

## **DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)**

International application number:	<b>PCT/CN2019/106444</b>
International filing date:	<b>18 September 2019 (18.09.2019)</b>
Document type:	<b>Certified copy of priority document</b>
Document details:	Country/Office: <b>CN</b>
	Number: <b>201811456886.5</b>
	Filing date: <b>30 November 2018 (30.11.2018)</b>
Date of receipt at the International Bureau:	<b>07 January 2020 (07.01.2020)</b>

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申 请 号： 201811456886.5

申 请 类 型： 发明专利

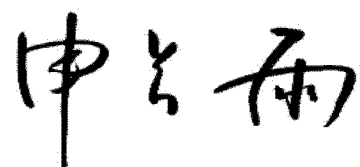
发 明 创 造 名 称： 一种不锈钢混酸废液再生酸设备

申 请 日： 2018.11.30

申 请 人： 中冶南方工程技术有限公司

发明人或设计人： 赵金标、王军、丁煜、高俊峰、吴宗应

局长  
申长雨



2019年12月20日



## 权利要求书

1. 一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：包括反应炉、吸收塔以及用于对混酸废液进行氢氟酸和硝酸盐置换反应以及预浓缩处理的预浓缩置换装置；所述预浓缩置换装置的混酸废液进口与混酸废液进管连通，所述预浓缩置换装置的浓缩液出口与所述反应炉的浓缩液进口连通，所述反应炉的烟气出口与所述预浓缩置换装置的烟气入口连通，所述预浓缩置换装置的烟气出口与所述吸收塔的烟气入口连通；所述吸收塔的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔的底部与再生酸出管连通。
2. 如权利要求 1 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述预浓缩置换装置包括硝酸置换塔和预浓缩器，所述预浓缩器的烟气入口与所述反应炉的烟气出口连通，所述预浓缩器的浓缩液出口与所述反应炉的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔的烟气出口与所述吸收塔的烟气入口连通。
3. 如权利要求 2 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述预浓缩器的底部通过预浓缩器循环泵与所述预浓缩器顶部的喷淋液管连通，且所述喷淋液管的喷淋端位于所述预浓缩器的烟气入口的下方。
4. 如权利要求 2 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述硝酸置换塔和所述预浓缩器为分体式结构，所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通；所述硝酸置换塔的混酸废液出口与所述预浓缩器的混酸废液进口连通，所述预浓缩器的烟气出口与所述硝酸置换塔的烟气入口连通。
5. 如权利要求 2 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述硝酸置换塔和所述预浓缩器为一体式结构，所述硝酸置换塔位于所述预浓缩器的上方。
6. 如权利要求 5 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述混酸废液进管与所述预浓缩器的混酸废液进口连通，所述预浓缩器的混酸废液出口与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。
7. 如权利要求 5 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。
8. 如权利要求 7 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述预浓缩器的混酸废液出口与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。
9. 如权利要求 1 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述反应炉的底部与氧化物输送装置连接。
10. 如权利要求 1 所述的一种不锈钢混酸废液再生酸设备，其特征在于：所述吸收塔的烟气出口依次连接有文丘里除尘器、喷淋冷却塔、氧化塔和脱硝反应器。





## 说明书

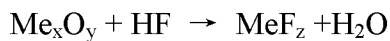
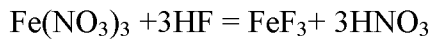
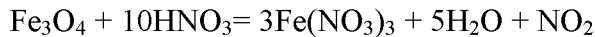
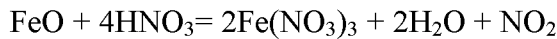
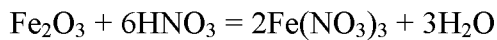
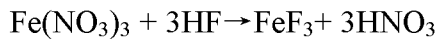
## 一种不锈钢混酸废液再生酸设备

## 技术领域

**[0001]** 本发明属于混酸废液再生技术领域，具体涉及一种不锈钢混酸废液再生酸设备。

## 背景技术

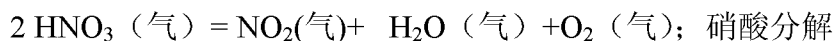
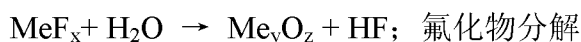
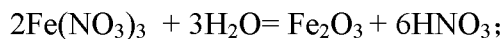
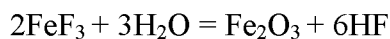
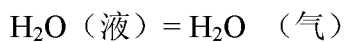
**[0002]** 钢铁、机械加工行业一般采用硝酸和氢氟酸的混合液对不锈钢进行“化学酸洗”，以去除其氧化铁皮和贫铬层，一般基体金属、贫铬层及金属氧化物溶解时发生下列反应：



.....

(Me 指除铁外的其他金属元素)

酸洗之后的混酸废液含有大量金属硝酸盐、金属氟化盐以及未完全反应的硝酸、氢氟酸。目前常采用喷雾焙烧法（或流化床法）对不锈钢废混酸废液进行再生，其再生工艺是通过向反应炉提供燃气和助燃空气，通过燃烧向反应炉提供燃烧热源，浓缩后的混酸废液喷入反应炉中，在高温的炉内发生下列分解反应：



.....



## 说明书

(Me 指除铁外的其他金属元素)

反应炉气体由水蒸气、HF、NO<sub>x</sub> 气体及燃烧废气组成，从反应炉顶部离开进入到预浓缩器，混酸废液由预浓缩器的底部打出后从顶部喷入，形成回路。在预浓缩器中，高温反应炉气体与预浓缩器循环喷淋液直接接触进行热交换，混酸废液液中的部分 HNO<sub>3</sub> (硝酸) 在与高温烟气热交换中被蒸发到烟气中，部分酸液的蒸发使得循环酸液得以浓缩。含有硝酸气体的烟气经过分离粉尘后进入吸收塔中被水吸收形成再生酸。

