

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B01D 53/56 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610039814.1

[43] 公开日 2006年11月22日

[11] 公开号 CN 1864812A

[22] 申请日 2006.4.24

[21] 申请号 200610039814.1

[71] 申请人 南京大学

地址 210093 江苏省南京市汉口路22号南京
大学科技处

[72] 发明人 耿 皎 张志炳 孟为民 彭 瑾

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 黄嘉栋

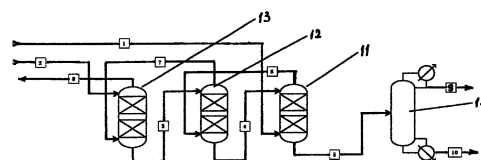
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

一种工业过程氮氧化物(NO_x)废气治理及资源化的方法

[57] 摘要

一种工业过程氮氧化物(NO_x)废气治理及资源化方法,它是将含 NO_x 的废气与空气按比例混合后,从首塔的塔底进入进行多级串联吸收,净化后的气体从尾塔顶部排放,吸收及反应后产生的低浓度的硝酸由首塔的塔底排出,并进入减压增浓工段,减压增浓工段采用增浓塔进行漂白、脱水,低浓度硝酸从增浓塔的塔顶进入,浓度为45-65%的高浓度硝酸从增浓塔塔底排出,增浓塔塔顶真空系统抽出的含 NO_x 气体增压后重新进入吸收工段,增浓塔蒸出的水或稀酸作为吸收剂,从吸收工段的尾塔顶端加入,与进塔气体逆流接触并传质。本发明具有以下优点:废气治理效果好,尾气中 NO_x 排放浓度 $<50\text{ppm}$,;尾气中 NO_x 全部被回收并被再生资源化,生成质量浓度为55%以上的浓硝酸,可循环使用。



1. 一种工业过程氮氧化物废气治理及资源化方法,其特征是:它由加压吸收工段和减压增浓工段组成,加压吸收工段采用单塔或多塔串联吸收:将含 NO_x 的废气与空气按比例混合后,以 2.5~5atm 的绝对压力从首塔的塔底进入进行多级串联吸收,吸收过程在 5~30℃ 进行,净化后的气体从尾塔顶部排放,吸收及反应后产生的低浓度的硝酸由首塔的塔底排出,并进入减压增浓工段;减压增浓工段采用增浓塔进行漂白、脱水,低浓度硝酸从增浓塔的塔顶或塔的中部进入,浓度为 45-65% 的高浓度硝酸从增浓塔塔底排出,增浓塔顶部的压力为 50-100mmHg,温度控制在 40~55℃,增浓塔底部压力不高于 150mmHg,温度控制在不高于 80℃,增浓塔塔顶真空系统抽出的含 NO_x 气体增压后重新进入吸收工段,增浓塔蒸出的水或稀酸作为吸收剂,从吸收工段的尾塔顶端加入,与进塔气体逆流接触并传质。

2. 根据权利要求 1 所述的废气治理及资源化方法,其特征是:含 NO_x 的废气与空气混合的比例确定方法如下:1 体积 NO 消耗 0.75 体积 O_2 ;1 体积 NO_2 消耗 0.25 体积 O_2 ;1 体积空气含 0.2 体积的 O_2 ,根据废气中 NO 、 NO_2 的含量、比例和流量计算出理论空气的流量 V_T ,实际混合的空气流量 V_A 与 V_T 的比例为 1.5:1~2:1。

3. 根据权利要求 1 所述的废气治理及资源化方法,其特征是:吸收工段采用 3~7 级串联吸收,吸收操作压力绝压为 2.5~5atm:当操作压力 $\leq 3\text{atm}$ 时,采用 6~7 级吸收,采用双塔或 3 塔串联,每塔由 2~3 级组成;当 $3\text{atm} < \text{操作压力} < 4\text{atm}$ 时,采用 4~5 级吸收,采用双塔串联,每塔由 2~3 级组成;当操作压力 $\geq 4\text{atm}$ 时,采用 3~4 级吸收,采用单塔、或双塔串联,每塔由 2~3 级组成。

4. 根据权利要求 3 所述的废气治理及资源化方法,其特征是:每级吸收具体装置包括填料及其固定装置、填料上方的液体分布器和填料下方的集液箱,塔最下方的吸收级可以不设集液箱,填料高度为 3~6m,采用各种耐酸材质的散堆或规整填料。

5. 根据权利要求 3 所述的废气治理及资源化方法,其特征是:各吸收级配有外部循环换热结构,保证吸收工段的操作温度在 5~30℃ 之间,填料层流出的液体经集液箱收集后,由循环泵打进外部的换热器,经换热后进入该级顶部的液体分布器进行强制循环,各级液体循环量相等或依次逐渐减小,喷淋密度在 30~100 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ 之间。

