

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 843 025 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.05.1998 Patentblatt 1998/21

(51) Int. Cl.⁶: **C23G 1/36**

(21) Anmeldenummer: **97119480.8**

(22) Anmeldetag: **07.11.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **15.11.1996 DE 19647196**
29.10.1997 DE 19747693

(71) Anmelder: **Keramchemie GmbH**
D-56427 Siershahn (DE)

(72) Erfinder:
• **Bärhold, Frank H., Dr.**
2340 Mödling (AT)
• **Engelhardt, Werner**
56170 Bendorf (DE)

(74) Vertreter:
Kossobutzki, Walter, Dipl.-Ing.(FH)
Hochstrasse 7
56244 Helferskirchen (DE)

(54) **Verfahren zur Regenerierung einer verbrauchten Beizlösung**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Regenerierung einer verbrauchten, aus Salpeter- und Flußsäure bestehenden und Metallfluoride und Metallnitrate enthaltenden Beizlösung, bei dem die Beizlösung in einem Reaktor auf etwa 300 - 1000°C erhitzt, die Metallfluoride und Metallnitrate pyrohydrolysiert und die sich dabei bildenden Metalloxide als Granulat abgezogen werden und bei dem das im Wirbelschichtreaktor entstehende Gas entstaubt, abgekühlt und einer Säurerückgewinnungseinheit zugeführt wird.

Um zu erreichen, daß der Wirkungsgrad des in der verbrauchten Beizlösung bzw. in der Mischsäure enthaltenen Nitrat- und Fluoridgehaltes in Form der freien Säure verbessert wird und die Rückgewinnung der Salpetersäure ohne die Verwendung von Oxidationsmittel und damit bei Senkung der Betriebskosten durchführbar ist und daß die gelösten Metallionen in eine staubfreie, gut zu behandelnde, umwelttechnisch bedenkenlose und wiederverwertbare Form übergeführt werden können, wird die verbrauchte Beizlösung zunächst in einem Trennverfahren in einen mit freier Säure und in einen mit Metallsalzen angereicherten Teilstrom aufgetrennt und der mit freier Säure angereicherte Teilstrom der Säurerückgewinnungseinheit und der mit Metallsalzen angereicherte Teilstrom wird dem Wirbelschichtreaktor zugeführt.

EP 0 843 025 A1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Regenerierung einer verbrauchten, aus Salpeter- und Flußsäure bestehenden und Metallfluoride und Metallnitratre enthaltenden Beizlösung, bei dem die Beizlösung in einem Reaktor auf etwa 300 - 1000°C erhitzt, die Metallfluoride und Metallnitratre pyrohydrolysiert und die sich dabei bildenden Metalloxide als Granulat abgezogen werden und bei dem das im Wirbelschichtreaktor entstehende Gas entstaubt, abgekühlt und einer Säurerückgewinnungseinheit zugeführt wird.

Aus der DE-OS 43 15 551 ist ein Verfahren zur Regenerierung einer verbrauchten aus Salpetersäure und Flußsäure bestehenden und Metallfluoride und Metallnitratre enthaltenden Beizlösung bekannt, bei dem verbrauchte Beizlösung nach einer beispielsweise im Kreislauf durchgeführten Aufkonzentrierung in einen auf eine Temperatur von etwa 500 - 1000°C erhitzten Wirbelschichtreaktor eingeleitet wird, in dem beispielsweise aus Eisenoxidgranulat ein Wirbelbett gebildet ist. Hier werden die in der verbrauchten Beizlösung enthaltenen Metallfluoride pyrohydrolysiert. Anschließend wird aus dem den Wirbelschichtreaktor verlassenden Rauchgas durch Absorption von Fluorwasserstoff und Stickoxiden die Säure zurückgewonnen. Bei der Pyrohydrolyse wird das Nitrat zu Stickoxid reduziert, wodurch die Rückgewinnung des Salpetersäureanteiles verhältnismäßig aufwendig ist. Zudem sind verhältnismäßig teure Oxidationsmittel erforderlich. Außerdem ist der Rückgewinnungsgrad noch verbesserungsbedürftig.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, das vorbekannte Verfahren so weiterzubilden, daß der Wirkungsgrad des in der verbrauchten Beizlösung bzw. in der Mischsäure enthaltenen Nitrat- und Fluoridgehaltes in Form der freien Säure verbessert wird und die Rückgewinnung der Salpetersäure ohne die Verwendung von Oxidationsmittel und damit bei Senkung der Betriebskosten durchführbar ist. Zusätzlich soll der Vorteil erhalten bleiben, daß die gelösten Metallionen in eine staubfreie, gut zu behandelnde, umwelttechnisch bedenkenlose und wiederverwertbare Form übergeführt werden können.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird gemäß der Erfindung bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung vorgeschlagen, daß die verbrauchte Beizlösung zunächst in einem Trennverfahren in einen mit freier Säure und in einen mit Metallsalzen angereicherten Teilstrom aufgetrennt wird und daß der mit freier Säure angereicherte Teilstrom der Säurerückgewinnungseinheit und der mit Metallsalzen angereicherte Teilstrom dem Wirbelschichtreaktor zugeführt wird.