**[0003]** 采用这一工艺，由于混酸废液直接进入预浓缩器浓缩，部分游离硝酸在预浓缩器中蒸发，喷入反应炉中的废液主要为金属硝酸盐及氟化盐。硝酸盐在反应炉焙烧过程中分解为 NO<sub>x</sub>，含有 NO<sub>x</sub> 的烟气经过冷却降温，再通过氧化塔氧化回收部分 HNO<sub>3</sub>，将 NO<sub>x</sub> 转化为硝酸需要较低的温度，且转化效率低，硝酸的回收率低。而未回收的 NO<sub>x</sub>，需要对烟气进行加热，在脱硝反应器中转化为 N<sub>2</sub>，不但需要消耗大量冷却水和燃气，还需消耗大量的脱硝剂 (氨水或尿素)，增加运行成本。

### 发明内容

**[0004]** 为了克服上述现有技术存在的不足，本发明的目的是提供一种不锈钢混酸废液再生酸设备，能够有效提高硝酸的回收率，同时降低脱硝剂氨水或尿素消耗。

**[0005]** 为实现上述目的，本发明的技术方案为一种不锈钢混酸废液再生酸设备，包括反应炉、吸收塔以及用于对混酸废液进行氢氟酸和硝酸盐置换反应以及预浓缩处理的预浓缩置换装置；所述预浓缩置换装置的混酸废液进口与混酸废液进管连通，所述预浓缩置换装置的浓缩液出口与所述反应炉的浓缩液进口连通，所述反应炉的烟气出口与所述预浓缩置换装置的烟气入口连通，所述预浓缩置换装置的烟气出口与所述吸收塔的烟气入口连通；所述吸收塔的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔的底部与再生酸出管连通。

**[0006]** 进一步地，所述预浓缩置换装置包括硝酸置换塔和预浓缩器，所述预浓缩器的烟气入口与所述反应炉的烟气出口连通，所述预浓缩器的浓缩液出口与所述反应炉的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔的烟气出口与所述吸收塔的烟气入口连通。

**[0007]** 进一步地，所述预浓缩器的底部通过预浓缩器循环泵与所述预浓缩器顶部的喷淋液管连通，且所述喷淋液管的喷淋端位于所述预浓缩器的烟气入口的下方。

**[0008]** 作为一种实施方式，所述硝酸置换塔和所述预浓缩器为分体式结构，所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通；所述硝酸置换塔的混酸废液出口与所述预浓缩器的混酸废液进口连通，所述预浓缩器的烟气出口与所述硝酸置换塔的烟气入口连通。

**[0009]** 作为一种实施方式，所述硝酸置换塔和所述预浓缩器为一体式结构，所述硝酸置换



## 说明书

塔位于所述预浓缩器的上方。

**[0010]** 进一步地，所述混酸废液进管与所述预浓缩器的混酸废液进口连通，所述预浓缩器的混酸废液出口与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。

**[0011]** 进一步地，所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。

**[0012]** 更进一步地，所述预浓缩器的混酸废液出口与所述硝酸置换塔顶部的混酸废液进口连通。

**[0013]** 进一步地，所述反应炉的底部与氧化物输送装置连接。

**[0014]** 进一步地，所述吸收塔的烟气出口依次连接有文丘里除尘器、喷淋冷却塔、氧化塔和脱硝反应器。

**[0015]** 与现有技术相比，本发明的有益效果：

(1) 本发明提供的不锈钢混酸废液再生酸设备在预浓缩置换装置中进行预浓缩处理以及硝酸置换反应，在预浓缩置换装置中释放出更多的  $\text{HNO}_3$ ，提高了硝酸的回收率；

(2) 本发明提供的不锈钢混酸废液再生酸设备通过增加的硝酸置换塔实现氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应生成硝酸和氟化盐，避免金属硝酸盐在焙烧炉内分解为  $\text{NO}_x$ ，增加脱硝装置的负荷以及增加脱硝剂以及能源消耗，降低了运行费用。

### 附图说明

**[0016]** 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

**[0017]** 图1为本发明实施例四提供的不锈钢混酸废液再生酸设备的示意图；

图2为本发明实施例五提供的不锈钢混酸废液再生酸设备的示意图；

图3为本发明实施例六提供的不锈钢混酸废液再生酸设备的示意图；

图4为本发明实施例七提供的不锈钢混酸废液再生酸设备的示意图；

图中：1、反应炉，2、氧化物输送装置，3、预浓缩器，4、第一预浓缩器循环泵，5、第二预浓缩器循环泵，6、混酸废液流量调节阀，7、吸收塔，8、文丘里除尘器，9、文丘里除尘器循环泵，10、喷淋冷却塔，11、喷淋冷却塔换热器，12、喷淋冷却塔循环泵，13、废气风机，14、氧化塔，15、氧化塔换热器，16、氧化塔循环泵，17、脱硝反应器，18、烟囱，19、硝酸置换塔，20、硝酸置换塔流量调节阀。

### 具体实施方式



## 说明书

**[0018]** 下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本发明保护的范围。

### **[0019]** 实施例一

如图 1-图 4 所示，本发明实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸工艺，混酸废液进入预浓缩置换装置中进行预浓缩处理以及硝酸置换反应；高温烟气中的 HF 气体被水吸收形成氢氟酸，氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应，生成硝酸和氟化盐；混酸废液与反应炉 1 中高温分解产生的高温烟气直接接触进行热交换，混酸废液中的氢氟酸和硝酸被蒸发到高温烟气中，并得到混酸废液的浓缩液，同时高温烟气中的固体颗粒被洗涤分离；混酸废液的浓缩液再进入反应炉 1 中进行高温分解；分离粉尘后的高温烟气进入到吸收塔 7，经喷水淋洗，高温烟气中的 HF 气体、HNO<sub>3</sub> 气体被水吸收形成再生酸。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸工艺在预浓缩置换装置中释放出更多的 HNO<sub>3</sub>，提高了硝酸的回收率；而不是使金属硝酸盐在焙烧炉内分解为 NO<sub>x</sub>，再通过后续的冷却降温，通过氧化塔 14 氧化回收部分 HNO<sub>3</sub>，从而减少了系统中 NO<sub>x</sub> 的产生，继而减少了脱硝装置的负荷，减少了脱硝剂的消耗以及能源消耗，降低了运行费用。