6. 根据权利要求 1 所述的废气治理及资源化方法,其特征是:吸收工段尾塔底部得

到的硝酸进入减压增浓塔进行脱色浓缩，根据最终硝酸浓度的高低，采用一级或多级浓缩，所有增浓塔顶部压力为 50—100mmHg，温度控制在 40~55℃，增浓塔底部压力不高于 150mmHg，温度控制在不高于 80℃，浓缩后的硝酸浓度为 45~65%。

7. 根据权利要求 6 所述的废气治理及资源化方法，其特征是：各增浓塔理论板数为 5~12 块，回流比控制在 2~5，浓缩塔设有精馏段和提馏段，具体精馏段和提馏段理论板数之比为 2~4:1，传质元件采用单级或多级的散堆或规整填料层组成，每级填料高度为 2~6m；或采用不超过 20 层的塔板组成，填料、塔板和塔内件采用耐硝酸的金属和/或非金属材料制成。

8. 根据权利要求 1 所述的废气治理及资源化方法，其特征是：进增浓塔的硝酸溶液中溶解的亚硝气受热后从液相中逸出，并在上升过程中继续与水逐级反应，最终成为不溶于水的 NO，由塔顶真空系统抽出，将其增压后与含一定比例空气的废气混合，重新进入吸收段处理，塔顶蒸出的水或稀酸，冷凝后部分回流，采出部分回吸收工段进入尾塔顶部作为吸收液。

一种工业过程氮氧化物（NO_x）废气治理及资源化的方法

技术领域

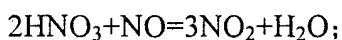
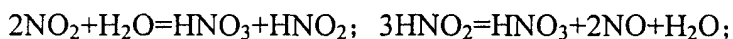
本发明专利属于 NO_x 废气环保排放、再生资源化和循环经济技术领域。

背景技术

硝酸在工业过程中常被用作生产甲醇催化剂、有机酸以及众多精细化学品的氧化剂。硝酸被还原后通常会生成氮氧化物（主要是 NO 和 NO₂，统称 NO_x），排放在空气里会形成黄色或褐色的烟雾，俗称“黄龙”，是目前造成大气污染的重要污染源之一。NO_x 废气不但造成酸雨、酸雾，还能破坏臭氧层，给自然环境和人类生产、生活带来严重危害。因此，NO_x 的吸收与资源化是环境治理和各种硝酸工业生产中的重要组成部分，这既是实现我国经济可持续发展的需要、也是为了人类自身健康的需要。近年来随着石化行业的迅猛发展，硝酸的使用范围和用量显著增长，产生含 NO_x 废气的源头增多、规模加大，环保问题十分迫切。目前，我国很多省市都已出台要求将含氮氧化物的尾气达标排放作为硝酸工业投产运行首要条件的产业政策。

当前对含 NO_x 废气的处理方法主要有干法和湿法两大类，干法由于不能有效回收氮氧化物资源，多用于汽车尾气处理，而很少用于硝酸工业尾气治理。湿法一般是用水、或稀酸、碱溶液吸收 NO_x。用碱液吸收的优点是吸收速率快，尾气排放容易达标，可在常压下进行，因此投资省、操作费用较低。但是生成的盐类产品价值低，同时增加的碱液系统通常带有腐蚀性，其存放、输送成本高，操作不慎容易造成二次污染。

用水或稀酸来吸收氮氧化物的过程的反应式有：



美国德林卡德公司曾提出一种用于硝酸制造、再循环或回收的专利（CN96199789.3）：先用硝酸将 NO_x 源中的 NO 氧化成 3 价的氮氧化物（如 N₂O₃），再通入氧气和水进行反应，生成硝酸。这表明 NO_x 向硝酸转化过程中还存在其它可逆和不可逆反应。由于部分反应是循环进行的（如 NO 被氧化成 NO₂，而 NO₂ 与水又反应生成 NO），实践证明采用水或稀硝酸常压单塔或多塔串联吸收的方法，尾气排放很难达到国家排放标准，有的甚至依然为“黄龙”。专利 CN02138494.0 曾提出一种以吸收塔为主

吸收设备，喷射泵为辅助吸收设备，常压下用稀硝酸单级循环吸收尾气中氮氧化物的方法。其实际效果有待考证。

从理论上分析，加压会有利于反应的正向进行，可以大幅提高反应速度。操作压力的选取非常关键：所选压力偏低会造成吸收流程长，投资大，操作要求高，尾气排放难达标；但压力太高除了对设备提出了更高的要求外，操作费用也会随着压力的提高而直线上升。因此确定一个优化的操作压力是首先需要解决的关键问题。

