



(10) **AT 522593 B1 2020-12-15**

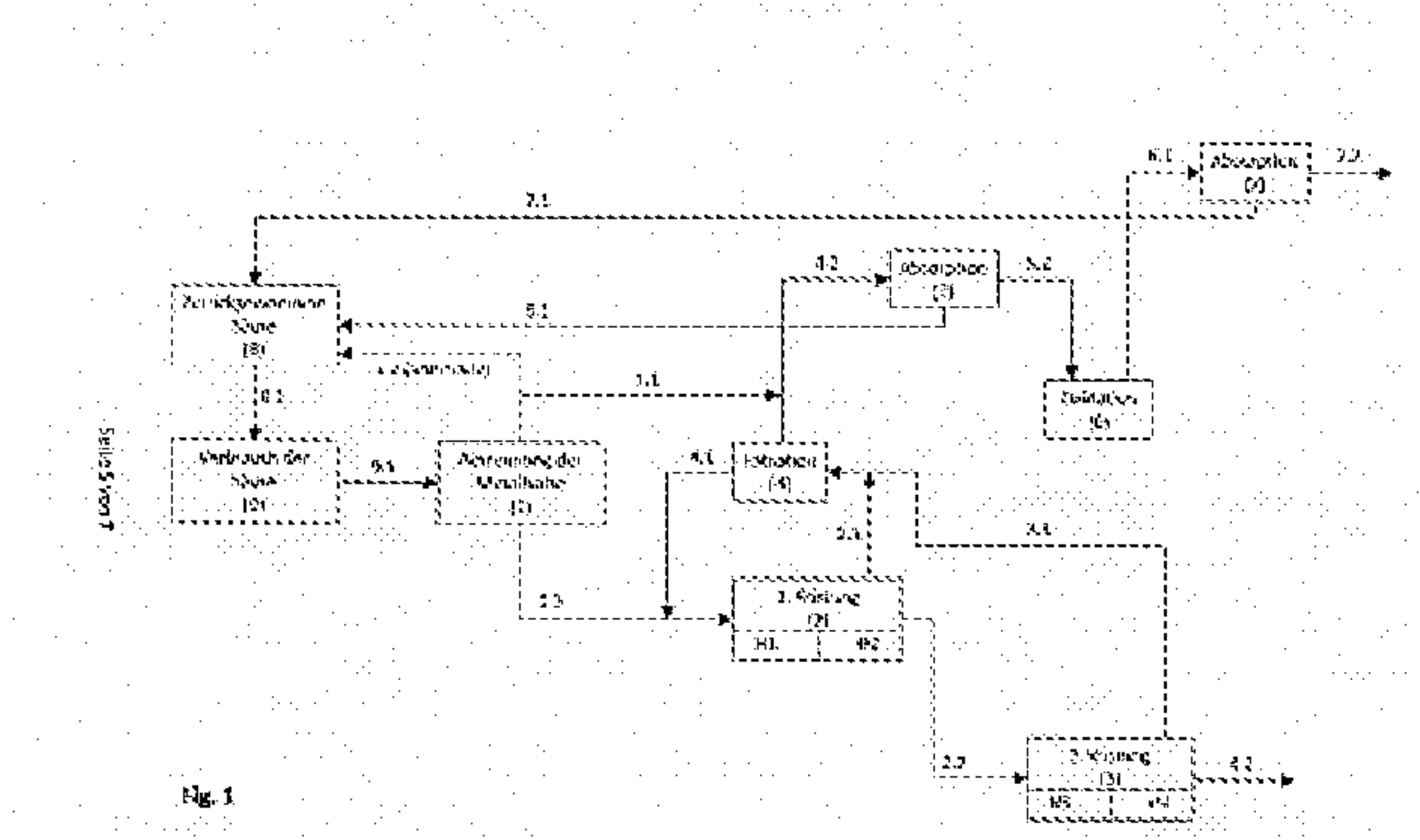
(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 300/2019 (51) Int. Cl.: **C23G 1/36** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 24.09.2019
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2020