**[0020]** 从反应炉 1 顶部离开的高温烟气进入到预浓缩置换装置，混酸废液通过混酸废液流量调节阀 6 进入器预浓缩置换装置中，预浓缩置换装置中的混酸废液由预浓缩器循环泵 4 打出经预浓缩器 3 顶部喷入，形成回路。在预浓缩置换装置中，HF 气体被水吸收形成氢氟酸，氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应，生成硝酸和氟化盐；高温反应炉 1 气体与喷入预浓缩置换装置的混酸废液直接接触进行热交换，由于部分硝酸和氢氟酸的蒸发使得循环酸液得以浓缩；同时利用混酸废液洗涤气体中残留的氧化物固体颗粒，生成 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，而混酸废液液中的部分硝酸在与高温烟气热交换中被蒸发到烟气中。

**[0021]** 在预浓缩置换装置中，发生如下反应：

HF（气）→HF（水溶液）；氢氟酸吸收

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>+3HF→FeF<sub>3</sub>+3HNO<sub>3</sub>；硝酸置换

HNO<sub>3</sub>（水溶液）→ HNO<sub>3</sub>（气）；硝酸蒸发

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6HNO<sub>3</sub> → 2Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O；（烟气中的金属氧化物被溶解）

Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub> + HNO<sub>3</sub> → Me(NO<sub>3</sub>)<sub>z</sub> + H<sub>2</sub>O

冷却和分离粉尘后的气体进入到吸收塔 7，经喷水淋洗，气体从吸收塔 7 底部送入，在逆流



## 说明书

过程中，烟气中 HF 气体、HNO<sub>3</sub> 气体被水吸收形成再生酸。

**[0022]** HNO<sub>3</sub> (气) → HNO<sub>3</sub> (水溶液)；硝酸部分吸收

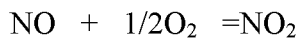
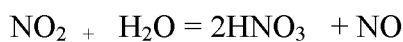
HF (气) → HF (水溶液)；氢氟酸吸收

进一步地，所述反应炉 1 中高温分解产生的高温烟气中含有水蒸气、HF 气体、HNO<sub>3</sub> 气体、NO<sub>x</sub> 气体。如图 2-图 4 所示，通过向反应炉 1 提供燃气和助燃空气，通过燃烧向反应炉 1 提供燃烧热源，浓缩后的混酸废液通过反应炉供料泵 5 喷入反应炉 1 中，在高温的炉内发生分解反应。反应炉中产生的高温烟气的温度为 200~300℃，高温烟气进入预浓缩置换装置与混酸废液进行热交换，使混酸废液中的硝酸蒸发到烟气中。

**[0023]** 进一步地，高温分解产生的主要成分为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的金属氧化物固体粉末，通过与反应炉 1 底部连接的氧化物输送装置 2 送入氧化物仓储存。

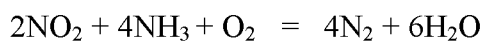
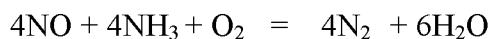
**[0024]** 进一步地，从吸收塔 7 出来的烟气进入文丘里除尘器 8 进行喷淋洗涤净化，再进入喷淋冷却塔 10 进行进行喷淋冷却降温，降温后的烟气后进入氧化塔 14 中进行氧化处理，再进入脱硝反应器 17 进行脱硝处理，达标后排入大气。

**[0025]** 从吸收塔 7 出来的烟气含有燃烧尾气和被微量酸、NO<sub>x</sub> 污染的水蒸汽尾气经过文丘里除尘器 8，通过文丘里除尘器循环泵 9 打出的循环喷淋液进行洗涤净化，降低其中的金属氧化物粉尘及酸含量；随后烟气进入喷淋冷却塔 10，通过喷淋冷却塔循环泵 12 打出的循环喷淋液进行喷淋冷却降温，循环喷淋液的热量由喷淋冷却塔换热器 11 经过和外置冷却水间接换热而带出；经过降温后的尾气通过废气风机 13 抽入氧化塔 14 中进行氧化，在氧化塔 14 中发生如下反应生成部分硝酸：



生成的硝酸由氧化塔循环泵 16 打出的循环喷淋液进行喷淋吸收，多余的反应热和吸收热由氧化塔换热器 15 经过和外置冷却水间接换热而带出；

然后氧化反应后的烟气进入脱硝反应器 17，经喷入脱硝剂（氨水或尿素），进行脱硝处理，化学反应如下：



经过脱硝处理达标的尾气经烟囱 18 排入大气。

**[0026]** 实施例二

如图 2 和图 4 所示，本发明实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸工艺，混酸废液以喷淋的







## 说明书

方式进入预浓缩置换装置的硝酸置换塔 19，使高温烟气中 HF 气体被水吸收形成氢氟酸，氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应，生成的硝酸和氟化盐进入混酸废液，然后混酸废液以喷淋的方式进入预浓缩置换装置的预浓缩器 3 并与反应炉 1 中产生的高温烟气直接接触进行热交换，混酸废液中的硝酸被蒸发到高温烟气中，并得到混酸废液的浓缩液，同时高温烟气中的固体颗粒被洗涤分离；混酸废液的浓缩液再进入反应炉 1 中进行高温分解；分离粉尘后的高温烟气进入到吸收塔 7，经喷水淋洗，高温烟气中的 HF 气体、 $\text{HNO}_3$  气体被水吸收形成再生酸。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸工艺在预浓缩器 3 在预浓缩器 3 于吸收塔 7 之间增加硝酸置换塔 19，用于预吸收部分反应炉 1 再生的 HF 气体，同时利用预吸收的氢氟酸对混酸废液中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行置换，释放出  $\text{HNO}_3$ ，进一步提高进入吸收塔 7 前烟气中  $\text{HNO}_3$  气体的浓度，在吸收塔 7 中进一步形成含较高浓度硝酸的再生酸，避免过多的硝酸盐进入反应炉 1 内焙烧产生  $\text{NO}_x$  影响硝酸回收率，进一步降低后续喷淋冷却塔 10 和氧化塔 14 的  $\text{NO}_x$  浓度，降低氧化塔 14 的工作负荷，进一步降低冷却循环水的耗量，降低进入到脱硝反应器 17 中未回收的  $\text{NO}_x$  浓度，进一步降低脱硝剂（氨水或尿素）消耗量和加热介质所需的燃气消耗量，进而降低了运行成本。

