

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 484 318**

51 Int. Cl.:

**C23G 1/36** (2006.01)

**C01B 21/42** (2006.01)

**C01B 13/18** (2006.01)

**C01B 7/19** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2011** **E 11718235 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014** **EP 2561119**

54 Título: **Procedimiento para la obtención o recuperación de ácido nítrico y de ácido fluorhídrico a partir de soluciones de decapado de acero inoxidable**

30 Prioridad:

**20.04.2010 AT 6402010**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**11.08.2014**

73 Titular/es:

**KEY TECHNOLOGIES INDUSTRIEBAU GMBH  
(100.0%)  
Industrasse 1-7/B/1/1  
3400 Klosterneuburg, AT**

72 Inventor/es:

**FRITHUM, GERHARD;  
KLAUSNER, HERBERT;  
SZOKOL, WILFRIED y  
STOREK, FABIAN**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Luis Alfonso**

**ES 2 484 318 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención o recuperación de ácido nítrico y de ácido fluorhídrico a partir de soluciones de decapado de acero inoxidable

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención o bien recuperación de ácidos a partir de soluciones y/o de sales metálicas de dichos ácidos, preferentemente soluciones procedentes de instalaciones de decapado de acero inoxidable, que contienen fluoruros y opcionalmente nitratos de Fe, Cr, Ni.

10 Se conocen en el estado de la técnica procedimientos para la recuperación de ácidos, en especial de soluciones de ácido nítrico y fluorhídrico, o bien de soluciones de nitratos y fluoruros que contienen metales procedentes de la fabricación de aceros. Un resumen de estos procedimientos se facilita en el documento EP 0 296 147.

15 Así, por ejemplo, se pueden utilizar procedimientos de cristalización, tal como los descritos en el documento OE 335 251 o bien también descritos en el documento EP 0 984 078. En estos procedimientos, las soluciones de ácidos que contienen metales son vaporizadas y los ácidos se separan de este modo por destilación, de manera que, al superar el límite de saturación, las sales metálicas, especialmente los fluoruros, se separan por cristalización en la cubeta de recogida de la destilación. Estas sales son separadas y la legía madre se une con los ácidos separados por destilación y se realimentan nuevamente al circuito. De esta manera subsiste, no obstante, un contenido de sales metálicas en la solución de decapado regenerada que, a lo largo de la utilización, aumenta adicionalmente hasta que se alcanza el límite de la solubilidad. De esta manera, se aumenta sensiblemente la formación de posos de decapado y la influencia de estas soluciones sobre el comportamiento del decapado no está bien aclarada. Los cristales de sales metálicas separados en la regeneración no se pueden conseguir de este modo en estado seco con capacidad de flujo granular, son "húmedos" ya que presentan todavía fracciones de las sales metálicas disueltas en agua (legía madre), así como contenidos más o menos elevados de ácidos, que solamente pueden ser eliminados mediante costosos procedimientos de lavado.

20 La manipulación de los cristales es, por lo tanto, problemática y requiere instalaciones especialmente resistentes a la corrosión para su transporte y elaboración posterior, puesto que las fracciones de sales metálicas disueltas en agua contenidas o adheridas a los mismos, actúan como electrolitos, lo cual es responsable, tal como es bien conocido, de la corrosión de las piezas de la instalación. Además, estos cristales "húmedos" se caracterizan en general por una capacidad en general desfavorable de transporte.

35 También se conocen en el estado de la técnica procedimientos pirohidrolíticos tales como, por ejemplo, los que se describen en los documentos AT 412 001, EP 0296 147 ó EP 1 038 991. En este caso, las soluciones de ácidos que contienen metales como tales o en forma ya concentrada, se manipulan, después de haber evaporado ya una parte de los ácidos tal como se describe, por ejemplo, en los documentos AT 412 001 ó EP 1 038 991, esencialmente a temperaturas de 450 a 900°C en reactores de pulverización de una o varias zonas. El inconveniente de estos procedimientos consiste en que, mediante este tipo de tratamiento térmico, una parte mayoritaria de los ácidos nítricos restantes es descompuesta a NO y NO<sub>2</sub>. Por esta razón, este procedimiento está limitado a porcentajes de recuperación de ácido nítrico de aproximadamente de 60% cuando no se aplican medidas adicionales, por ejemplo, una etapa de oxidación adicional, tal como se describe en el documento EP 0296 147. En este caso, se necesita peróxido de hidrógeno para la manipulación oxidante del NO<sub>x</sub>, la cual tiene lugar en una columna de oxidación adicional, para aumentar el rendimiento del ácido nítrico recuperado.

45 Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un procedimiento alternativo para la obtención o recuperación de ácidos, en especial ácido nítrico y ácido fluorhídrico procedentes de soluciones y/o de sales metálicas, preferentemente sales de Fe-, Cr-, Ni-, preparar estas soluciones que contienen estos ácidos procedentes de instalaciones de decapado de acero inoxidable, de manera que el ácido nítrico y agua, antes de una etapa eventualmente subsiguiente de hidrólisis térmica o pirohidrólisis, son separados sin descomposición del ácido nítrico de manera cuidadosa, produciendo sales metálicas en forma cristalina, secas y con capacidad de flujo como un granulado.