(56) Entgegenhaltungen: AT 508774 A4 EP 2784185 A1 WO 9627554 A1 WO 2004007801 A1 WO 2015155017 A1	(73) Patentinhaber: SUSTEC GmbH 3400 Klosterneuburg (AT) (72) Erfinder: Storek Fabian Herbert Dipl.Ing. 3400 Klosterneuburg (AT) Breinl Jakob Dipl.Ing. 3400 Klosterneuburg (AT)
---	---

(54) **Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus trockenen Salzverbindungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Mischungen fester Metallsalzverbindungen, vorzugsweise aus Metallsulfaten und Fluoriden und/oder Nitraten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Salze in zwei hintereinandergeschalteten Röstschritten behandelt werden (Verfahrensschritte (2) und (3) gemäß Fig. 1), die jeweils auf unterschiedlichen Temperaturniveaus betrieben werden. Im ersten Röstschritt zersetzen sich Fluoride und/oder Nitrate, während im zweiten Röstschritt die Zersetzung der Sulfate erfolgt. Dadurch ist es möglich derartige Salzmischungen so zu rösten, dass eine Hochtemperaturkorrosion von gasförmigen HF und eine Stickoxidbildung unterdrückt werden können.



Beschreibung

RÜCKGEWINNUNG VON SÄUREN UND METALLEN AUS TROCKENEN SALZVERBINDUNGEN

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Mischungen fester Metallsalzverbindungen, vorzugsweise aus Metallsulfaten und Fluoriden und/oder Nitraten, wie sie beispielsweise beim Beizen von Edelstahl, bei diversen Ätzprozessen in der Chip-, Wafer- und Batterieindustrie oder Laugungsprozessen von Erzen anfallen.

[0002] Um die Säuren und die Metalle der in Lösung vorliegenden Metallsulfaten, Fluoriden und/oder Nitraten vollständig zurückgewinnen zu können, müssen die in der Lösung enthaltenen Metallsalze aus der Lösung abgetrennt werden. Dies kann über Verdampfung, Trocknung, Kristallisation oder geeignete Membranverfahren erfolgen. Ziel ist es die Salze vom Wasser und ggf. freien Säuren abzutrennen. Die so erhaltenen Metallsalze müssen in weiterer Folge pyrohydrolytisch behandelt werden, um in einen gasförmigen Säureteil und festes Metalloxid umgewandelt und so zurückgewonnen zu werden.

[0003] Bis heute gibt es kein geeignetes Rückgewinnungsverfahren für Lösungen aus Metallsulfaten mit Fluoriden und/oder Nitraten, weswegen diese Lösungen mit Kalkmilch neutralisiert und in einen zu deponierenden Feststoff und einen einzuleitenden Abwasserstrom umgewandelt werden.

[0004] Bekannte Verfahren für die Säure- und Metallrückgewinnung von Mischsäuren scheitern an der Anforderung für eine pyrohydrolytische Umsetzung der Sulfate bei Temperaturen von 800-1.100°C. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich nicht nur die Nitratverbindungen vollständig zu Stickoxiden, sondern das dabei entstehende gasförmige HF ist äußerst korrosiv und es gibt keine geeigneten Materialien, um einen beständigen Reaktionsraum der Röstapparatur für die benötigte Pyrohydrolyse zu bauen. HF zerstört bei diesen hohen Temperaturen den Reaktionsraum in wenigen Tagen.

[0005] Pyrohydrolytische Verfahren nach EP0775760 scheiden daher für die Behandlung dieser Lösungen aus oben genannten Gründen aus. Auch das aus EP2561119 bekannte Verfahren scheidet für die Behandlung aus, da zwar im ersten Verfahrensschritt ein Metallsalzpulver bestehend aus Metallsulfaten mit Fluoriden und/oder Nitraten gewonnen wird, die nachgeschaltete pyrohydrolytische Behandlung in einer Röstapparatur aber auf Grund der hohen benötigten Temperaturen von 800-1.100 Grad nicht funktioniert, da - wie zuvor beschrieben - das gasförmige HF das Material der Röstapparatur zerstört und sich ggf. vorhandene Nitrate zu Stickoxiden zersetzen. Aus diesen Gründen gibt es auch bis heute kein geeignetes Verfahren für die Behandlung von sulfat-/fluorid-/nitrathaltigen Abfallmischsäuren oder festen Salzen dieser Mischungen.