另一个易被忽视的关键点在于吸收过程温度和各段吸收液循环量的控制。NO_x吸收过程是强放热反应，如果在各吸收段不及时进行热量转移，其操作温度就会升高，将不利于 NO_x 的吸收，尾气排放容易超标。各吸收段的吸收液循环量也是重要的操作参数，喷淋量小，气体和吸收液的接触面积减小，吸收效果下降。随着废气中 NO_x 浓度和流量的下降，各吸收段反应规模和产生的热量逐渐减小，此时液体循环量和换热量均相应减小。

尾气排放浓度达标的同时，从吸收系统排出的吸收液硝酸浓度一般为 20~45%，随着硝酸浓度的升高，亚硝气在硝酸中溶解度迅速增大，液体易呈现黄绿色并散有棕色烟，品质差。国际专利 CN99126938.1 将吸收系统后的硝酸/亚硝气物流引入漂白区，并向物流中增补氧，以进一步氧化脱除吸收液中的亚硝气，提高硝酸的产量和浓度。漂白后的酸液可以再送至脱水增浓段进行浓缩。专利 CN02213457.3 提出一种硝酸增浓塔，主要是采用陶瓷规整填料和聚四氟的液体分布器。目前浓缩后的硝酸浓度可达 49%，此时产品是白色的高质量硝酸。而工业上通常采用 55% 以上的浓硝酸作为氧化剂，因此需将得到的酸液与 98% 的高浓度硝酸掺兑来得到大于 55% 的硝酸。98% 的高浓度硝酸价格高，将其掺兑至 55~60% 硝酸进行使用，非常不经济，此外，高浓度硝酸存放、运输要求高，掺兑过程更是强放热过程，易产生亚硝气，操作危险性也大。而硝酸浓缩的极限浓度可以达到 65%，如果能够改进增浓过程的工艺条件和分离性能，完全可能使浓缩后的硝酸浓度达到 55%，从而能够循环使用并避免了引入高浓度硝酸系统的麻烦。

发明内容

本发明提供一种工业过程氮氧化物（NO_x）废气治理及资源化方法，既保证含 NO_x 废气的环保排放，又能对废气中的 NO_x 全部进行回收资源化，产生 55~65% 的高浓度硝酸，供工业循环使用。同时整个流程中不产生废水废气等二次污染源。

本发明技术方案如下：

一种工业过程氮氧化物 (NO_x) 废气治理及资源化方法, 它由加压吸收工段和减压增浓工段组成, 加压吸收工段采用单塔或多塔串联吸收: 将含 NO_x 的废气与空气按比例混合后, 以 2.5~5atm (绝压) 从首塔的塔底进入进行多级串联吸收, 吸收过程在 5~30℃ 进行, 净化后的气体从尾塔顶部排放, 吸收及反应后产生的低浓度的硝酸由首塔的塔底排出, 并进入减压增浓工段; 减压增浓工段采用增浓塔进行漂白、脱水, 低浓度硝酸从增浓塔的塔顶进入, 浓度为 45-65% 的高浓度硝酸从增浓塔塔底排出, 增浓塔顶部的压力为 50-100mmHg, 温度控制在 40~55℃, 增浓塔底部压力不高于 150mmHg, 温度控制在不高于 80℃, 增浓塔塔顶真空系统抽出的含 NO_x 气体增压后重新进入吸收工段, 增浓塔蒸出的水或稀酸作为吸收剂, 从吸收工段的尾塔顶端加入, 与进塔气体逆流接触并传质。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法, 含 NO_x 的废气与空气混合的比例确定方法如下: 1 体积 NO 消耗 0.75 体积 O_2 ; 1 体积 NO_2 消耗 0.25 体积 O_2 ; 1 体积空气中含 0.2 体积的 O_2 。根据废气中 NO 、 NO_2 的含量、比例和流量, 计算出理论空气的流量 V_T , 实际混合的空气流量 V_A 与 V_T 的比例为 1.5~2:1。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法, 吸收工段采用 3~7 级串联吸收, 吸收操作压力为 2.5~5atm (绝压): 当操作压力 $\leq 3\text{atm}$ 时, 采用 6~7 级吸收, 采用双塔或 3 塔串联, 每塔由 2~3 级组成; 当 $3\text{atm} < \text{操作压力} < 4\text{atm}$ 时, 采用 4~5 级吸收, 采用双塔串联, 每塔由 2~3 级组成; 当操作压力 $\geq 4\text{atm}$ 时, 采用 3~4 级吸收, 采用单塔、或双塔串联, 每塔由 2~3 级组成。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法, 每级吸收具体装置包括填料及其固定装置、填料上方的液体分布器和填料下方的集液箱, 塔最下方的吸收级可以不设集液箱。填料高度为 3~6m, 可采用各种耐酸材质的散堆或规整填料。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法, 各吸收级配有外部循环换热结构, 保证吸收工段的操作温度在 5~30℃ 之间。填料层流出的液体经集液箱收集后, 由循环泵打进外部的换热器, 经换热后进入该级顶部的液体分布器进行强制循环。各级液体循环量相等或依次逐渐减小, 喷淋密度在 30~100 $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ 之间。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法, 吸收工段尾塔顶部排放尾气中 NO_x 排放浓度 $< 50\text{ppm}$, 速率 $< 0.25\text{kg/h}$; 吸收工段首塔底部得到质量浓度为 35~55% 的硝酸, 可根据需要通过控制尾塔顶端吸收液的流量灵活调整。当吸收工段得到的硝酸浓度高于 40%

