

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1534/87

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : C01B 21/46  
C01B 7/19

(22) Anmeldetag: 16. 6.1987

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 4.1992

(45) Ausgabetag: 25.11.1992

(56) Entgegenhaltungen:

AT-PS 376632

(73) Patentinhaber:

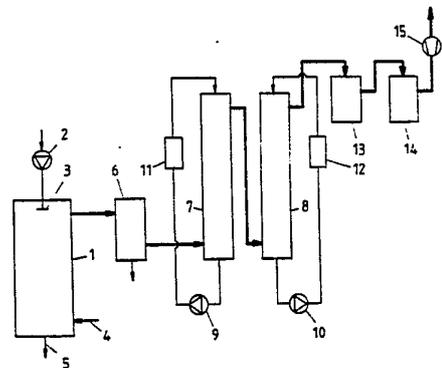
MASCHINENFABRIK ANDRITZ ACTIENGESELLSCHAFT  
A-8034 GRAZ-ANDRITZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

HORN JUANITO  
WIEN (AT).  
WURMBAUER DIETER DIPL.ING.  
MÖDLING, NIEDERÖSTERREICH (AT).  
KRIVANEC HEINZ DR.  
WIEN (AT).  
KARNER WILHELM DR.  
EICHGRABEN, NIEDERÖSTERREICH (AT).

(54) VERFAHREN ZUR GEWINNUNG BZW. RÜCKGEWINNUNG VON SÄURE AUS METALLHALTIGEN LÖSUNGEN DIESER SÄURE

(57) Beim Beizen, Ätzen, chemischen Fräsen usw. von Stählen, rostfreien Stählen, Sonderlegierungen und Sondermetallen sowie beim Auflösen dieser Metalle, fallen im Zuge dieser Prozesse metallhaltige Lösungen der verwendeten Säure(n) an, die entweder durch Neutralisation entsorgt oder zur Rückgewinnung der Säure(n) und Metalle mittels aufwendiger Verfahren verwendet werden. Die Rückgewinnung von Salpetersäure bzw. Salpeter-Flußsäure-Gemischen erfolgt bei der Erfindung durch Sprühhösten der Lösungen bei Temperaturen von 200 bis 500 °C in einem Reaktor 1 und anschließender Absorption sowie Kondensation der entstehenden Gase in Kolonne 7,8 bei Temperaturen von 0 bis 70 °C.

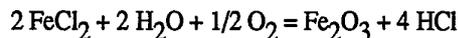


Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprühhösten der Lösungen und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase in einer wäßrigen Absorptionslösung, wobei die entstehenden Feststoffe abgezogen werden.

Solche Lösungen, insbesondere Salpetersäure oder ein Salpeter-Flußsäure-Gemische enthaltende Lösungen, fallen bei der Oberflächenbehandlung (Beizen, Ätzen, chemischen Fräsen) von Stählen, rostfreien Stählen (Chrom- und Chrom-Nickelstähle) Sonderlegierungen (z. B. Nickelbasislegierungen) und Sondermetallen (z. B. Titan, Zirkon, Tantal) sowie beim Auflösen dieser Metalle oder ihrer Verbindungen im Zuge von metallurgischen Prozessen an. Dementsprechend enthalten diese Lösungen die Ionen der oben erwähnten Metalle sowie anderer in geringerer Menge vorhandener Legierungselemente oder Verunreinigungen. Diese Lösungen müssen bei Erreichen eines bestimmten Metallgehaltes, der - abhängig von der gebeizten Legierung - 20 bis 60 g/l gelöstes Metall beträgt, verworfen werden. Üblicherweise werden solche Lösungen durch Neutralisieren entsorgt. Dies stellt durch die großen anfallenden Schlammengen sowie durch die Nitratbelastung des Abwassers ein nicht unbeträchtliches Umweltproblem dar. Überdies resultieren für den Betrieb auch ein hoher Aufwand für Säurenachkauf sowie für Neutralisationschemikalien. Daher werden seit einigen Jahren in der Literatur Verfahren beschrieben, die wenigstens eine teilweise Rückführung der erwähnten Chemikalien ermöglichen. Der Nachteil all dieser Verfahren ist, daß sie meist nur eine bestimmte Abfalllösung, meistens eine Lösung von Fe, Cr und Ni in einer Mischung aus Flußsäure und Salpetersäure, wie sie beim Behandeln von rostfreien Stählen anfällt, verarbeiten können. Überdies fallen bei vielen Verfahren die in der Lösung enthaltenen Metalle wiederum als Neutralisationsschlamm an, wodurch das Deponieproblem nicht gelöst wird.