**[0027]** 本实施例中混酸废液通过混酸废液流量调节阀 6 输入硝酸置换塔 19，从顶部喷入，用于预吸收部分 HF 气体和置换出  $\text{HNO}_3$ ，硝酸置换塔 19 可以是中空塔或带有填料的吸收塔 7。喷入硝酸置换塔 19 的流量可根据混酸废液的情况做适度调节，以保证氢氟酸和硝酸盐置换反应的顺利进行。同时反应炉 1 产生的高温烟气从反应炉 1 顶部离开进入到预浓缩器 3，混酸废液通过混酸废液流量调节阀 6 直接进入预浓缩器 3，并由预浓缩器循环泵 4 打出经预浓缩器 3 顶部喷入，形成回路。高温反应炉 1 气体与预浓缩器 3 循环喷淋液直接接触进行热交换，由于部分酸液的蒸发使得循环酸液得以浓缩；同时利用循环酸液洗涤气体中残留的氧化物固体颗粒，生成  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；混酸废液液中的部分硝酸在与高温烟气热交换中被蒸发到烟气中。

**[0028]** 新增的硝酸置换塔 19 可以独立于预浓缩器 3 设置，通过烟气管道连接；也可以和预浓缩器 3 合并设置，放置在预浓缩器 3 上方。本实施例中在硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3 中发生反应于实施例一中预浓缩置换装置中发生反应一样，原理一样。

**[0029]** 作为一种实现方式，如图 4 所示，生成的硝酸和氟化盐进入混酸废液后，混酸废液由预浓缩器循环泵 4 出口管路接出的一根支管到硝酸置换塔 19，该支管上设有硝酸置换塔流量调节阀 20，混酸废液以喷淋的方式进入硝酸置换塔 19，进行置换反应。喷入硝酸置换塔 19 的流量可通过混酸废液流量调节阀 6 和硝酸置换塔流量调节阀 20 根据混酸废液的情况





## 说明书

共同调节，以保证氢氟酸和硝酸盐置换反应的顺利进行。

**[0030]** 进一步地，为保证预吸收、置换及蒸发的顺利进行，所述硝酸置换塔 19 的进口烟气温度为 85℃~95℃，出口烟气温度为 65~85℃。

**[0031]** 本实施例中经过吸收塔 7 出来的烟气的处理方法以及原理均与实施例一中相同。

**[0032]** 实施例三

如图 3 所示，混酸废液以喷淋的方式进入预浓缩置换装置的预浓缩器 3 并与反应炉 1 中产生的高温烟气直接接触进行热交换，混酸废液中的硝酸被蒸发到高温烟气中，并得到混酸废液的浓缩液，同时高温烟气中的固体颗粒被洗涤分离；混酸废液的浓缩液再进入反应炉 1 中进行高温分解；然后高温烟气进入预浓缩置换装置的硝酸置换塔 19，被喷淋的混酸废液洗涤，高温烟气中 HF 气体被水吸收形成氢氟酸，氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应，生成的硝酸和氟化盐进入混酸废液，然后回到预浓缩器 3 中进行预浓缩处理。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸工艺在预浓缩器 3 于吸收塔 7 之间增加硝酸置换塔 19，用于预吸收部分反应炉 1 再生的 HF 气体，同时利用预吸收的氢氟酸对混酸废液中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行置换，释放出  $\text{HNO}_3$ ，避免过多的硝酸盐进入反应炉 1 内焙烧产生  $\text{NO}_x$ ，影响硝酸回收率。

**[0033]** 本实施例中反应炉 1 产生的高温烟气从反应炉 1 顶部离开进入到预浓缩器 3，混酸废液通过混酸废液流量调节阀 6 直接进入预浓缩器 3，并由预浓缩器循环泵 4 打出经预浓缩器 3 顶部喷入，形成回路。高温反应炉 1 气体与预浓缩器 3 循环喷淋液直接接触进行热交换，由于部分酸液的蒸发使得循环酸液得以浓缩；同时利用循环酸液洗涤气体中残留的氧化物固体颗粒，生成  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ；混酸废液液中的部分  $\text{HNO}_3$ （硝酸）在与高温烟气热交换中被蒸发到烟气中。同时预浓缩器 3 中的混酸废液由预浓缩器 3 底部的预浓缩器循环泵 4 出口管路接出一根支管到硝酸置换塔 19，该支管上设有硝酸置换塔流量调节阀 20，混酸废液从顶部喷入，用于预吸收部分 HF 气体和置换出硝酸，硝酸置换塔 19 可以是中空塔或带有填料的吸收塔 7。

**[0034]** 新增的硝酸置换塔 19 可以独立于预浓缩器 3 设置，通过烟气管道连接；也可以和预浓缩器 3 合并设置，放置在预浓缩器 3 上方。本实施例中在硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3 中发生反应于实施例一中预浓缩置换装置中发生反应一样，原理一样。

**[0035]** 进一步地，为保证预吸收、置换及蒸发的顺利进行，所述硝酸置换塔 19 的进口烟气温度为 85℃~95℃，出口烟气温度为 65~85℃。喷入硝酸置换塔 19 的流量可通过硝酸置换塔流量调节阀 20 根据混酸废液的情况做适度调节，以保证氢氟酸和硝酸盐置换反应的顺利进





## 说明书

行。

**[0036]** 本实施例中经过吸收塔 7 出来的烟气的处理方法以及原理均与实施例一中相同。

### **[0037]** 实施例四

如图 2-图 4 所示，本实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸设备，包括反应炉 1、吸收塔 7 以及用于对混酸废液进行氢氟酸和硝酸盐置换反应以及预浓缩处理的预浓缩置换装置；所述预浓缩置换装置的混酸废液进口与混酸废液进管连通，所述预浓缩置换装置的浓缩液出口与所述反应炉 1 的浓缩液进口连通，所述反应炉 1 的烟气出口与所述预浓缩置换装置的烟气入口连通，所述预浓缩置换装置的烟气出口与所述吸收塔 7 的烟气入口连通；所述吸收塔 7 的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔 7 的底部与再生酸出管连通。本发明的提供的不锈钢混酸废液再生酸设备在预浓缩置换装置中进行预浓缩处理以及硝酸置换反应，在预浓缩置换装置中释放出更多的  $\text{HNO}_3$ ，提高了硝酸的回收率；同时氢氟酸与混酸废液中的金属硝酸盐发生置换反应生成硝酸和氟化盐，避免金属硝酸盐在焙烧炉内分解为  $\text{NO}_x$ ，增加脱硝装置的负荷以及增加脱硝剂以及能源消耗，降低了运行费用。