Durch ein solches Verfahren werden etwa 99% des Fluoridanteiles und etwa 90% des Nitratanteiles in Form einer direkt wieder einsetzbaren Mischsäure zurückgewonnen. Oxidationsmittel werden nicht mehr benötigt. Es entstehen keine Abwasserströme mehr, so daß

keine Neutralisationschemikalien verbraucht und keine Metallhydroxidschlämme entsorgt werden müssen. Die für die Nachschärfung der Beizlösung erforderliche Menge an Frischsäure kann erheblich reduziert werden. Etwa 95% der in der verbrauchten Beizlösung enthaltenen Metalle werden in eine staubfreie, gut zu behandelnde, umwelttechnisch bedenkenlose und wiederverwertbare Form gebracht.

Weitere Merkmale eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung sind in den Ansprüchen 2 bis 7 offenbart.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in einer Zeichnung dargestellten Fließschemas einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens näher erläutert.

Diese Anlage dient zur Regenerierung einer verbrauchten, aus Salpetersäure und Flußsäure bestehenden, als Mischsäure bezeichneten und Metallfluoride und Metallnitratre enthaltenden Beizlösung, die bei einer Dichte von etwa 1,180 kg/dm³ folgende Zusammensetzung aufweist:

Eisen (Fe)	33,8 g/l
Chrom (Cr)	7,65 g/l
Nickel (Ni)	5,3 g/l
gesamte freie Säure	4,1 mol/l
Restwasser	

Diese verbrauchte Beizlösung wird beispielsweise über eine Leitung 1 zunächst in einen Vorlagebehälter 2 gefördert, von dem sie über eine nicht dargestellte Pumpe über eine Leitung 3 zu einem Mikrofilter 4 gelangt. Hier werden die in der Beizlösung befindlichen Feststoffe als Schlamm abgetrennt, der dann über eine Leitung 5 einer Waschstufe, beispielsweise einem Venturiwäscher 12, zugeführt wird. Das Filtrat wird aus dem Mikrofilter 4 über eine Leitung 6 zu einer Trennstufe geleitet, die in diesem Beispiel als Diffusionsdialyseeinheit 7 ausgebildet ist. Diese Trennstufe kann auch aus einer Kristallisations- oder Retardationsanlage bestehen. Gleichzeitig wird über eine Leitung 8 mit einem Abzweig 9 Spülwasser aus der Beizanlage abgezogen und ebenfalls der Diffusionsdialyseeinheit 7 zugeführt. Das aus dem Mikrofilter 4 stammende Filtrat und das Spülwasser durchströmen die Diffusionsdialyseeinheit 7 im Gegenstrom. Dabei gelangen die freien Säuren des Filtrats aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen von dem Filtrat in das Spülwasser. Nach dem Durchströmen der Diffusionsdialyseeinheit 7 ist aus dem Spülwasser das Diffusat - mit freier Säure angereicherter Teilstrom - geworden, während das vom Mikrofilter 4 eingeströmte Filtrat jetzt das Dialysat - mit

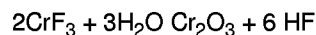
Metallsalzen angereicherter Teilstrom - geworden ist.