Allgemein lassen sich die erwähnten Verfahren in Destillations-, Kristallisations-, Extraktions-, Ionenaustausch-, Dialyse- und Sprühhöstverfahren einteilen.

Für die vollständige Rückgewinnung von Salzsäure, wie sie zum Beizen von Kohlenstoff verwendet wird, wird seit Jahren das Sprühhöstverfahren angewendet. Dabei wird die verbrauchte Beizlösung in einen Reaktor eingesprüht und dort mit heißen Gasen, die durch einen in den Reaktor hineinragenden Brenner erzeugt werden, in Kontakt gebracht. Dadurch kommt es zu einer vollständigen Zersetzung der Lösung:



Der Metallgehalt der Lösung fällt als Metalloxid an, das entstehende HCl-Gas wird in Wasser wiederum zu Salzsäure absorbiert. Um die oben beschriebene Zersetzung zu erreichen, müssen typischerweise Temperaturen von etwa 500 bis 1000 °C im Reaktor erreicht werden. Dieses und ähnliche Verfahren wurden bisher nur für die Rückgewinnung von Salzsäure angewendet. Gegen die Anwendung dieses Verfahrens zur Rückgewinnung anderer Säuren (z. B. Flußsäure oder Salpetersäure) bestand ein Vorurteil, da man bei den obengenannten Temperaturen eine starke Zersetzung der Salpetersäure in NO befürchtete, das nur schwierig zu absorbieren ist. Ebenso wurden bei diesen Temperaturen Korrosionsprobleme befürchtet.

In der AT-PS 376 632 wird lediglich die Rückgewinnung von Flußsäure aus Schwermetallfluoriden und solche enthaltenden Lösungen, wie z. B. salpeter-flußsauren Beizabläugen, beschrieben.

Dieses Verfahren geht von Schwermetallfluoriden als festes Röstgut aus, setzt also eine Vorbehandlung der die Metalle und Säuren enthaltenden Lösungen voraus. Das feste Röstgut wird über eine Förderschnecke in einen Drehrohrofen eingebracht, der mittels eines Brenners von außen her erwärmt wird und in welchem es mit eigens zugeführtem Wasserdampf in Kontakt gebracht wird. Der Röstvorgang erfolgt bei 200-800 °C.

Wenn jedoch die Temperaturen bis auf etwa 500 °C abgesenkt werden, ergeben sich Verweilzeiten des festen Röstgutes im Drehrohrofen von mindestens 5-6, vorzugsweise 8-10 Minuten, woraus ein erheblicher Energieverbrauch resultiert. Zusätzlich muß Wasserstoffdampf für die Reaktion bereitgestellt werden, was einen weiteren Energieeinsatz und zusätzliche Anlagen erforderlich macht.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salpetersäure oder eines Salpeter-Flußsäure-Gemisches aus metallhaltigen Lösungen dieser Säure(n) unter Überwindung der bestehenden Vorurteile bei der Anwendung des Sprühhöstverfahrens und der Absorption der Abgase für diesen Zweck.