**[0038]** 进一步地，所述预浓缩置换装置包括硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3，所述预浓缩器 3 的烟气入口与所述反应炉 1 的烟气出口连通，所述预浓缩器 3 的浓缩液出口与所述反应炉 1 的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔 19 的烟气出口与所述吸收塔 7 的烟气入口连通。

**[0039]** 进一步地，所述预浓缩器 3 的底部通过预浓缩器循环泵 4 与所述预浓缩器 3 顶部的喷淋液管连通，且所述喷淋液管的喷淋端位于所述预浓缩器 3 的烟气入口的下方，使混酸废液充分与高温烟气直接接触进行热交换，混酸废液中的硝酸和氢氟酸更多的被蒸发到高温烟气中。

**[0040]** 进一步地，所述反应炉 1 的底部与氧化物输送装置 2 连接。高温分解产生的主要成分为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的金属氧化物，通过反应炉 1 底部的氧化物输送装置 2 送入氧化物仓储存。

**[0041]** 本实施例中混酸废液进管上设有混酸废液流量调节阀 6，通过混酸废液流量调节阀 6 调节喷入硝酸置换塔 19 的混酸废液流量，以保证氢氟酸和硝酸盐置换反应的顺利进行。

**[0042]** 进一步地，所述吸收塔 7 的烟气出口依次连接有文丘里除尘器 8、喷淋冷却塔 10、氧化塔 14 和脱硝反应器 17，对烟气脱硝至达标后排放。

**[0043]** 作为一种实现方式，所述吸收塔 7 的烟气出口与文丘里除尘器 8 的烟气进口连通，文丘里除尘器 8 底部的出液口通过文丘里除尘器循环泵 9 与所述文丘里除尘器 8 顶部的喷淋液管连通，且喷淋液管的喷淋端位于文丘里除尘器 8 的烟气进口的下方，所述文丘里除尘器 8 的烟气出口与的烟气进口连通。文丘里除尘器 8 内的循环液通过文丘里除尘器循环泵 9 以



## 说明书

喷淋的方式进入文丘里除尘器 8 的顶部，与文丘里除尘器 8 的烟气进口进来的烟气直接接触，进行喷淋除尘，除去烟气中的固体颗粒，经过除尘的烟气进入喷淋冷却塔 10。

**[0044]** 作为一种实现方式，喷淋冷却塔 10 的出液口通过喷淋冷却塔 10 循环管道与喷淋冷却塔 10 顶部的喷淋液管连通，且喷淋液管的喷淋端位于喷淋冷却塔 10 的烟气进口的下方，所述喷淋冷却塔 10 的烟气出口与氧化塔 14 的烟气进口连通。喷淋冷却塔 10 循环管道上设有喷淋冷却塔循环泵 12 和喷淋冷却塔换热器 11，喷淋冷却塔换热器 11 的冷却水采用上进下出。喷淋冷却塔 10 内的循环液通过文丘里除尘器循环泵 9 抽出后经过喷淋冷却塔换热器 11 的换热，再以喷淋的方式进入喷淋冷却塔 10 的顶部，与喷淋冷却塔 10 的烟气进口进来的烟气直接接触，进行喷淋冷却，经过冷却的烟气进入氧化塔 14。

**[0045]** 作为一种实现方式，氧化塔 14 的出液口通过氧化塔 14 循环管道与氧化塔 14 顶部的喷淋液管连通，且喷淋液管的喷淋端位于氧化塔 14 的烟气进口的上方，所述氧化塔 14 的烟气出口与脱硝反应器 17 的烟气进口连通。氧化塔 14 循环管道上设有氧化塔循环泵 16 和氧化塔换热器 15，氧化塔换热器 15 的冷却水采用上进下出。氧化塔 14 内的循环液通过文丘里除尘器循环泵 9 抽出后经过氧化塔换热器 15 的换热，再以喷淋的方式进入氧化塔 14 的顶部，与氧化塔 14 的烟气进口进来的烟气直接接触，进行喷淋冷却，经过冷却的烟气进入脱硝反应器 17 中脱硝。

**[0046]** 作为一种实现方式，脱硝反应器 17 的烟气出口与烟囱 18 连通，脱硝反应器 17 设有脱硝剂加入口；进入脱硝反应器 17 的烟气与脱硝剂（氨水或尿素）反应生成氮气和氨气，达标的烟气经烟囱 18 排入大气。

**[0047]** 本实施例的反应原理与实施例一相同。

### **[0048]** 实施例五

如图 2 所示，本实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸设备，包括反应炉 1、吸收塔 7 硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3，所述硝酸置换塔 19 和所述预浓缩器 3 为分体式结构，所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔 19 顶部的混酸废液进口连通；所述硝酸置换塔 19 的混酸废液出口与所述预浓缩器 3 的混酸废液进口连通，所述预浓缩器 3 的烟气出口与所述硝酸置换塔 19 的烟气入口连通；所述预浓缩器 3 的烟气入口与所述反应炉 1 的烟气出口连通，所述预浓缩器 3 的浓缩液出口与所述反应炉 1 的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔 19 的烟气出口与所述吸收塔 7 的烟气入口连通；所述吸收塔 7 的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔 7 的底部与再生酸出管连通。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸设备在预浓缩器 3 在预浓缩器 3 于吸收塔 7 之间增加硝酸置换塔 19，用于预吸收部分反应炉 1 再生的 HF 气体，同时利用预吸



## 说明书

收的氢氟酸对混酸废液中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行置换，释放出  $\text{HNO}_3$ ，进一步提高进入吸收塔 7 前烟气中  $\text{HNO}_3$  气体的浓度，在吸收塔 7 中进一步形成含较高浓度硝酸的再生酸，避免过多的硝酸盐进入反应炉 1 内焙烧产生  $\text{NO}_x$  影响硝酸回收率，还进一步降低了运行成本。