[0006] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Mischungen fester Metallsalzverbindungen, vorzugsweise aus Metallsulfaten und Fluoriden und/oder Nitraten, wie sie beispielsweise beim Beizen von Edelstahl, bei diversen Ätzprozessen in der Chip-, Wafer- und Batterieindustrie oder Laugungsprozessen von Erzen anfallen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Salze in zwei hintereinandergeschalteten Röstapparaturen behandelt werden, die jeweils auf unterschiedlichen Temperaturniveaus betrieben werden. Im ersten Röstschritt werden die Metallsalze bei Temperaturen geröstet, die ausreichend für die Umwandlung der Fluoride und/oder Nitrate sind; während im zweiten Röstschritt die Temperaturen hoch genug sind, sodass die Metallsulfate umgewandelt werden können. Auf diese Weise werden die zuvor genannten negativen Effekte (Stickoxid-Bildung, HF- Hochtemperaturkorrosion) vermieden. Die während des Röstens gebildeten gasförmigen Säuren werden in nachgeschalteten Absorptionsprozessen wieder zurückgewonnen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass im ersten Schritt HF, HNO₃ und SO₃ mittels Wasser absorbiert und zurückgewonnen werden, in einem zweiten Schritt SO₂ in SO₃ umgewandelt wird und schließlich das gebildete SO₃ in einem weiteren Absorptionsschritt mittels Wasser absorbiert und zurückgewonnen wird. Umwandlung von SO₂ zu SO₃ und Absorption von SO₃

können apparativ auch in einem Schritt ausgeführt werden.

[0007] Dadurch wird gegenüber dem Stand der Technik erstmals die Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Mischungen fester Metallsalzverbindungen aus Metallsulfaten und Fluoriden und/oder Nitraten ermöglicht, wie sie beispielweise beim Beizen von Edelstahl, bei diversen Ätzprozessen in der Chip-, Wafer- und Batterieindustrie oder Laugungsprozessen von Erzen entstehen können, und umfassen folgende Schritte gemäß Fig. 1:

- I. Die saure Metallsalzlösung wird in einem Trennprozess (1) so behandelt, dass die Metallsalze von den freien Säuren und dem Wasser abgetrennt werden. Dies kann durch Trocknung, Verdampfung, Kristallisation oder Filtration geschehen; es sind hier genügend Methoden bekannt. Je nach Trennverfahren erhält man einen Teilstrom mit Säuregasen (1.1) oder flüssigen Säuren (1.2) und einen Teilstrom, der die Metallsalze (1.3) enthält.
- II. Die Metallsalze werden in einen ersten Röstapparat (2) eingebracht, wobei eine vorteilhafte Ausführung ein indirekt beheizter Drehrohrofen ist, der zwei unabhängig voneinander regelbare Temperaturzonen H1 und H2 besitzt, wobei die Temperatur der Zone H1 in einem Bereich von 150-250°C und in der Zone H2 in einem Bereich von 450-750°C liegt. Das hat zur Folge, dass in der Zone H1 - sofern vorhanden - überwiegend Nitrate und in der Zone H2 überwiegend Fluoride umgewandelt werden. Sind nur Fluoride vorhanden, können die Zonen H1 und H2 auf die gleiche Temperatur eingestellt werden. Für die Umsetzung der Reaktionen wird Wasserdampf in die erste Röstapparatur direkt in die beheizte Zone aufgegeben. Die entstandenen gasförmigen Säuren (2.1) werden aus dem Ofen abgesaugt. Mitgerissene Salzreste werden von einem Filter (4) abgetrennt und wieder der ersten Röstapparatur zugeführt (4.1). Die Metallsulfate/-oxide verlassen die erste Röstapparatur (2.2) und werden in einen zweiten Röstapparat (3) befördert.
- III. Die zweite Röstapparatur (3) besteht in einer vorteilhaften Ausführung aus einem indirekt beheizten Drehrohrofen, der zwei unabhängig voneinander regelbare Temperaturzonen H3 und H4 besitzt, wobei die Temperatur der Zone H3 in einem Bereich von 700-900°C und in der Zone H4 in einem Bereich von 800-1.100°C liegt. In dem zweiten Röstapparat können die Sulfate ohne die Nachteile der Stickoxid-Bildung und der HF-Hochtemperaturkorrosion in gasförmiges SO₂ und SO₃ und festes Metalloxid umgewandelt werden. Die entstandenen gasförmigen Säuren (3.1) werden aus dem Ofen abgesaugt. Mitgerissene Salzreste werden von einem Filter (4) abgetrennt und wieder in den ersten Röster aufgegeben (4.1). Das Metalloxid (3.2) wird aus dem zweiten Röster entfernt, in einem Behälter gesammelt und bis zur weiteren Verwendung zwischengespeichert.
- IV. Im Filter (4), der vorzugsweise als Schlauchfilter oder Heißgasfilter ausgeführt ist, werden mitgerissene Salze und/oder Oxide aus den Strömen 2.1 und 3.1 abgetrennt und wieder dem ersten Röstapparat (2) zugeführt, um eine vollständige Röstung der Salze zu garantieren. Der vom Staub befreite Gasstrom (4.2) wird einem Absorptionsprozess (5-7) zugeführt, um die gasförmigen Säurebestandteile zurückzugewinnen.
- V. Im Absorptionsschritt 5 werden HF, HNO₃ und SO₃ mittels Wasser absorbiert. Findet in 1 ein thermisches Trennverfahren statt, können die verdampften, freien Säuren (1.1) im selben Absorptionsschritt mittels Wasser absorbiert werden.
- VI. Die im zweiten Röstapparat (2) umgewandelten Sulfate liegen zum großen Teil als SO₂ vor, welches nur schwer in Wasser absorbiert werden kann. Der von den wasserlöslichen Bestandteilen (HF, HNO₃, SO₃) befreite Gasstrom (5.2) wird daher einer Oxidationsapparatur zugeführt, in der SO₂ zu SO₃ oxidiert wird. Für die Umwandlung können verschiedene bekannte katalytische Verfahren angewandt werden (z.B. mittels Aktivkohle oder Vanadiumpentoxid). Das gebildete SO₃ ist sehr wasserlöslich und kann im Anschluss an die Oxidation einer Absorption unterworfen werden (7).
- VII. Die dabei gebildete Schwefelsäure (7.1) wird mit der Absorptionsflüssigkeit (5.1) vermischt und bildet die regenerierte Säure (8), die wieder für ihre ursprüngliche Verwendung eingesetzt werden kann (9).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Säuren und Metallen aus Mischungen fester Metallsalzverbindungen vorzugsweise aus Metallsulfaten und Fluoriden und/oder Nitraten, wie sie beispielsweise beim Beizen von Edelstahl, bei diversen Ätzprozessen in der Chip-, Wafer- und Batterieindustrie oder Laugungsprozessen von Erzen entstehen können, welches folgende Verfahrensschritte umfasst:
 - a) Die saure Metallsalzlösung wird in einem Trennprozess so behandelt, dass die Metallsalze von den freien Säuren und dem Wasser abgetrennt werden. Dies kann durch Trocknung, Verdampfung, Kristallisation oder Filtration geschehen; es sind hier genügend Methoden bekannt. Je nach Trennverfahren erhält man einen Teilstrom mit Säuregasen oder flüssigen Säuren und einen Teilstrom, der die Metallsalze enthält.