Überraschenderweise zeigte sich, daß Lösungen, die Metallionen und die besagten Säuren enthalten, bei wesentlich geringeren Temperaturen zersetzt werden können, als bei den oben erwähnten salzsäurehaltigen Lösungen erforderlich ist. Das Verfahren der eingangs genannten Art ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salpetersäure oder eines Salpeter-Flußsäure-Gemisches aus deren Lösungen, insbesondere aus Kationen, wie Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Al, enthaltenden Lösungen, diese Lösungen bei einer Temperatur von 200 bis 500 °C, vorzugsweise 300 bis 400 °C, versprüht und die dabei gebildeten Gase bei einer Temperatur von 0 bis 70 °C absorbiert und/oder kondensiert werden.

Erfindungsgemäß werden die metall- und säurehaltigen Lösungen ohne Vorbehandlung oder Aufbereitung

verarbeitet, wodurch sich der erste Vorteil ergibt, daß Zeit, Energie und Anlagekosten eingespart werden. Anstelle in einem außenbeheizten Drehrohrofen findet die Umsetzung zu Metalloxiden und Säuremolekülen in einem Reaktor statt, wohin die Lösungen versprüht werden und von Gasbrennern direkt auf Reaktionstemperatur erwärmt werden. Durch das Versprühen, d. h. das feine Verteilen der Ausgangsstoffe und die direkte Erwärmung treten kaum

5 Wärmeverluste ein, z. B. durch Aufheizen der Anlagenteile, sodaß mit geringerem Energieaufwand eine rasche und komplette Umsetzung der eingesprühten Flüssigkeitsmenge erfolgen kann.

Überdies werden die Lösungen als Ausgangsstoffe verwendet, die einen für die Umsetzungsreaktion ausreichenden Wassergehalt aufweisen.

10 In Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Absorption sowie die Kondensation zweistufig erfolgt, wobei in der ersten Stufe die Absorption und Kondensation bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C, vorzugsweise 50 bis 60 °C, und in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 0 bis 40 °C, vorzugsweise 20 bis 30 °C, erfolgt. Im besagten Temperaturbereich sind die gegenläufigen Bedingungen, daß die Ergiebigkeit bei niedriger Temperatur ansteigt, andererseits die Kosten für die Kühlung so niedrig wie möglich gehalten werden sollen, am besten erfüllt.

15 In vorteilhafter Weise können erfindungsgemäß die beim Sprührösten entstehenden Gase zum Aufwärmen der Lösung verwendet werden. Zum Unterschied von den weiter oben beschriebenen Verfahren, die zur Rückgewinnung von Flußsäure und Salpetersäure entwickelt wurden, können mit dem im folgenden beschriebenen neuen Verfahren Lösungen beliebiger Zusammensetzung, also Lösungen, die beliebige Kombinationen der Kationen (Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Al, etc.) sowie Lösungen, die entweder nur Flußsäure oder nur Salpetersäure oder eine Kombination dieser Säuren enthalten, behandelt werden.

20 Der Metallgehalt der Lösungen fällt in Form von trockenen Metalloxiden oder Metallsalzen an, die als solche wiederverwendet werden können oder durch weitere Verfahrensschritte zu noch höherwertigeren Produkten (Metallpulver) verarbeitet oder aber problemlos deponiert werden können.

Im Reaktor treten bei der thermischen Zersetzung folgende chemische und physikalische Reaktionen auf:

- 25
1.  $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(g)$ ; Wasserverdampfung
  2.  $\text{HNO}_3(aq) = \text{HNO}_3(g)$ ; Salpetersäureverdampfung
  3.  $\text{HF}(aq) = \text{HF}(g)$ ; Flußsäureverdampfung
  4.  $2 \text{HNO}_3(g) = \text{NO}_2(g) + \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{O}_2(g)$ ;  $\text{HNO}_3$ -Zersetzung
  - 4a.  $4 \text{HNO}_3(g) = 3 \text{NO}_2(g) + \text{NO}(g) + 2 \text{H}_2\text{O}(g) + 1.5 \text{O}_2(g)$ ;  $\text{HNO}_3$ -Zersetzung
  - 30 5.  $2 \text{NO}_2(g) = 2 \text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$ ;  $\text{NO}_2$ -Zersetzung
  6.  $\text{MeF}_2(aq) + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{MeO}(s) + 2 \text{HF}(g)$ ; Fluoridzersetzung
  7.  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{MeO}(s) + 2 \text{HNO}_3(g)$ ; Nitratzersetzung