**[0049]** 本实施例的高温分解产生金属氧化物的输送、预浓缩以及从吸收塔 7 出来的烟气的后续处理均与实施例四相同。本实施例的反应原理与实施例二相同。

### **[0050]** 实施例六

如图 3 所示，本实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸设备，包括反应炉 1、吸收塔 7 硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3，所述硝酸置换塔 19 和所述预浓缩器 3 为一体式结构，所述硝酸置换塔 19 位于所述预浓缩器 3 的上方，所述混酸废液进管与所述预浓缩器 3 的混酸废液进口连通，所述预浓缩器 3 的混酸废液出口与所述硝酸置换塔 19 顶部的混酸废液进口连通，所述预浓缩器 3 的烟气入口与所述反应炉 1 的烟气出口连通，所述预浓缩器 3 的浓缩液出口与所述反应炉 1 的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔 19 的烟气出口与所述吸收塔 7 的烟气入口连通；所述吸收塔 7 的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔 7 的底部与再生酸出管连通。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸设备在预浓缩器 3 于吸收塔 7 之间增加硝酸置换塔 19，用于预吸收部分反应炉 1 再生的 HF 气体，同时利用预吸收的氢氟酸对混酸废液中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行置换，释放出  $\text{HNO}_3$ ，进一步提高进入吸收塔 7 前烟气中  $\text{HNO}_3$  气体的浓度；同时硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3 为一体式结构，整个设备的集成度高，节约占地面积。预浓缩器 3 中的烟气进入硝酸置换塔 19 中，硝酸置换塔 19 中的混酸废液进入预浓缩器 3 中。

**[0051]** 进一步地，所述预浓缩器 3 的混酸废液出口与所述硝酸置换塔 19 顶部的混酸废液进口连通的管道上设有硝酸置换塔流量调节阀 20。通过硝酸置换塔流量调节阀 20 和混酸废液流量调节阀 6 共同调节喷入硝酸置换塔 19 的混酸废液流量。

**[0052]** 本实施例的高温分解产生金属氧化物的输送、预浓缩以及从吸收塔 7 出来的烟气的后续处理均与实施例四相同。本实施例的反应原理与实施例三相同。

### **[0053]** 实施例七

如图 4 所示，本实施例提供一种不锈钢混酸废液再生酸设备，包括反应炉 1、吸收塔 7 硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3，所述硝酸置换塔 19 和所述预浓缩器 3 为一体式结构，所述硝酸置换塔 19 位于所述预浓缩器 3 的上方，所述混酸废液进管与所述硝酸置换塔 19 顶部的混酸废液进口连通，所述预浓缩器 3 的烟气入口与所述反应炉 1 的烟气出口连通，所述预浓缩器 3 的浓缩液出口与所述反应炉 1 的浓缩液进口连通，所述硝酸置换塔 19 的烟气出口与所述吸



## 说明书

收塔 7 的烟气入口连通；所述吸收塔 7 的顶部与喷淋水管连通，所述吸收塔 7 的底部与再生酸出管连通。本实施例提供的不锈钢混酸废液再生酸设备在预浓缩器 3 在预浓缩器 3 于吸收塔 7 之间增加硝酸置换塔 19，利用预吸收的氢氟酸对混酸废液中  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  进行置换释放出  $\text{HNO}_3$ ，提高硝酸的回收率；同时硝酸置换塔 19 和预浓缩器 3 为一体式结构，整个设备的集成度高，节约占地面积。预浓缩器 3 中的烟气进入硝酸置换塔 19 中，硝酸置换塔 19 中的混酸废液进入预浓缩器 3 中。

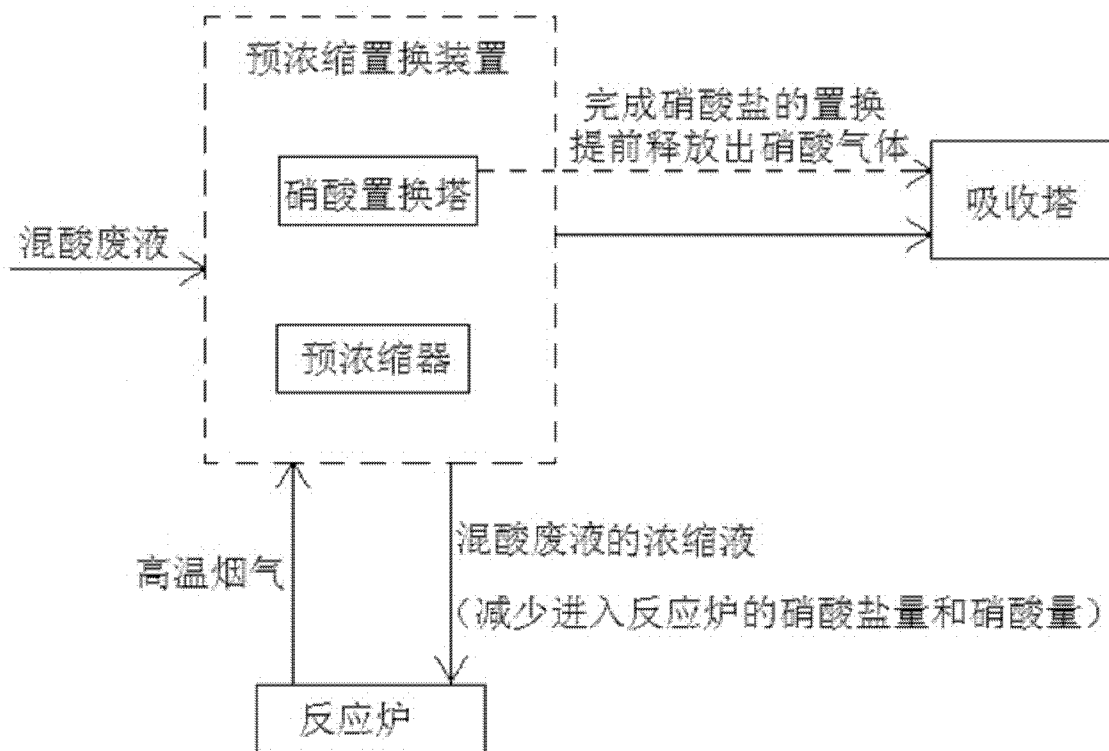
**[0054]** 进一步地，所述预浓缩器 3 的混酸废液出口与所述硝酸置换塔 19 顶部的混酸废液进口连通，两者连通的管道上设有硝酸置换塔流量调节阀 20。通过硝酸置换塔流量调节阀 20 和混酸废液流量调节阀 6 共同调节喷入硝酸置换塔 19 的混酸废液流量。

