung (%)
1	herkömmlicher Prozess (Fig. 1)	120	0	202	6,64	666	-
2	Abbeize auf Absorber	160	40	270	4,99	509	-23,6
3	Abbeize auf Absorber	170	50	284	4,68	479	-28,0
4	Konzentrat auf Absorber	160	40	237	5,65	570	-14,4
5	Konzentrat auf Absorber	170	50	245	5,45	550	-17,4

Tabelle 1:

[0041] Der Vergleich in Tabelle 1 zeigt, dass das Energiesparpotenzial größer ist, wenn die Abbeize auf den Absorber aufgegeben wird und nicht deren Konzentrat. Der Metallgehalt in der regenerierten Säure wird über die Menge an metallhaltiger Lösung, die zu dem Spülwasser für die Absorberaufgabe gemischt wird, geregelt. Der Spülwasserverbrauch vermindert sich dementsprechend.

[0042] Bei einer HCl-Regeneration für 5,3 m³/h Abbeize (für ca. 1 Mio. Tonnen Beizleistung/Jahr) ergibt sich auf Basis europäischer Energiepreise eine Einsparung von > 200 k€/Jahr.

[0043] Bei einer neuen Anlage sind ebenfalls die Investitionskosten niedriger.

[0044] Bei bestehenden Anlagen kann die Erfindung zu einer deutlichen Leistungssteigerung genutzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen der Salzsäure durch pyrohydrolytische Behandlung der Lösung und anschließende Absorption und/oder Kondensation des dabei gebildeten gasförmigen Chlorwasserstoffs zur Bildung von Salzsäure, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein erster Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen wird und wobei ein zweiter Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure nicht der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen wird, sondern einer Absorptionskolonne zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallhaltige Lösung der Salzsäure vor der pyrohydrolytischen Behandlung einer Eindampfung unterzogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass aus der pyrohydrolytischen Behandlung kommende Gase durch direkten Kontakt mit der metallhaltigen Lösung der Salzsäure gekühlt werden, wobei die metallhaltige Lösung aufkonzentriert wird, und wobei danach der erste Teilstrom der aufkonzentrierten metallhaltigen Lösung der Salzsäure der pyrohydrolytischen Behandlung unterworfen wird und der zweite Teilstrom der aufkonzentrierten metallhaltigen Lösung der Salzsäure der Absorptionskolonne zugeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der zweite Teilstrom der metallhaltigen Lösung der Salzsäure mit Spülwasser gemischt wird, bevor er der Absorptionskolonne zugeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Salzsäure aus einer eisenhaltigen Lösung gewonnen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach der Absorptionskolonne eine regenerierte Salzsäure mit einem Eisengehalt von mehr als 10 g/l Eisen, vorzugsweise mehr als 40 g/l Eisen, erhalten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallhaltige Lösung der Salzsäure aus einem Beizprozess stammt und die regenerierte metallhaltige Salzsäure wieder dem Beizprozess zugeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallhaltige Lösung der Salzsäure aus einem Laugungsprozess stammt und die regenerierte metallhaltige Salzsäure wieder dem Laugungsprozess zugeführt wird.
9. Vorrichtung zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salzsäure aus metallhaltigen Lösungen, umfassend eine Zuleitung (3) für die metallhaltige Lösung zu einer Säurerückgewinnungsanlage (2), wobei die Säurerückgewinnungsanlage (2) einen Pyrohydrolyse-Reaktor zur pyrohydrolytischen Behandlung von metallhaltigen Lösungen und zumindest eine Absorptionskolonne zur Absorption und/oder Kondensation der aus dem Pyrohydrolyse-Reaktor kommenden Gase aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zuleitung (3) bzw. eine Zuleitung zum Pyrohydrolyse-Reaktor eine Abzweigung (4) aufweist, sodass nur ein Teilstrom (5) der metallhaltigen Lösung der Salzsäure dem Pyrohydrolyse-Reaktor zuführbar ist und wobei ein anderer Teilstrom (6) der metallhaltigen Lösung der Salzsäure der Absorptionskolonne zuführbar ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einer Abgasleitung zwischen dem Pyrohydrolyse-Reaktor und der Absorptionskolonne ein Kühlaggregat angeordnet ist, in das die Zuleitung (3) mündet, sodass die heißen Abgase aus dem Pyrohydrolyse-Reaktor zur Kühlung mit der metallhaltigen Lösung in Kontakt bringbar sind, wobei die metallhaltige Lösung erst nach dem Kühlaggregat dem Pyrohydrolyse-Reaktor zuführbar ist und wobei die Abzweigung (4) für die beiden Teilströme (5) und (6) erst nach dem Kühlaggregat angeordnet ist.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