35 Die Reaktionen 6. und 7. sind nur als Beispiel (für ein zweiwertiges Metallkation) zu werten, bei anderswertigen Metallen sowie beim Auftreten von geladenen oder sauerstoffhaltigen Komplexen sind sie dementsprechend zu formulieren. Die nach 6. und 7. gebildeten Metalloxide sammeln sich zum größten Teil am Boden des Reaktors und werden von dort mit einer Austragungsrichtung kontinuierlich entfernt. Zum Teil werden sie mit dem Abgasstrom mitgeführt und in nachfolgenden Staubabscheidern entfernt. Der Abgasstrom wird einer Absorptions- bzw. Kondensationsanlage zugeführt. Enthält die Lösung nur Salpetersäure, so kann die Absorptions-Kondensationsanlage aus nur einer Kolonne bestehen, andernfalls müssen mindestens zwei Kolonnen verwendet werden. Die Kolonnen werden mit umlaufender Absorptionslösung beaufschlagt, die in Wärmetauschern auf eine bestimmte Temperatur gekühlt wird. Durch die Wahl der Absorptions- bzw. Kondensationstemperatur kann die Konzentration der ablaufenden Säure beeinflusst werden, wie später erläutert wird.

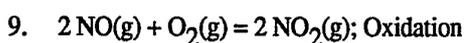
45 Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben. Es zeigen Fig. 1 ein Blockschema einer erfindungsgemäßen Anlage zur Säurerückgewinnung, Fig. 2 ein Detail des Blockschemas nach Fig. 1, und Fig. 3 bis 5 Diagramme zur Erläuterung der Erfindung. In Fig. 1 bezeichnet (1) einen Reaktor, dem mit einer Dosierpumpe (2) die aufzuarbeitende metallhaltige Lösung über eine Einstoffdüse (3) aufgegeben wird. Die Beheizung des Reaktors (1) erfolgt beispielsweise mit Hilfe eines in der Nähe des Reaktorbodens angebrachten Acetylen-Sauerstoffbrenners (4).

50 Am Boden des Reaktors (1) ist eine Austragsvorrichtung (5) zur kontinuierlichen Austragung der entstehenden Feststoffe vorgesehen. Vom Kopf des Reaktors (1) werden die heißen Abgase zu einem Staubabscheider (6) geleitet, in welchem die restlichen Feststoffe angeschieden werden. Anschließend gelangen die Abgase zu einer Absorptions-Kondensationsanlage, die beispielsweise aus hintereinandergeschalteten ersten und zweiten Kolonnen (7), (8) besteht. Die Absorptionsflüssigkeit (Wasser) wird vom Boden jeder Kolonne (7), (8) mit je einer Pumpe (9), (10) abgesaugt und über je einen Wärmetauscher (11), (12) zum Kopf jeder Kolonne (7), (8) zurückgeleitet. Die Wärmetauscher (11), (12) sind beispielsweise wassergekühlt. Schließlich werden die aus der zweiten Kolonne (8) austretenden Abgase noch durch zwei hintereinandergeschaltete Naßwäscher (13), (14) geleitet und aus dem zweiten