 - b) Die Metallsalze werden einem ersten Röstprozess unterworfen, wobei in einer vorteilhaften Ausführung die Energiezufuhr indirekt stattfindet und der Röstprozess zweistufig erfolgt. In der ersten Stufe erfolgt die Röstung in einem Temperaturbereich von 150-250°C, sodass - sofern vorhanden - vorwiegend Nitrate geröstet werden. In der zweiten Stufe erfolgt die Röstung in einem Temperaturbereich von 450-750°C, sodass vorwiegend Fluoride geröstet werden. Für die Umsetzung der Reaktionen wird Wasserdampf benötigt und hinzugeführt. Die entstandenen gasförmigen Säuren werden abgesaugt; mitgerissene Salzreste werden mittels Filtration abgetrennt und wieder dem ersten Röstprozess zugeführt. Die Metallsulfate/-oxide werden anschließend einer zweiten Röstung unterworfen.
 - c) Der zweite Röstprozess erfolgt zweistufig, wobei in einer vorteilhaften Ausführung die Energiezufuhr indirekt stattfindet. In der ersten Stufe erfolgt die Röstung in einem Temperaturbereich von 700-900°C, in der zweiten Stufe in einem Temperaturbereich von 800-1.100°C. In dem zweiten Röstprozess können die Sulfate ohne die störenden Einflüsse von Nitrat oder Fluorid in gasförmiges SO₂, SO₃ und ein Metalloxidpulver umgewandelt werden. Die entstandenen gasförmigen Säuren werden abgesaugt; mitgerissene Salzreste werden mittels Filtration abgetrennt und wieder dem ersten Röstprozess zugeführt. Das entstandene Metalloxid wird bis zur weiteren Verwendung zwischengespeichert.
 - d) Der staubfreie Gasstrom, bestehend aus den sauren Röstgasen des ersten und zweiten Röstprozesses, wird einer Absorption mittels Wasser unterworfen. Während der Absorption werden HF, HNO₃ und SO₃ absorbiert.
 - e) Die im zweiten Röstprozess umgewandelten Sulfate liegen zum großen Teil als SO₂ vor, welches nur schwer in Wasser absorbiert werden kann. Der von den wasserlöslichen Bestandteilen (HF, HNO₃, SO₃) befreite Gasstrom wird daher einem Oxidationsprozess unterworfen, bei dem SO₂ zu SO₃ oxidiert wird. Für die Umwandlung sind verschiedene katalytische Verfahren bekannt, z.B. mittels Aktivkohle oder Vanadiumpentoxid.
 - f) Das gebildete SO₃ ist sehr wasserlöslich und kann im Anschluss an die Oxidation einer weiteren Absorption unterworfen werden.
 - g) Die dabei gebildete Schwefelsäure wird mit der Absorptionsflüssigkeit aus Verfahrensschritt d) vermischt und bildet die regenerierte Säure, die wieder für ihre ursprüngliche Verwendung eingesetzt werden kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1., wobei sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe des ersten Röstprozesses b) die Temperatur 450-750°C beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1. und 2. **dadurch gekennzeichnet**, dass die im Trennverfahren a) gewonnen flüssigen Säuren gemeinsam mit den Strömen aus d) und g) die regenerierte Säure bilden.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1. und 2. **dadurch gekennzeichnet**, dass die im Trennverfahren a) gewonnen gasförmigen Säuren ebenfalls im Verfahrensschritt d) absorbiert und zurückgewonnen werden.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1., 2., 3. und 4. **dadurch gekennzeichnet**, dass die katalytische Umwandlung von SO₂ zu SO₃ direkt nach dem zweiten Röstprozess c) erfolgt und die Verfahrensschritte e) und f) nicht notwendig sind.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1., 2., 3. und 4. **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umwandlung von SO₂ zu SO₃ entsprechend Verfahrensschritt e) und die Absorption entsprechend Verfahrensschritt f) gleichzeitig erfolgen, wobei als Katalysator Aktivkohle eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1., 2., 3., 4., 5. und 6. **dadurch gekennzeichnet**, dass die mittels Filtration abgetrennten Salze nicht wieder dem ersten Röstprozess, sondern dem zweiten Röstprozess zugeführt werden.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1., 2., 3., 4., 6. und 7. **dadurch gekennzeichnet**, dass der in Verfahrensschritt f) gewonnene Säurestrom getrennt von den anderen zurückgewonnenen Säureströme gesammelt wird und somit gegebenenfalls für andere Anwendungen verwendet werden kann.
9. Verfahren nach Anspruch 8., wobei im Falle einer Salzmischung, die nur aus Fluoriden und Sulfaten besteht, die zurückgewonnen Säuren aus den Verfahrensschritten d) und f) getrennt voneinander gesammelt werden und somit eine Flusssäure-reiche und eine Schwefelsäure-reiche Fraktion erhalten werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