时，会因为溶解亚硝气而带黄绿色，并随着浓度增加而颜色加深。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法，吸收工段尾塔底部得到的硝酸进入减压增浓塔进行脱色浓缩。根据最终硝酸浓度的高低，可采用一级或多级浓缩，所有浓缩塔顶部压力为 50—100mmHg，温度控制在 40~55℃，增浓塔底部压力不高于 150mmHg，温度控制在不高于 80℃，浓缩后的硝酸浓度为 45~65%，为无色或略显白色。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法，各增浓塔理论板数为 5~12 块，回流比控制在 2~5，增浓塔设有精馏段和提馏段，具体精馏段和提馏段理论板数之比为 2~4:1。传质元件可采用单级或多级的散堆或规整填料层组成，每级填料高度为 2~6m；也可采用不超过 20 层的塔板组成。填料、塔板和塔内件采用耐硝酸的金属和/或非金属材料制成。

上述的 NO_x 废气治理及资源化方法，进增浓塔的硝酸溶液中溶解的亚硝气受热后从液相中逸出，并上升过程中继续与水逐级反应，最终成为不溶于水的 NO ，由塔顶真空系统抽出并增压后与含一定比例空气的废气混合，重新进入吸收段处理。塔顶蒸出的水或稀酸（硝酸质量浓度范围 0~0.5%），冷凝后部分回流，采出部分回吸收工段进入尾塔顶部作为吸收液。

本发明专利具有以下优点：

- 1、 废气治理效果好，尾气中 NO_x 排放浓度<50ppm，速率<0.25kg/h，远低于目前国内外的排放标准；
- 2、 尾气中 NO_x 全部被回收并被再生资源化，生成质量浓度 55%以上、可直接做氧化剂的浓硝酸，循环使用；
- 3、 将漂白和增浓单元合而为一，工艺简洁，节约空间和投资；
- 4、 治理过程中不产生二次废酸、废水，绿色环保；
- 5、 本发明产出/投资比高，特别适用于流量大、 NO_x 浓度高、环保排放要求高的废气治理过程。符合目前国家环保、循环经济的发展趋势。

说明书附图

图 1 为实施例 3 本发明的方法的流程图，其中：1 为含 NO_x 的混合气；2 为水或稀硝酸吸收液；3 和 4 为塔间液相流股；5 为吸收系统排出的酸液；6 和 7 为塔间气相流股；8 为合格的排放气；9 为增浓塔脱出的水或稀硝酸；10 为浓度约 60%的硝酸；11 为第一级吸收塔；12 为第二级吸收塔；13 为第三级吸收塔；14 为增浓塔。

具体实施方式

实施例 1: 采用 56% 的硝酸做氧化剂生产有机酸产品, 产生 NO_x 废气, 流量 $4.6\text{m}^3/\text{h}$, NO_x 的体积浓度为 75%, 其中 NO 与 NO_2 约为 2:1。将废气与空气按体积比例 1: 4 混合后进入吸收工段, 吸收工段操作压力为 2.6atm, 采用 6 级吸收, 三塔串联, 每塔 2 级, 如图 1 所示。每级配有液体分布器、不锈钢填料 3m、液体收集箱及其它附件。6 级液体循环量均为 $5\text{m}^3/\text{h}$ 。吸收塔塔径均为 0.4m。放空尾气中 NO_x 排放浓度 22ppm, 速率 $0.12\text{kg}/\text{h}$ 。从吸收工段流出质量浓度为 48% 的硝酸 (呈黄绿色), 进入增浓塔, 塔径 0.6m, 12 层筛板塔, 9 块板 (从上向下数) 上方进料。操作压力为 100mmHg, 塔顶温度 55°C , 塔釜温度 78°C , 回流比为 3, 所有内件采用耐酸不锈钢材料制作。塔釜采出质量浓度为 56% 的浓硝酸 (无色), 直接作为有机酸的氧化剂使用。塔顶真空系统抽出的气体增压后回吸收工段循环吸收, 塔顶蒸出质量浓度 0.5% 的稀硝酸, 作为吸收剂从吸收段最末循环级进入。