**[0055]** 本实施例的高温分解产生金属氧化物的输送、预浓缩以及从吸收塔 7 出来的烟气的后续处理均与实施例四相同。本实施例的反应原理与实施例二相同。

**[0056]** 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。



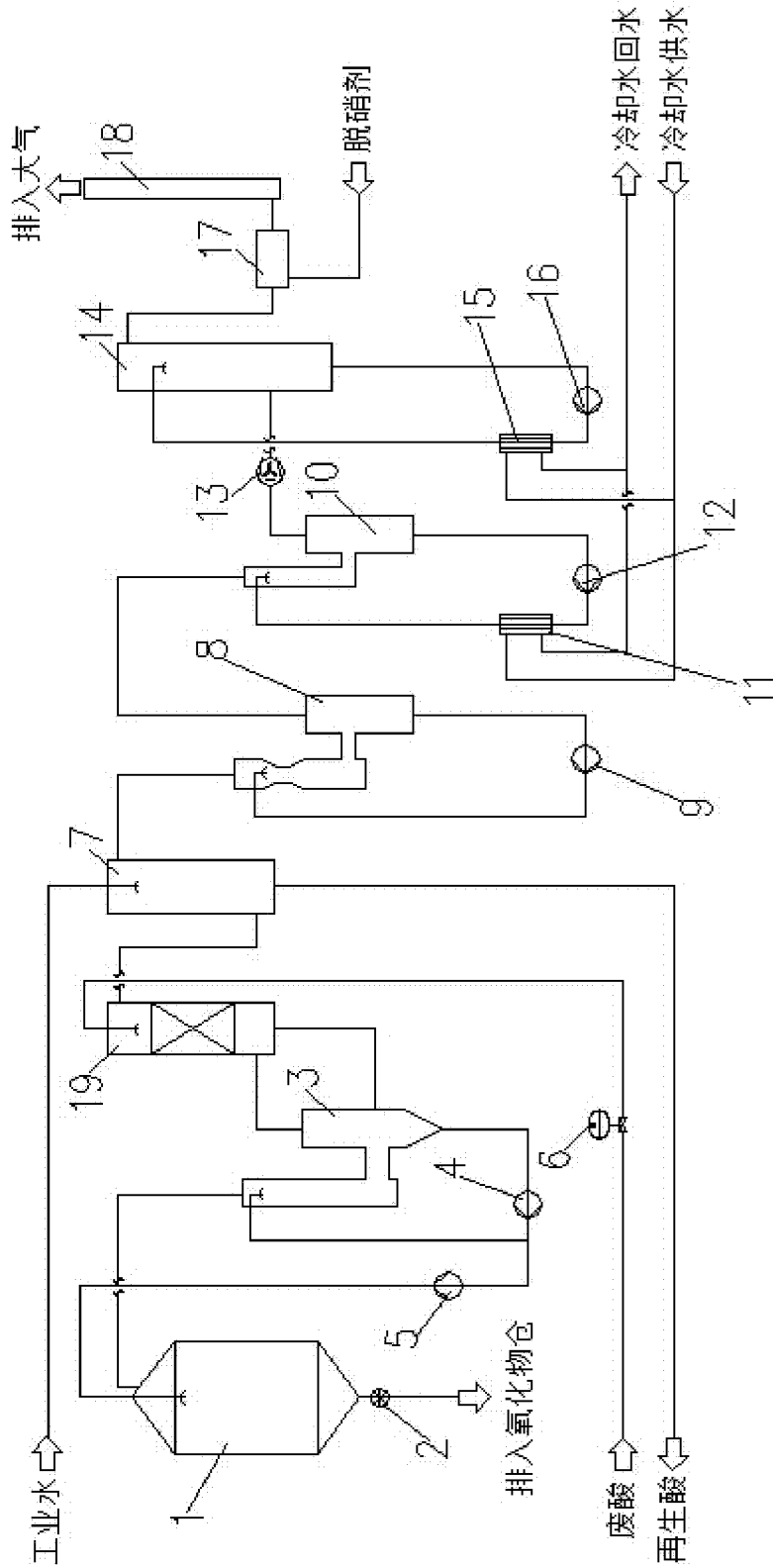