Naßwäscher (14) mit einem Gebläse (15) abgesaugt. Bei der in Fig. 2 dargestellten Variante wird die aufzuarbeitende Lösung in einen Wärmetauscher (16) durch die aus dem Reaktor (1) austretenden heißen Abgase vorgewärmt, wodurch Energie eingespart werden kann. Wie erwähnt, kann durch die Wahl der Absorptions- bzw. Kondensations-temperatur die Säurekonzentration in den ersten und zweiten Kolonnen (7); (8) beeinflusst werden. In den Diagrammen nach Fig. 3 und 5 wird gezeigt, welche Variationsmöglichkeit besteht, wenn z. B. die zweite Kolonne (8) konstant auf 20 °C gehalten wird, während die Temperatur in der ersten Kolonne (7) von 40 °C bis 60 °C variiert wird. Es zeigt sich, daß Betriebsbedingungen möglich sind, bei denen in der ersten Kolonne (7) ein Gemisch von Flußsäure und Salpetersäure anfällt, während in der zweiten Kolonne (8) eine Salpetersäure mit einem nur sehr geringen HF-Anteil entsteht. Dies ist im Zusammenhang mit der Oberflächenbehandlung von Metallen besonders wichtig, da gewisse Beizvorgänge mit einem Flußsäure/Salpetersäure-Gemisch, andere mit reiner Salpetersäure durchgeführt werden. Fig. 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Gesamtvolumen der durchgehenden Lösung und der Temperatur. Weiters zeigt sich, daß die anfallende Flußsäure zum überwiegenden Teil im Ablauf der ersten Kolonne (7) (95 %), zu einem wesentlich geringeren Teil im Ablauf der zweiten Kolonne (8) (4 %) und zu einem sehr kleinen Teil im Oxid enthalten ist (Fluoridgehalt des Oxides: 0.2 bis 0.02 %). Die Salpetersäure muß durch Absorption der nitrosen Gase wiedergewonnen werden. Dabei wird zunächst nur der als NO<sub>2</sub> vorliegende Anteil nach folgender Reaktion wieder in Salpetersäure umgewandelt:



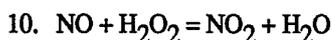
Das im Gasgemisch primär vorhandene NO sowie der durch die Absorptionsreaktion (8.) entstehende NO-Anteil müssen, um eine weitere Absorption zu ermöglichen, nach folgender Reaktion oxidiert werden:



Die Reaktionen 8. und 9. sind in der Literatur vielfach beschrieben, sie bilden die Grundlage der Salpetersäureerzeugung und sind somit Stand der Technik. Es zeigt sich, daß die bei der Zersetzung der Metalllösung im Reaktor anfallenden Abgase bezüglich des NO<sub>2</sub>/NO-Verhältnisses eine Zusammensetzung aufweisen, die eine Rückgewinnung von ca. 33 % der ursprünglich eingesetzten Salpetersäure in der ersten Kolonne ermöglicht. Das entspricht einem Oxidationsgrad der Abgase von 50 % entsprechend einer Zersetzungsreaktion (4.).

Durch einen zwischen die erste Kolonne (7) und die zweite Kolonne (8) gesetzten Oxidationsturm (nicht dargestellt), der zur Verlängerung der Verweilzeit führt, wird ein ausreichender Oxidationsgrad erreicht, um in der zweiten Kolonne (8) wiederum 40 % der eingesetzten Salpetersäure zu absorbieren. Zusätzlich kann durch Zugabe eines Oxidationsmittels wie Wasserstoffperoxid eine Erhöhung der Salpetersäureausbeute nach Reaktion 10. erzielt werden. Die Zudosierung kann entweder in der ersten Kolonne (7) oder in der zweiten Kolonne (8) vorgenommen werden oder aber auch in einem separaten Wäscher. Schließlich ist auch noch eine Kombination dieser Varianten möglich.

Es folgt die Reaktion:



Anschließend werden die Ergebnisse von praktischen Ausführungsbeispielen der Erfindung beschrieben.

#### Beispiel I:

Die beim Abbeizen von rostfreiem Stahl mit einem Salpetersäure-Flußsäure-Gemisch anfallende Lösung.