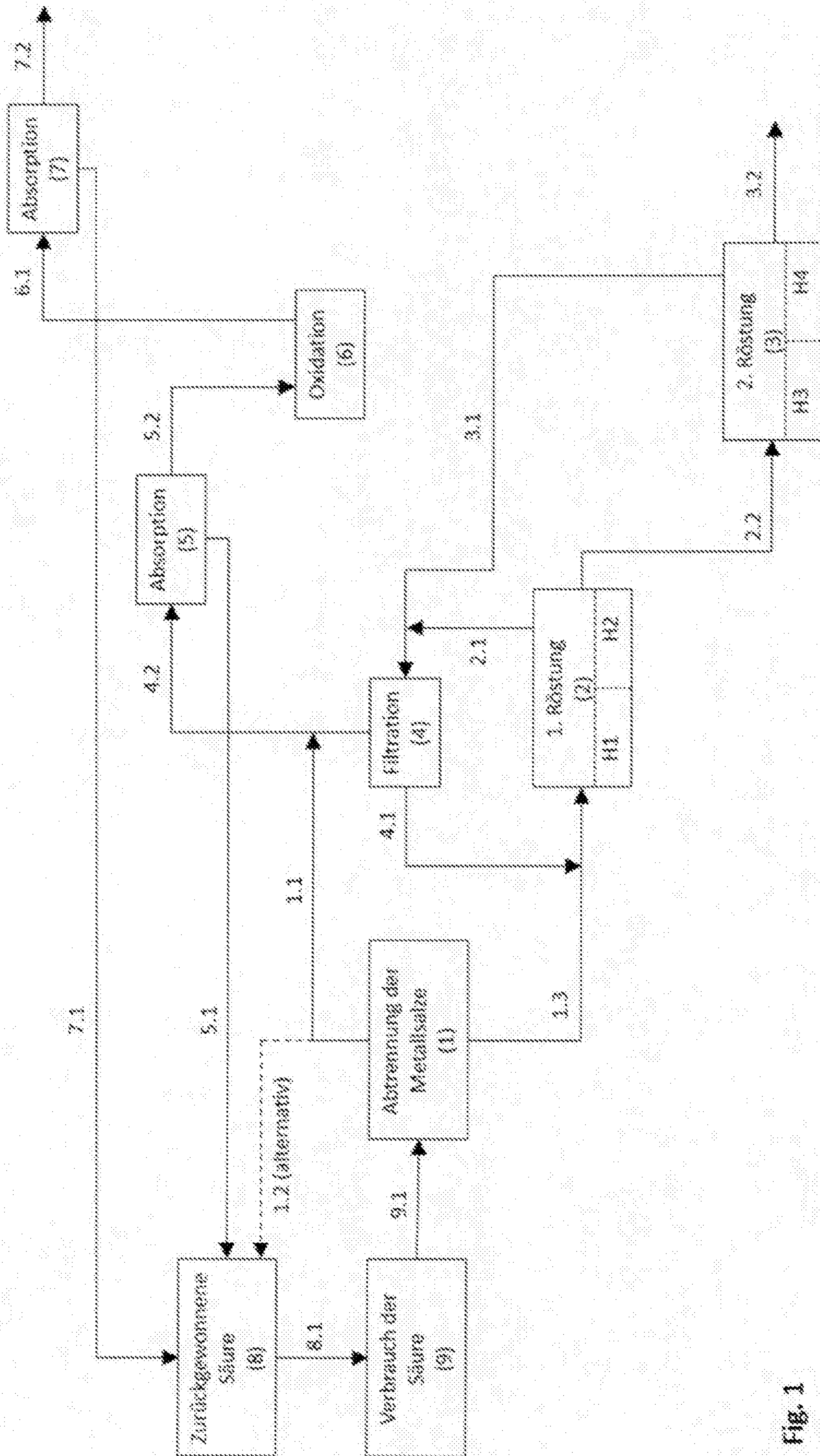


Fig. 1