实施例 2: 采用 62% 的浓硝酸做氧化剂生产甲醇催化剂, 产生 NO 和 NO_2 气体, 比例约 1: 1, 流量 $10.2\text{m}^3/\text{h}$ 。将废气与空气按体积比例 1: 3.5 混合后进入吸收工段, 吸收工段操作压力为 4atm, 采用 4 级吸收, 双塔串联, 每塔 2 级。每级配有液体分布器、不锈钢填料 4m、液体收集箱及其它附件, 4 级液体循环量分别为 80、80、55、 $55\text{m}^3/\text{h}$ 。吸收塔塔径依次分别为 0.6m 和 0.4m。放空尾气中 NO_x 排放浓度 45ppm, 速率 $0.2\text{kg}/\text{h}$ 。从吸收工段流出质量浓度为 45% 的硝酸 (呈黄绿色, 溶解部分 NO_x), 进入增浓工段, 增浓工段采用双塔 (级) 串联, 增浓塔塔径均为 0.8m, 耐酸不锈钢填料单层 3m, 操作压力 100mmHg, 第一级增浓塔塔釜进料, 回流比为 2, 塔顶温度 55°C , 塔釜温度 75°C 。第一级增浓塔塔顶抽出的气体增压后回吸收工段循环吸收, 吸收塔尾塔塔顶采出 0.5% 的稀硝酸从吸收工段的最末循环级进入, 塔釜采出 52% 的硝酸进入第二级增浓塔。第二级增浓塔操作压力为 50mmHg, 精馏段 4m, 提馏段 2m, 回流比为 3, 增浓塔塔顶温度 42°C , 增浓塔塔釜温度 79°C , 塔釜采出质量浓度为 62% 的浓硝酸 (无色), 直接作为氧化剂使用。增浓塔塔顶蒸出为纯水 (硝酸 $<10\text{ppm}$), 可作为吸收剂从吸收工段最末循环级进入, 也可做其它用途。

实施例 3: 采用 98% 的浓硝酸做氧化剂生产硝酸银, 产生 NO_2 气体, 流量 $32.50\text{m}^3/\text{h}$ 。

将废气与空气按体积比例 1: 2.5 混合后进入吸收段，吸收段操作压力为 5atm，吸收剂为清水。采用单塔 3 级吸收，塔径 0.8m。每级配有液体分布器、不锈钢填料 5m、液体收集箱及其它附件，3 级液体循环量均为 150m³/h。放空尾气中 NO_x 排放浓度 32ppm，速率 0.18kg/h。从吸收段流出质量浓度为 38% 的硝酸（无色），进入该厂生产 98% 的浓硝酸流程处理。

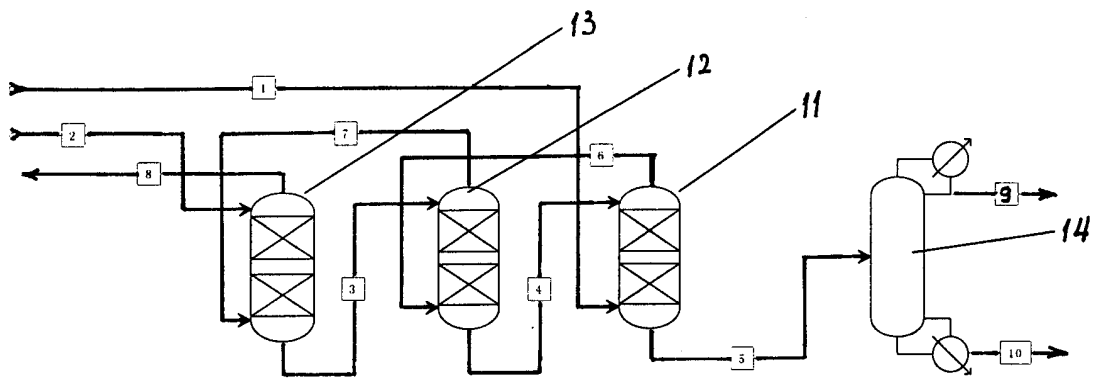


图 1