In den Reaktor wurden während 5,5 Stunden insgesamt 16,36 l einer Lösung eingesprüht, die folgende Zusammensetzung aufwies:

HNO <sub>3</sub> .....	318,0 g/l
HF .....	35,8 g/l
Fe .....	36,3 g/l
Cr .....	19,8 g/l
Ni .....	25,2 g/l

Die Aufgabe erfolgte mit der Dosierpumpe (2) aber die Einstoffdüse (3). Die Beheizung des Reaktors (1) erfolgte mit Hilfe des in der Nähe des Reaktorbodens angebrachten Acetylen-Sauerstoffbrenners (4). Dabei betrug die Temperatur über der Brennebene 390 bis 470 °C, im Abgas 140 bis 160 °C.

Die gesamte Anlage wurde mit dem Gebläse (14) abgesaugt, wobei die Absaugmenge 12,56 m<sup>3</sup>/h betrug. Die

Abgase wurden zunächst durch den Staubabscheider (6) und dann durch die zwei hintereinandergeschalteten Kolonnen (7) und (8) geleitet, die mit Pallringen gefüllt waren. Mit Hilfe der Umwälzpumpen (9) und (10) wurden die Kolonnen (7), (8) mit Absorptionslösung beaufschlagt. Dabei konnte die Temperatur der umlaufenden Lösung mit Hilfe der Wärmetauscher (11) und (12) auf einer bestimmten Höhe gehalten werden. Die Temperatur betrug 50 °C in der ersten Kolonne (7) und 22 °C in der zweiten Kolonne (8). Die Absorptionslösung war zu Versuchsbeginn Wasser, mit fortschreitender Versuchsdauer stieg der Säuregehalt der Lösung.

Schließlich wurde das Gas noch durch die zwei hintereinander angeordneten Naßwäscher (13) und (14) geleitet.

Bei Ende des Versuches wurden Proben aus den Kolonnen (7), (8) und den Naßwäschern (13), (14) entnommen und auf HNO<sub>3</sub> und HF analysiert. Während des Versuchsbetriebes wurde der NO<sub>x</sub>- und HF-Gehalt des Abgases mit Dräger-Röhrchen bestimmt. Aus den Analyseergebnissen und den bekannten Volumina der einzelnen Apparate konnte eine Mengenbilanz aufgestellt werden. Weiters wurde das entstandene Oxid aus dem Reaktor (1) und dem Staubabscheider (6) gesammelt, ausgewogen und analysiert. Von der insgesamt aufgegebenen Menge an HNO<sub>3</sub> befanden sich bei Versuchsende:

15	33,0 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	43,2 %	in der zweiten Kolonne (8) bzw. im Überlauf der zweiten Kolonne (8)
	7,2 %	im ersten Naßwäscher (13)
	3,0 %	im zweiten Naßwäscher (14)
	11,5 %	im Abgas
20	0 %	im Oxid
	97,9 %	Summe

Von der insgesamt aufgegebenen Menge an HF befanden sich bei Versuchsende:

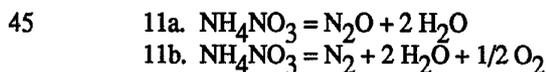
25	86,0 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	9,6 %	in der zweiten Kolonne (8) bzw. im Überlauf der zweiten Kolonne (8)
	1,9 %	im ersten Naßwäscher (13)
	0 %	im zweiten Naßwäscher (14)
	0 %	im Abgas
30	1,3 %	im Oxid
	98,8 %	Summe

Die Abweichungen der Summen von 100 % ergeben sich aus den Analyseungenauigkeiten.

### 35 Beispiel 2:

Die beim Abbeizen von rostfreiem Stahl mit einem Salpetersäure-Flußsäure-Gemisch und Ammoniumnitrat anfallende Lösung.