Das Diffusat strömt aus der Diffusionsdialyseeinheit 7 über eine Leitung 10 ab. Das Dialysat verläßt die Diffusionsdialyseeinheit 7 über eine Leitung 11 und wird zusammen mit dem Spülwasser aus der Leitung 8 einem Venturiwäscher 12 zugeführt, der einen sogenannten Venturikreislauf aufweist. In diesem Kreislauf wird das Dialysat mit dem Spülwasser als Venturiflüssigkeit geführt und zu Kühlzwecken verwendet bzw. erwärmt, worauf weiter unten noch eingegangen wird. Dabei wird ein Teil der in der Venturiflüssigkeit befindlichen Flußsäure und der Salpetersäure sowie des Wassers ausgedampft. Ein Teilstrom dieser so ausgedampften Lösung wird dem Venturikreislauf entzogen und über eine Leitung 13 einem Wirbelschichtreaktor 14 zugeführt.

Der Wirbelschichtreaktor 14 wird durch ein Gas geheizt, welches über eine Leitung 15 zugeführt wird. Über eine Leitung 16 gelangt Luft in den Wirbelschichtreaktor 14, die dort mit dem Gas stöchiometrisch verbrennt. Dabei wird eine Temperatur angestrebt, die etwa zwischen 810° C und 870° C liegt. Über eine Leitung 17 wird ein Eisenoxidgranulat mit folgenden Eigenschaften

Dichte	5080 kg/m ³
Schüttgewicht	3050 kg/m ³
Korngröße d ₅₀	0,26 mm,

bestehend aus 99% Fe₂O₃ in den Wirbelschichtreaktor 14 eingeleitet, welches dort eine Wirbelschicht bzw. ein Wirbelbett bildet. In diesem Wirbelschichtreaktor 14 verdampfen nun aus dem aus dem Venturikreislauf zugeführten Teilstrom Wasser und die freie Flußsäure. Die Salpetersäure und die Metallfluoride und die Metallnitrate reagieren nach den folgenden Gleichungen:



Dabei entsteht ein granulatartiges Metalloxid, welches über eine Leitung 18 aus dem Wirbelschichtreaktor 14 abgezogen wird. Dieses granulatartige Metalloxid weist eine Körnung von etwa 0,2 mm bis 2,0 mm auf und ersetzt das bei der Inbetriebnahme des Wirbelschichtreaktors 14 zugeführte Eisenoxid. Die angegebene Korngröße kann durch einen kontinuierlichen Abzug des Metalloxids erreicht werden.

Das heiße Rauchgas, das noch staubartige Metalloxide enthält, verläßt den Wirbelschichtreaktor 14 oben über eine Leitung 19 und wird von derselben einem als

Zyklon ausgebildeten Staubabscheider 20 zugeführt. Der hier abgeschiedene Staub wird über eine Leitung 21 wieder in den Wirbelschichtreaktor 14 zurückgeführt, während das weitgehend vom Staub befreite Rauchgas über eine Leitung 22 in den Venturiwäscher 12 gefördert wird. Hier wird das Rauchgas auf eine Temperatur von etwa 60°C bis 100°C abgekühlt. Gleichzeitig wird noch in dem Rauchgas befindlicher Feinstaub abgeschieden. Der Venturiwäscher 12 hat somit die Aufgabe, das Rauchgas abzukühlen, den Feinstaub abzuscheiden, die verbrauchte Beizlösung aufzukonzentrieren und Wärme zurückzugewinnen.