50 De este modo, se conseguirá, con respecto al procedimiento conocido en el estado de la técnica:

- 55 1) un aumento de las tasas de recuperación de ácido nítrico de 50% a más de 95%, sin que sean necesarias medidas adicionales para la generación de ácido nítrico procedente de NO<sub>x</sub> obtenido;
- 60 2) suprimir prácticamente la formación de NO<sub>x</sub> en los gases a eliminar, de lo que resulta una inversión sustancial más reducida, así como menores costes y utilización de medios industriales, puesto que no es necesario ningún procedimiento complejo para la eliminación del NO<sub>x</sub> de los gases a eliminar, por ejemplo, mediante un procedimiento Denox;
- 65 3) posibilitar la obtención de fluoruros metálicos secos y con comportamiento granular, de manera que las siguientes etapas del procedimiento pueden ser llevadas a cabo de manera simple y con costes reducidos dado

que, en especial por la ausencia de un electrolito (líquido) no son prácticamente necesarias medidas contra la corrosión;

4) no se obtiene legía madre con contenido metálico que, a continuación, deba ser manipulada de modo específico o bien que, en su mezcla con una solución regenerada de ácido, tenga como resultado una solución de decapado en la que ya está comprendido un contenido metálico "mínimo";

5) no es necesaria la adición de componentes o aditivos de transporte en la calcinación de sales metálicas secas,

6) la añadidura de óxidos a los fluoruros es innecesaria, lo que conduce, por una parte, a un sustancial ahorro de energía en el proceso de calcinación, y por otra, a unas medidas específicas sustancialmente más reducidas de las instalaciones.

Estos objetivos se consiguen mediante el procedimiento de la invención para la obtención o recuperación de ácidos, en especial ácido nítrico y ácido fluorhídrico, procedentes de soluciones o de soluciones que contienen sales metálicas de dichos ácidos, comprendiendo las siguientes etapas:

a) Secado por pulverización de las soluciones a temperaturas situadas por debajo de la temperatura de descomposición de los ácidos, de manera que la energía necesaria para ello será transportada mediante un portador térmico gaseoso, siendo el portador térmico gaseoso aire, para obtener sales metálicas secas y ácidos en fase gaseosa;

b) Absorción de los ácidos gaseosos formados en la etapa a);

c) Separación de las sales metálicas secas formadas en la etapa a);

opcionalmente

d) Calcinar las sales metálicas secas conseguidas en la etapa a) a temperaturas del orden de 400-900°C, para conseguir óxidos metálicos y ácidos en fase gaseosa;

e) Absorber los ácidos en fase gaseosa formados en la etapa d).

En una forma de realización ventajosa de la invención, la temperatura del portador térmico en fase gaseosa de la etapa de procedimiento a) se encuentra en un rango de 180 a 500°C, preferentemente de 300 a 400°C, y de manera más preferente, a unos 350°C. Para ello, durante la etapa de secado por pulverización no se superará la temperatura de descomposición del ácido nítrico, que se inicia aproximadamente a 160°C, lo que tiene como consecuencia que no se forma cantidad alguna de NO<sub>x</sub>.

Las sales metálicas procedentes del secado por pulverización, principalmente fluoruros de los metales correspondientes, son secas y se comportan en su flujo como un granulado.

En otra forma de realización ventajosa de la invención, la temperatura de la etapa de calcinación d), en la que en el procedimiento de secado por pulverización las sales metálicas secas conseguidas, en especial fluoruros, son transformadas por vía pirohidrolítica, por ejemplo, en un horno rotativo con alimentación de vapor de agua, transformándose en óxido metálico, se encuentra en un rango de 500 a 800°C, preferentemente de 650 a 750°C y de manera más preferente en unos 700°C. Los productos conseguidos por el proceso de calcinación son los correspondientes óxidos metálicos y ácidos en fase gaseosa, principalmente ácido fluorhídrico, que será absorbido en la etapa siguiente.

En otra forma de realización ventajosa de realización de la invención, la absorción de los ácidos en fase gaseosa obtenidos en las etapas del procedimiento b) ó e), es decir, ácido nítrico y ácido fluorhídrico, tiene lugar en agua. Los ácidos regenerados de este modo son recuperados exclusivamente de la fase gaseosa, de manera que los ácidos en fase gaseosa son llevados a solución en una o varias etapas de absorción después del secador por pulverización o bien del reactor de calcinación. Simultáneamente, se puede aumentar el contenido de ácido por expulsión de vapor de agua.

Para mejor comprensión de la invención, se explicará esta a continuación en base a la figura 1.

La figura 1 muestra esquemáticamente una instalación para la realización del procedimiento objeto de la invención.

La instalación de regeneración consiste en un secador de pulverización -1-, que es alimentado desde un depósito -2- que contiene una mezcla de ácidos. En el secador por pulverización, se conduce aire previamente calentado -3- (180°C hasta 500°C), preferentemente aire a unos 350°C, siendo alimentada la mezcla de ácido mediante una o dos toberas (no mostradas) al secador de pulverización -1-. El gas de salida que se encuentra a unos 140°C procedente

del secador por pulverización consiste principalmente en ácido nítrico que, después de un enfriamiento en una columna de absorción -4- dispuesta a continuación, es lavado con agua de lavado procedente del proceso de decapado (no mostrado). El ácido nítrico conseguido de este modo es bombeado desde la columna de absorción -4- a un depósito -5-, para su nueva utilización en el proceso de decapado.