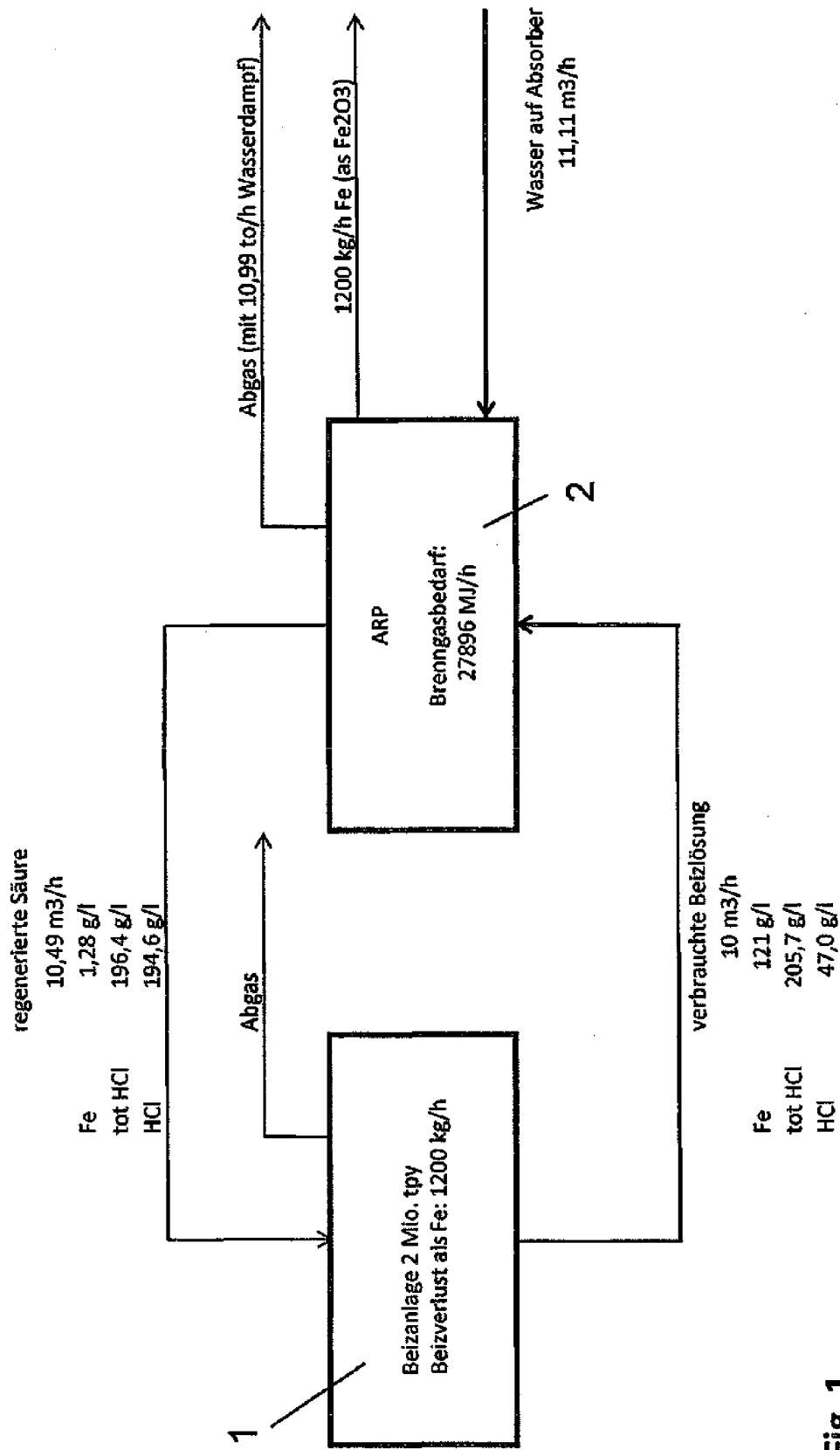


Fig. 1

