



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 167 998**

⑤① Int. Cl.⁷: C23G 1/36
C01B 7/19

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

- ⑧⑥ Número de solicitud europea: **99890165.6**
⑧⑥ Fecha de presentación: **25.05.1999**
⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 984 078**
⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2000**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención o recuperación de ácido fluorhídrico y ácido nítrico.**

③⑩ Prioridad: **03.09.1998 AT 1496/98**

⑦③ Titular/es: **Eurox Eisenoxydproduktions-und
Vertriebsgesellschaft m.b.H.
Mariahilferstrasse 1d/13
1060 Wien, AT**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.05.2002

⑦② Inventor/es: **No Consta**

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.05.2002

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención o recuperación de ácido fluorhídrico y ácido nítrico.

La invención trata de un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1.

Un procedimiento de este tipo se conoce, p.ej., por el documento US-A 4,144,092. En procedimientos de decapado, p.ej. de hierro, acero o aleaciones, se utilizan frecuentemente soluciones de decapado que contienen ácido fluorhídrico y ácido nítrico. Las soluciones usadas se evaporan según el documento US-A 4,144,092 hasta la sobresaturación. A continuación, el concentrado se enfría parcialmente y se pasa a una zona de cristalización, donde se forma un precipitado cristalino, que contiene fundamentalmente fluoruros metálicos. El precipitado se separa de la lejía madre y se lava.

La lejía madre formada contiene ácido fluorhídrico y fundamentalmente la parte completa de nitratos de la solución original en forma de ácido nítrico libre y de nitratos solubles. Esta lejía madre puede retornarse de nuevo al procedimiento de decapado, dado el caso después de una regeneración con ácido nítrico y ácido fluorhídrico.

El precipitado cristalino puede someterse según el documento US 4,144,092 a un tratamiento pirohidrolítico a 500°C. Durante este proceso se descompone el fluoruro metálico contenido en óxido metálico y ácido fluorhídrico.

Aunque el procedimiento según el documento US 4,144,092 se conoce desde hace bastante tiempo, hasta ahora no se ha utilizado en la práctica. La investigación se centraba, por un lado, en procedimientos en los que no se realiza ninguna concentración de la solución ni ninguna separación del precipitado y en los que, después del tratamiento pirohidrolítico, se absorben de forma complicada en particular el ácido nítrico y el ácido fluorhídrico de los gases de calcinación utilizándose oxidantes para ello (p.ej., el documento AT-B 395 312). Otro procedimiento está descrito en el documento PCT-WO 96/27554. Aquí, la solución se evapora sólo hasta tal punto que se elimine de la solución una gran parte del ácido nítrico y del ácido fluorhídrico contenidos. El residuo que queda se somete al tratamiento pirohidrolítico sin separación de sólidos/líquidos, no siendo necesaria ya una recuperación por oxidación de los pequeños restos de ácido nítrico que quedan en los gases de calcinación.

Un problema del procedimiento conocido por el documento US-A 4,144,092 consiste en que los cristales de fluoruros se refunden fácilmente en el precipitado separado. Esto hace que el precipitado forme depósitos en el posterior tratamiento pirohidrolítico, p.ej. en un horno rotativo tubular, en las paredes del horno, lo cual dificulta la realización del procedimiento.

La invención tiene el objetivo de proporcionar un procedimiento del tipo mencionado al principio, con el que puedan superarse los inconvenientes del procedimiento del documento US-A 4,144,092 y que pueda realizarse de forma económica, también a escala industrial.

El objetivo de la invención se consigue mediante un procedimiento que incluye los pasos

- concentración de la solución que contiene metales,
- formación y precipitación de un precipitado a partir de la solución concentrada
- separación del precipitado de la solución sobrenadante y lavado del precipitado
- alimentación del precipitado a una pirohidrólisis, teniendo lugar una transformación de fluoruros metálicos en óxidos metálicos,

caracterizado porque al precipitado separado de la solución sobrante se le añaden óxidos metálicos antes o durante la alimentación a la pirohidrólisis.

Sorprendentemente se ha mostrado que los óxidos metálicos pueden absorber la masa fundida de fluoruros metálicos del precipitado. Con ello puede impedirse la formación de depósitos del precipitado en la posterior pirohidrólisis.

En una forma de realización preferible del procedimiento según la invención se añade al precipitado una parte de los óxidos metálicos formados durante la pirohidrólisis. Con ello puede conseguirse de forma económica el objetivo del procedimiento según la invención, sin la necesidad de tener que suministrar de forma adicional óxidos metálicos. La parte de óxidos metálicos utilizada para la absorción del precipitado se alimenta junto con el precipitado a la pirohidrólisis, por lo que es posible un proceso en ciclo cerrado.

Preferiblemente, la relación en peso entre el precipitado y el óxido metálico añadido es de 1:0,2 a 1:4. De forma especialmente preferible, la relación en peso entre el precipitado y el óxido metálico añadido es de 1:1 a 1:2. Por lo tanto, es ventajoso un exceso de óxido metálico.

El procedimiento según la invención puede utilizarse de forma particularmente ventajosa si la solución que contiene metales es una solución de decapado usada de ácido nítrico-ácido fluorhídrico.