5 En el fondo del secador por pulverización -1-, se depositan las sales metálicas secas y con comportamiento granular, esencialmente fluoruros, siendo aplicadas a un reactor de calcinación siguiente -6-. Para ello se utilizará, tal como se ha mostrado, preferentemente, un tubo giratorio calentado de forma indirecta, por lo que, al recinto de calcinación es conducida una mezcla de vapor de agua y aire con la correspondiente composición para la reacción de calcinación, y se calcinará aproximadamente a 700°C (pirohidrólisis).

10 El óxido metálico generado de este modo es alimentado a un contenedor de óxidos -7-.

15 El ácido en fase gaseosa conseguido de este modo consiste principalmente en ácido fluorhídrico (HF) y es conducido a otra columna de absorción -8-, y desde allí, se bombean a un depósito -9-, para su nueva utilización en el proceso de decapado.

20 Por encima del cabezal de las columnas de absorción -4-, -8-, se expulsan vapor de agua y eventualmente trazas de NO<sub>x</sub> y HF, que son tratadas, en caso necesario, de forma conocida con mantenimiento de las prescripciones medioambientales correspondientes, siendo eliminadas a la atmosfera.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la obtención o recuperación de ácidos, en especial ácido nítrico y ácido fluorhídrico, procedentes de soluciones y/o soluciones que contienen sales metálicas de estos ácidos, que comprenden las siguientes etapas:
- 10 a) Secado por pulverización de las soluciones a temperaturas situadas por debajo de la temperatura de descomposición de los ácidos, de manera que la energía necesaria para ello será transportada mediante un portador térmico gaseoso, siendo el soporte térmico gaseoso aire, para obtener sales metálicas secas y ácidos en fase gaseosa;
- 15 b) Absorción de los ácidos gaseosos formados en la etapa a);
- c) Separación de las sales metálicas secas formadas en la etapa a);
- opcionalmente
- 20 d) Calcinar las sales metálicas secas conseguidas en la etapa a) a temperaturas del orden de 400-900°C, para conseguir óxidos metálicos y ácidos en fase gaseosa;
- e) Absorber los ácidos en fase gaseosa formados en la etapa d).
- 25 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura del portador térmico en fase gaseosa en la etapa de proceso a) se encuentra en un rango de 180 a 500°C, preferentemente de 300 a 400°C.
3. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura en la etapa de proceso d) se encuentra en un rango de 500 a 800°C, preferentemente de 650 a 750°C.
- 30 4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la absorción de los ácidos en fase gaseosa obtenidos en las etapas de proceso b) ó e) tiene lugar en agua.

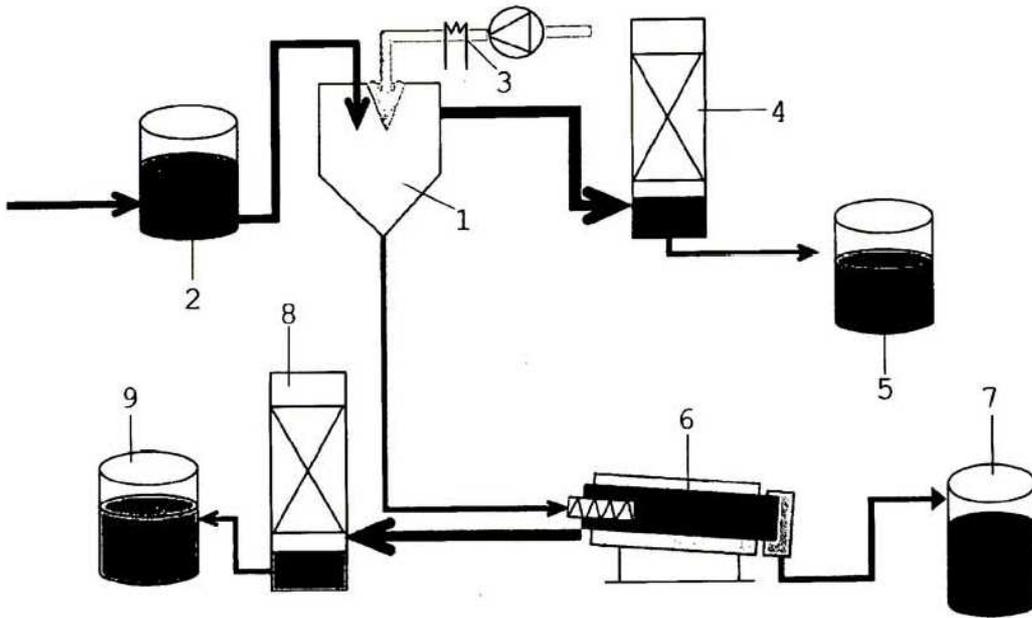


Fig. 1