Der Versuch wurde mit der gleichen Lösung durchgeführt wie beim Beispiel 1, jedoch wurde der Lösung Ammoniumnitrat zugefügt, sodaß sich ein Gehalt von 15 g/l NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ergab. Wie beim Beispiel 1 beschrieben, wurde eine Gesamtbilanz über den Versuch erstellt. Dabei zeigte sich, daß die Zugabe von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> zu keiner Erhöhung der Nitratwerte in der wiedergewonnenen Säure führt und auch kein Ammonium nachgewiesen werden konnte. Dies berechtigt zur Annahme, daß das Ammoniumnitrat nach einer der untenstehenden Reaktionen völlig zersetzt wird:



Diese Tatsache ist deswegen von Bedeutung, weil Beizlösungen manchmal mit Harnstoff ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO) versetzt werden, um die unerwünschte Bildung von Stickoxiden bei der Metallaufklärung herabzusetzen. Dabei kommt es teilweise zur Bildung von Ammoniumnitrat, welches schließlich über die Spülwässer oder über die Neutralisation der Beizsäure ins Abwasser gelangt und dort zu unzulässig hohen Ammoniumkonzentrationen führen kann. Der oben beschriebene Versuch zeigt, daß Ammoniumnitrat mit Hilfe dieses Verfahrens aus dem Kreislauf entfernt und zerstört werden kann.

### 55 Beispiel 3:

Die beim Abbeizen von Reintitan mit Salpetersäure und Flußsäure mit einer geringen Beimischung von Schwefelsäure anfallende Lösung.

AT 395 312 B

Analog wie beim Beispiel 1 beschrieben, wurde während 9 Stunden eine Gesamtmenge von 12,29 l einer Lösung mit folgender Zusammensetzung aufgegeben:

5	Ti .....	32,0 g/l
	HNO <sub>3</sub> .....	125,4 g/l
	HF .....	34,8 g/l
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	5,0 g/l

10 Die Temperatur betrug 390 °C in der Brennebene, 45 °C in der ersten Kolonne (7) und 35 °C in der zweiten Kolonne (8).

Nach Beendigung des Versuches wurde wie beim Beispiel 1 analysiert. Von der insgesamt aufgegebenen Menge HNO<sub>3</sub> befanden sich:

15	33,0 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	41,4 %	in der zweiten Kolonne (8) bzw. im Überlauf der zweiten Kolonne (8)
	7,0 %	im ersten Naßwäscher (13)
	3,0 %	im zweiten Naßwäscher (14)
	14,5 %	im Abgas
	0 %	im Oxid
20	98,9 %	Summe

Von der insgesamt aufgegebenen Menge an HF befanden sich bei Versuchsende:

25	98,5 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	2,9 %	in der zweiten Kolonne (8) bzw. im Überlauf der zweiten Kolonne (8)
	0 %	im ersten Naßwäscher (13)
	0 %	im zweiten Naßwäscher (14)
	0 %	im Abgas
	0,1 %	im Oxid
30	101,5 %	Summe

Von der insgesamt aufgegebenen Menge an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> waren bei Versuchsende:

35	58,0 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	42,0 %	im Oxid
	100,0 %	Summe

Beispiel 4:

40 Die beim Abbeizen von Reintitan mit Salpetersäure und Flußsäure mit geringer Schwefelsäurebeimischung anfallende Lösung plus Peroxidzugabe.

Der Versuch wurde mit der gleichen Lösung durchgeführt wie beim Beispiel 3, jedoch wurde in die zweite Kolonne (8) eine Lösung von Wasserstoffperoxid zugegeben. Die Bilanz ergab eine erhöhte Salpetersäureausbeute in dieser Kolonne und eine Verminderung des NO<sub>x</sub>-Gehaltes im Abgas:

45 Von der insgesamt eingesetzten Menge an HNO<sub>3</sub> befanden sich:

50	33,2 %	in der ersten Kolonne (7) bzw. im Überlauf der ersten Kolonne (7)
	46,5 %	in der zweiten Kolonne (8) bzw. im Überlauf der zweiten Kolonne (8)
	8,2 %	im ersten Naßwäscher (13)
	3,0 %	im zweiten Naßwäscher (14)
	9,5 %	im Abgas
	0 %	im Oxid
	100,4 %	Summe

55 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wurde im stöchiometrischen Verhältnis zu NO (entsprechend Reaktion 10.) zugegeben, wobei das im Abgas befindliche NO<sub>x</sub> als 100 % NO angenommen wurde. Wie aus obigen Beispielen ersichtlich ist, können in der metallhaltigen Lösung auch andere Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, sowie andere chemische Verbindungen, wie z. B. Ammoniumsalze oder organische Stoffe, enthalten sein.