Das vom Staub befreite und vor allem abgekühlte Rauchgas wird von dem Venturiwäscher 12 über eine Leitung 23 einer Absorptionseinheit 24 zugeleitet. Hier werden in einer adiabatischen Gegenstromabsorption, bei der das über die Leitung 10 von der Diffusionsdialyseeinheit 7 abgezogene Diffusat und ein über eine Leitung 25 von einem Gaswäscher 26 zugeführtes Absorbat als Absorptionsmittel verwendet werden, der Fluorwasserstoff und die Salpetersäure aus dem Rauchgas ausgewaschen und in der flüssigen Phase gelöst. Dabei wird die Mischsäure wieder zurückgewonnen und über eine Leitung 27 abgezogen.

Das vorgereinigte Gas bzw. Rauchgas wird aus der Absorptionseinheit 24 beispielsweise über einen Ventilator durch eine Leitung 28 abgezogen und zu dem bereits erwähnten Gaswäscher 26 gefördert. Hier werden evtl. noch vorhandene Reste der Flußsäure ausgewaschen. Als Absorptionsflüssigkeit wird in dem Gaswäscher 26 Wasser verwendet, welches demselben über eine Leitung 29 zugeleitet wird. Das aus dem Gaswäscher 26 dann ablaufende Absorbat wird, wie bereits erwähnt, der Absorptionseinheit 24 als Absorptionsmittel zugeführt.

Das von Flußsäure gereinigte Gas strömt über eine Leitung 30 zu einer sogenannten DENOX-Einheit 31. Hier wird das Gas durch Verbrennung eines über die Leitung 15 zugeführten Heizgases erhitzt. Durch Zugabe von Ammoniak als Reduktionsmittel über die Leitung 32 werden die noch in dem Gas vorhandenen nitrosen Bestandteile zu Stickstoff reduziert. Danach kann das gereinigte Gas durch einen Kamin 33 ins Freie abgegeben werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regenerierung einer verbrauchten, aus Salpeter- und Flußsäure bestehenden und Metallfluoride und Metallnitrate enthaltenden Beizlösung, bei dem die Beizlösung in einem Reaktor auf etwa 300 - 1000°C erhitzt, die Metallfluoride und Metallnitrate pyrohydrolysiert und die sich dabei bildenden Metalloxide als Granulat abgezogen werden und bei dem das im Wirbelschichtreaktor entstehende Gas entstaubt, abgekühlt und einer Säurerückgewinnungseinheit zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet,