En particular en este caso resulta ser ventajoso añadir a la solución de decapado usada antes, durante y/o después de la concentración lodos procedentes del procedimiento de decapado.

Hasta ahora, los lodos residuales de decapado que se producen durante el decapado y que están cargados hasta en un 50% con solución de decapado, además de contener carbono, así como óxidos no disueltos, se depositaban de forma costosa. Ello conlleva una pérdida considerable de ácido nítrico y ácido fluorhídrico recuperables. Ahora se ha mostrado que una adición de los lodos residuales de decapado, así como de aguas de lavado procedentes del procedimiento de decapado durante la concentración de la solución de decapado usada no perjudica el procedimiento. Puesto que los ácidos contenidos en los lodos residuales de decapado pasan ahora también a la solución sobrante al precipitar el precipitado, puede aumentarse claramente el grado de recuperación de ácido nítrico y ácido fluorhídrico.

Otra forma de realización preferible del procedimiento según la invención consiste en añadir a la solución de decapado antes y/o durante la concentración aguas de lavado procedentes del procedimiento de decapado. También puede aumen-

tarse el grado de recuperación de ácido nítrico y ácido fluorhídrico mediante la adición de aguas de lavado procedentes del procedimiento de decapado. Es preferible añadir las aguas de lavado ya antes o durante la concentración, para poder eliminar la mayor cantidad de agua añadida con las aguas de lavado ya durante la concentración.

A continuación, la invención se explicará más detalladamente con ayuda de un dibujo del procedimiento.

En primer lugar, se ha referenciado con 1 un depósito para la solución de decapado usada procedente de un procedimiento de decapado mediante ácido mixto de ácido nítrico/ácido fluorhídrico. En este depósito se introduce la solución de decapado 13 usada. Desde el depósito, la solución de decapado usada se alimenta a un evaporador 2, en el que se concentra la solución mediante evaporación. Los gases ácidos que se generan durante este proceso se alimentan mediante un condensador 3 al depósito de condensado 4. La solución parcialmente evaporada, concentrada, se transporta ahora al cristalizador 5, en el que se forma el precipitado compuesto fundamentalmente por fluoruros metálicos. Este precipitado se separa ahora en una unidad de filtración 6 de la solución sobrante.

La lejía madre, que contiene en particular una gran parte del ácido nítrico que se encuentra en la solución original, se alimenta a un depósito 11 para ácido de decapado regenerado, pudiendo retornarse de nuevo al procedimiento de decapado, dado el caso después de una regeneración (se in-

dica mediante la flecha con la cifra de referencia 16).

El precipitado separado se lava en la unidad de filtración 6, que puede estar realizada, p.ej., como filtro de vacío. Una parte del ácido condensado del depósito de condensado 4 puede alimentarse a la unidad de filtración 6 como líquido de lavado. Con ello se reduce aún más la solubilidad de los fluoruros metálicos precipitados. En este caso, el precipitado se relava con agua sin nitratos o con ácido fluorhídrico puro, recuperado. El precipitado lavado se alimenta a través de un mezclador 7 al dispositivo 8 para la pirohidrólisis, p.ej. un horno rotativo tubular. En el mezclador 7, se añaden al precipitado según la invención óxidos metálicos procedentes de la pirohidrólisis, que se almacenan en un recipiente 9. La parte 15 restante de los óxidos metálicos se transporta para el tratamiento posterior o al consumidor.

A partir de los gases de escape de la pirohidrólisis se recupera, p.ej., ácido fluorhídrico regenerado en una columna de absorción 10. Este ácido fluorhídrico recuperado puede alimentarse al cristalizador 5, para reducir aún más la solubilidad de los fluoruros metálicos a separar. Los gases restantes se evacuan mediante el dispositivo 12.

En una forma de realización preferible de la invención, se alimentan lodos y/o aguas de lavado 14 del procedimiento de decapado (no representado) al evaporador 2, evaporándose y tratándose posteriormente allí junto con la solución de decapado usada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención o recuperación de ácido fluorhídrico y ácido nítrico de soluciones que contienen metales, ácido fluorhídrico, ácido nítrico y/o fluoruros y, dado el caso, nitratos, que incluye los pasos

- concentración de la solución que contiene metales,
- formación y precipitación de un precipitado a partir de la solución concentrada
- separación del precipitado de la solución sobrenadante y lavado del precipitado
- alimentación del precipitado a una pirohidrólisis, teniendo lugar una reacción de fluoruros metálicos en óxidos metálicos,

caracterizado porque al precipitado separado de la solución sobrenadante se le añaden óxidos metálicos antes o durante la alimentación a la pirohidrólisis.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque al precipitado se le añade

una parte de los óxidos metálicos formados durante la pirohidrólisis.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque la relación en peso entre el precipitado y el óxido metálico añadido es de 1:0,2 a 1:4.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la relación en peso entre el precipitado y el óxido metálico añadido es de 1:1 a 1:2.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la solución que contiene metales es una solución de decapado usada de ácido nítrico-ácido fluorhídrico.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque a la solución de decapado se le añaden antes, durante y/o después de la concentración lodos procedentes del procedimiento de decapado.

7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque a la solución de decapado se le añaden antes y/o durante la concentración aguas de lavado procedentes del procedimiento de decapado.

30

35

40

45

50

55

60

65

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