PATENTANSPRÜCHE

5

10 1. Verfahren zur Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Säuren aus metallhaltigen Lösungen durch Sprührösten der  
Lösungen und anschließende Absorption und/oder Kondensation der dabei gebildeten Gase in einer wässrigen  
Absorptionslösung, wobei die entstehenden Feststoffe abgezogen werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur  
Gewinnung bzw. Rückgewinnung von Salpetersäure oder eines Salpeter-Flußsäure-Gemisches aus deren Lösungen,  
insbesondere aus Kationen, wie Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Al, enthaltenden Lösungen, diese Lösungen bei einer Temperatur  
15 von 200 bis 500 °C, vorzugsweise 300 bis 400 °C, versprüht und die dabei gebildeten Gase bei einer Temperatur von  
0 bis 70 °C absorbiert und/oder kondensiert werden.

20 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Absorption sowie die Kondensation zweistufig  
erfolgt, wobei in der ersten Stufe die Absorption und Kondensation bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C,  
vorzugsweise 50 bis 60 °C, und in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 0 bis 40 °C, vorzugsweise 20 bis  
30 °C, erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Absorption und Kondensation ein  
Oxidationsmittel zugegeben wird.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid verwendet  
wird.

30

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

35

40

45

50

55

Fig.1

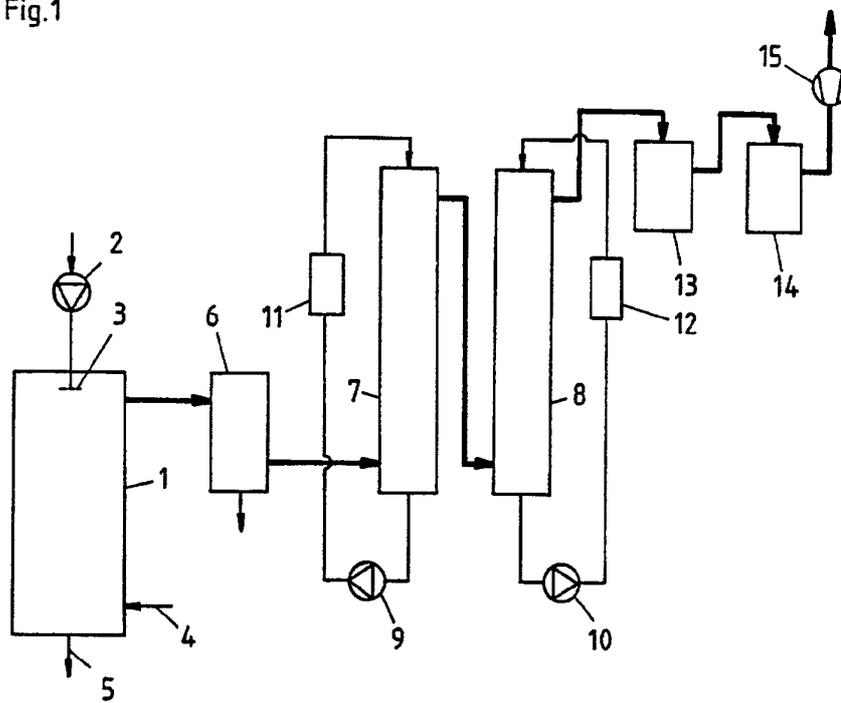


Fig.2