说明书附图



【图号】 图1



说明书附图

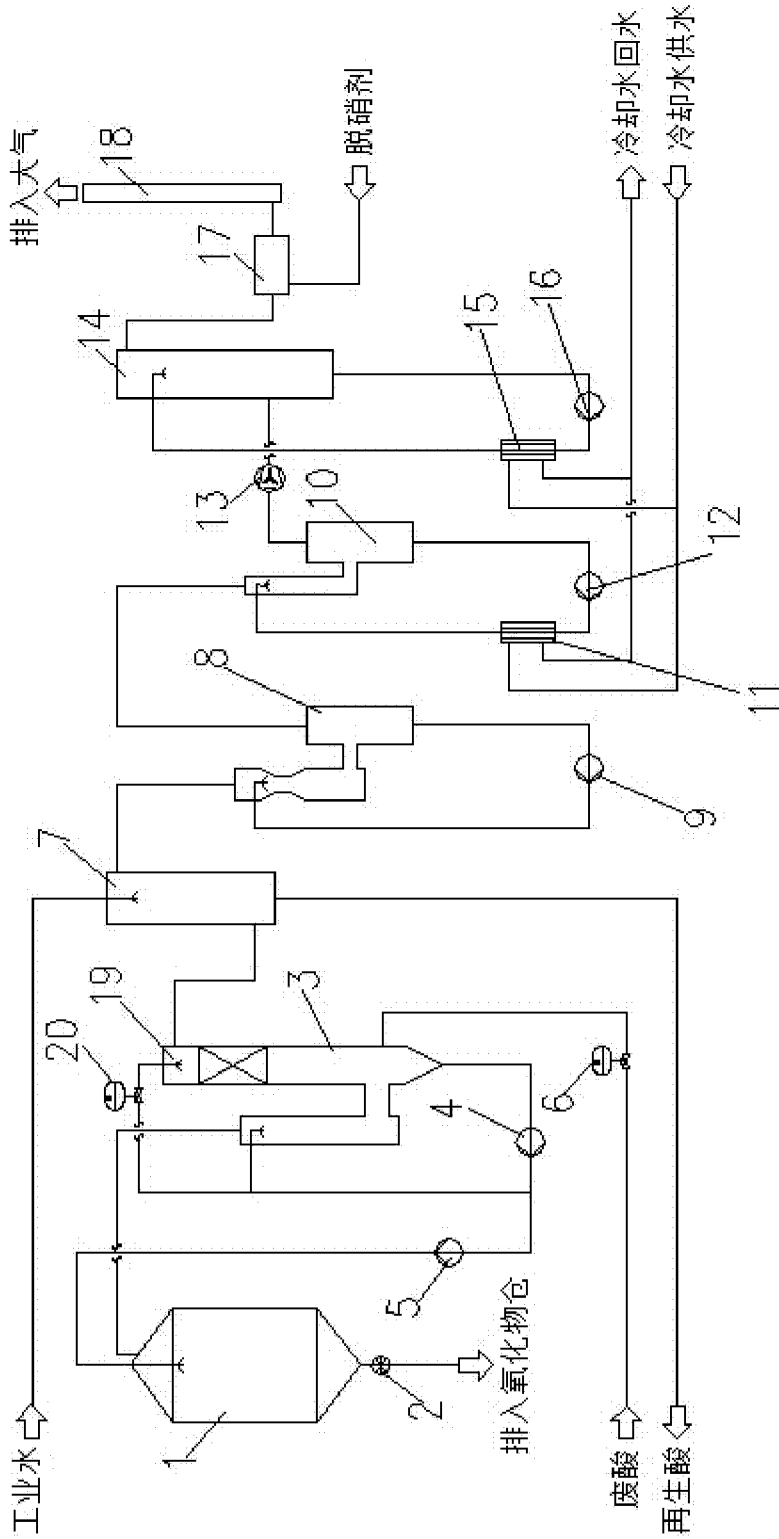


【图号】 图2





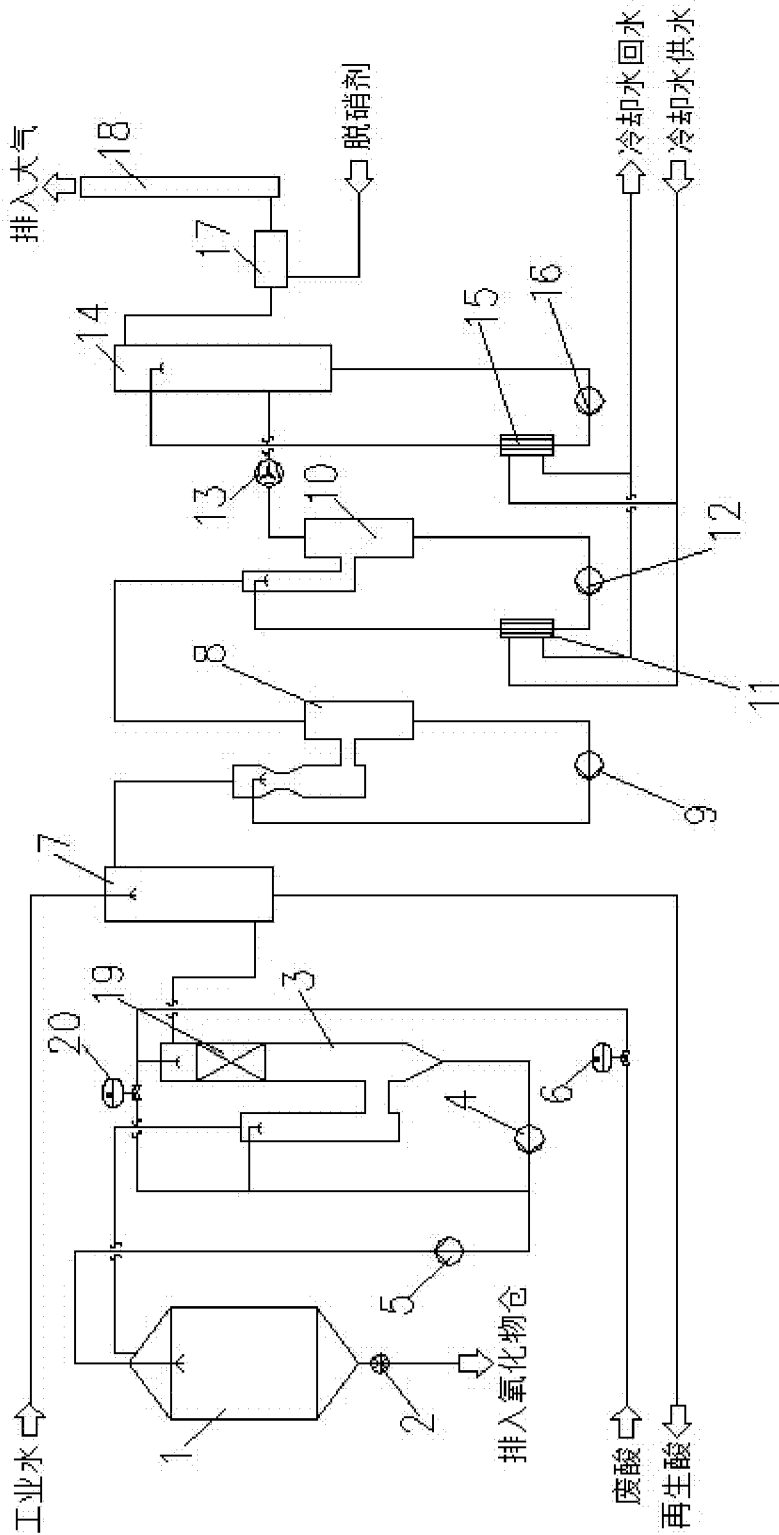
说明书附图



【图号】 图 3



说明书附图



【图号】 图 4