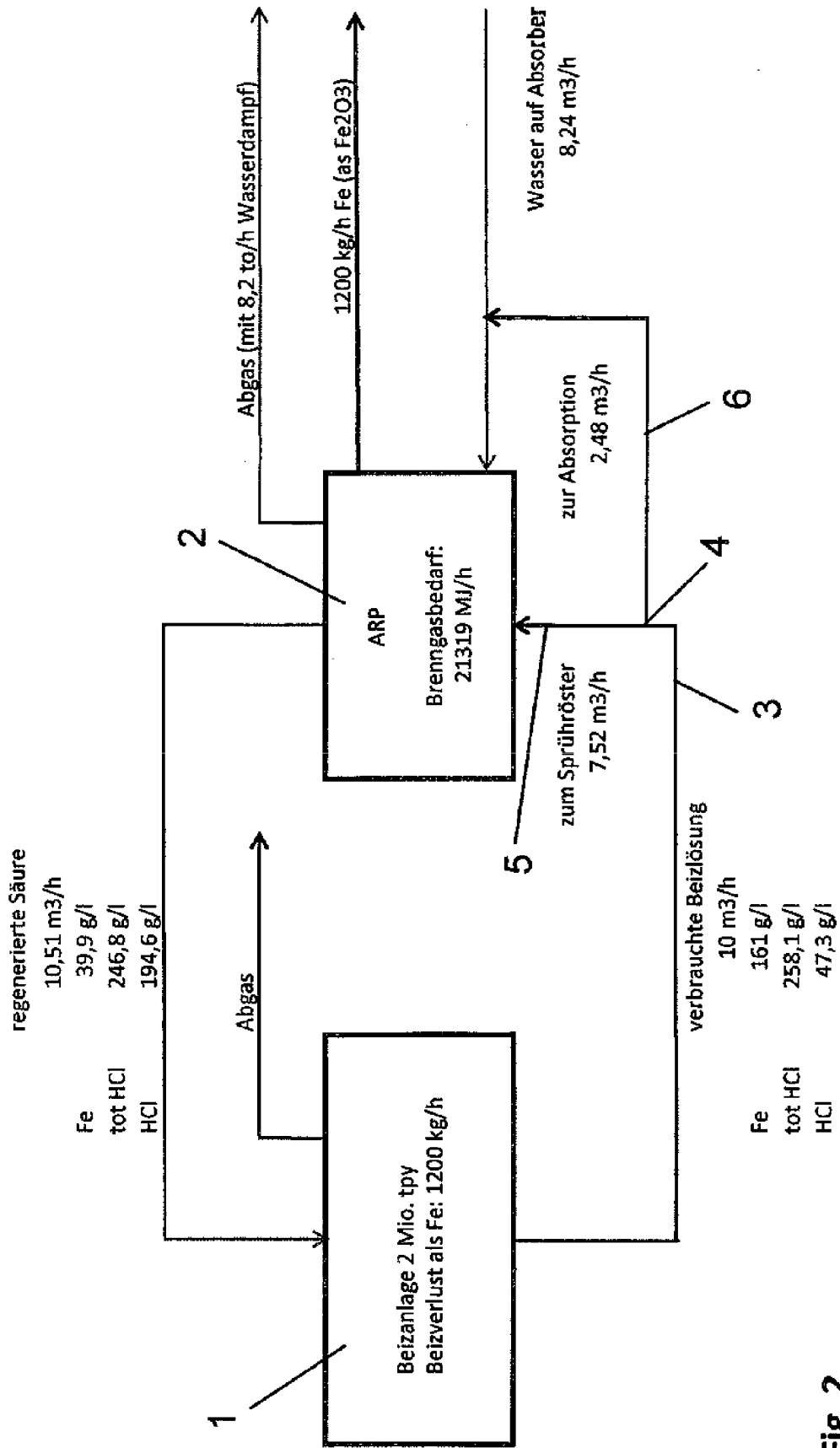


Fig. 2