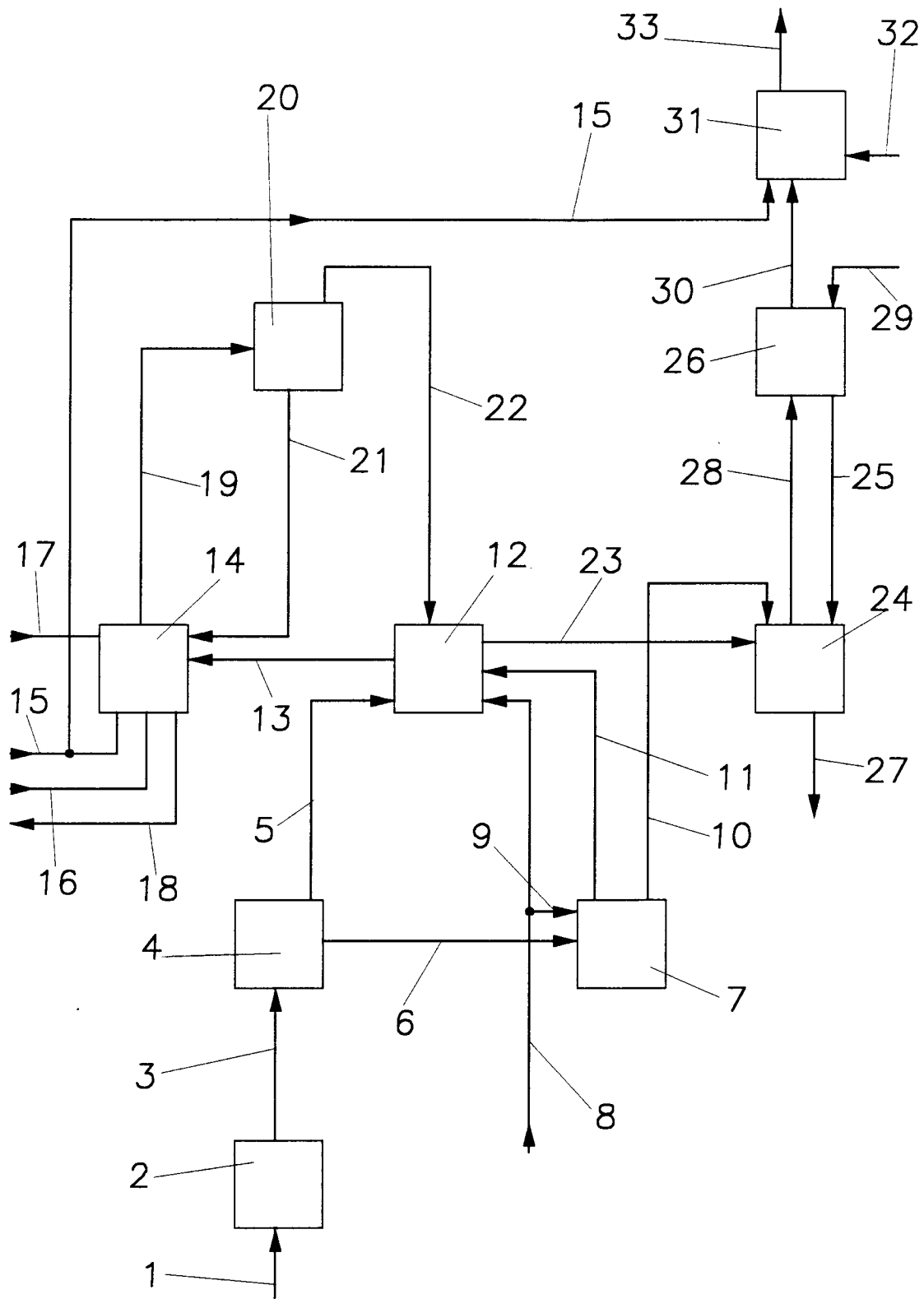
daß die verbrauchte Beizlösung zunächst in einem Trennverfahren in einen mit freier Säure und in einen mit Metallsalzen angereicherten Teilstrom aufgetrennt wird und daß der mit freier Säure angereicherte Teilstrom der Säurerückgewinnungseinheit und der mit Metallsalzen angereicherte Teilstrom dem Wirbelschichtreaktor zugeführt wird.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennung durch eine Diffusionsanalyse, Kristallisation oder Retardation durchgeführt wird. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Trennverfahren der in der verbrauchten Beizlösung enthaltene, metallhaltige Schlamm ausgefiltert wird. 15
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgefilterte Schlamm einem dem Wirbelschichtreaktor vorgeschalteten Venturikreislauf zugeführt wird. 20
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der durch das Trennverfahren abgetrennte und mit freier Säure angereicherte Teilstrom in einem nachgeordneten Absorber als Absorptionsflüssigkeit verwendet wird. 25 30
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Wirbelschichtreaktor austretende Rauchgas zunächst gekühlt und anschließend durch eine zweistufige Absorption aus demselben der darin enthaltene Fluoridanteil in Form von freier Säure zurückgewonnen wird. 35 40
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß für das Trennverfahren und/oder für den Venturikreislauf Spülwasser aus der Beizanlage verwendet wird. 45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 9480

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	EP 0 398 863 A (BOEHLER GMBH) * Ansprüche 1-3 *	1-3,7	C23G1/36
Y,D	DE 43 15 551 A (GEWERK KERAMCHEMIE) * Anspruch 1; Abbildung 1 *	1-3,7	
A	FR 2 428 207 A (GUEUGNON FORGES)		
A	WO 96 27554 A (EDV SYSTEMANALYSE UND SYSTEMDE ;JENEY JOSEF (AT))		
A	AT 374 508 B (MARESH G.) 10.Mai 1984		
A	EP 0 463 671 A (METALLGESELLSCHAFT AG)		
A	EP 0 296 147 A (ANDRITZ AG MASCHF)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 9.Februar 1998	Prüfer Torfs, F
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)