(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109173598 A
(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201811171386.7

(22)申请日 2018.10.08

(71)申请人 南京林业大学
地址 210037 江苏省南京市玄武区龙蟠路159号

(72)发明人 付博 张润叶 田建昌 殷子臻 刘克运 朱新宝 陈慕华

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务所(普通合伙) 32274
代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.
B01D 53/14(2006.01)

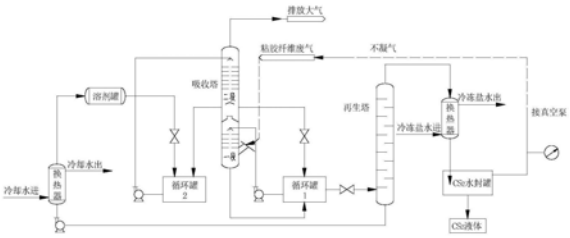
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂及应用

(57)摘要

本发明公开了一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂及应用，该复合溶剂包括聚乙二醇二甲醚(NHD)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯组分。使用该复合溶剂吸收粘胶纤维废气中的CS_2，得到净化气和吸收富液，富液经减压蒸馏再生后循环使用。该复合溶剂能有效提高对CS_2的溶解能力，相比纯NHD溶剂回收CS_2废气具有溶解度高、净化率高等优点，相比活性炭吸附法处理CS_2废气具有适用范围广、工艺成本低、操作稳定性高、经济环保、使用寿命长等优越性。



CN 109173598 A

1.一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂，其特征在于：包括NHD、NMP或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯组分。

2.根据权利要求1所述的吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂，其特征在于：NHD的质量百分浓度为80～95％，NMP或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯的质量百分浓度为5～20％。

3.利用权利要求1或2所述的复合溶剂回收粘胶纤维废气中CS_2的方法，其特征在于，包括以下步骤：

1)将已脱除H_2S和部分水蒸气的粘胶纤维废气从吸收塔的下段气体进料口进入吸收塔，在塔内自下而上流动；同时含较高浓度CS_2的复合吸收剂从吸收塔的中段进料口进入，自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收；仍含有一定量CS_2的吸收尾气进入吸收塔上段，在塔内自下而上流动；同时含低浓度CS_2的复合溶剂从吸收塔的顶部进料口进入，自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收；经过两次吸收处理之后的吸收尾气，将其作为净化气从吸收塔的顶部排空；吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出，部分进入循环罐1，其余进入循环罐2，再由泵打入吸收塔的顶部进料口，作为吸收塔上段吸收液循环使用；吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出，进入循环罐1，与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合，再由泵打入吸收塔的中段进料口，作为吸收塔下段吸收液循环使用；

2)定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔的下段进料口进入，进行减压蒸馏；CS_2气体从再生塔的顶部气体出料口流出，经冷凝器冷凝后得到CS_2液体和少量水，CS_2和少量水进入CS_2水封罐，不凝气与粘胶纤维废气一并送入吸收塔；再生后的贫液从再生塔下段出料口流出，经换热器冷却后进入溶剂罐，由溶剂罐定期流入循环罐2，补充吸收塔上段吸收液。

4.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤1)中，所述的吸收塔为填料塔，分为上下两段，废气在塔内自下而上流动，同时CS2含量低于1.5‰的复合溶剂从吸收塔的中段进料口进入与废气逆流接触进行初步吸收，同时CS2含量低于0.5‰的复合溶剂从塔顶喷淋而下，自上而下与吸收尾气逆流接触进行再吸收；吸收塔上下两段相通，吸收尾气可以从下段进入上段，吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出，部分进入循环罐1，其余进入循环罐2，再由泵打入吸收塔的顶部进料口，作为吸收塔上段吸收液循环使用；吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出，进入循环罐1，与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合，再由泵打入吸收塔的中段进料口，作为吸收塔下段吸收液循环使用。

5.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤1)中，吸收塔操作温度为常温，操作压力0.95～1.05bar，上段吸收塔理论板数为2～10块，下段理论板数为2～10块，液气比为2.5～3.5L/m^3。

6.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤2)中，减压蒸馏时，控制再生塔内压力为10～40kPa，温度为120～145℃。

7.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤2)中，CS_2和水在CS_2水封罐中液液分层，下层为CS_2。

8.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤2)中，富液经减压蒸馏后的贫液，经冷凝器降温至常温后再送入溶剂罐。

9.根据权利要求3所述的利用复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，其特征在于：步骤2)中，再生后的复合吸收剂中CS_2含量低于0.5‰，同时水含量低于0.5％。

一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂及应用

技术领域

[0001] 本发明属于工业废气治理技术领域，涉及一种吸收废气的复合吸收剂，具体地说是一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂及应用。

背景技术

[0002] 目前，针对粘胶纤维生产废气中CS_2的处理方法，主要有冷凝法、吸附法和吸收法等。冷凝法由于处理能力有限仅适用于高浓度废气的处理，且通常只做初级回收或者与其它方法联用；吸附法虽然净化率较高，但存在投资费用高、再生相对困难、易在塔内堵塞等现象；吸收法是一种以较低投入来实现低浓度CS_2回收的技术，能够有效解决环保问题和降低生产成本。ZL201610454310.X公开了一种粘胶纤维废气中低浓度CS_2的回收方法，使用NHD吸收低浓度CS_2，虽然再生能耗低，但NHD对CS_2溶解度低、净化率低。吸收法因具有工艺简单、设备简便、操作方便、对废气物理指标(浓度、流量、湿度、颗粒物含量等)要求宽泛等优势，故能开发出高效的吸收剂来脱除CS_2废气能带来更高的环境效益和经济效益。

发明内容

[0003] 发明目的：针对现有技术中存在的不足，本发明的目的在于提供一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂，具有溶解度高、净化率高、挥发性低、溶剂损失少、稳定性高、安全性好等优势。本发明的另一目的是提供一种上述复合溶剂的应用。

[0004] 技术方案：为了实现上述发明目的，本发明采用的技术方案为：

[0005] 一种吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂，包括聚乙二醇二甲醚(NHD)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯。

[0006] 所述的吸收法回收粘胶纤维废气中CS_2的复合溶剂，NHD的质量百分浓度为80～95％，NMP或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯的质量百分浓度为5～20％。

[0007] 利用所述的复合溶剂回收粘胶纤维废气中的CS_2的方法，包括以下步骤：

[0008] 1)将已脱除H_2S和部分水蒸气的粘胶纤维废气从吸收塔的下段气体进料口进入吸收塔，在塔内自下而上流动；同时含较高浓度CS_2的复合吸收剂从吸收塔的中段进料口进入，自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收；仍含有一定量CS_2的吸收尾气进入吸收塔上段，在塔内自下而上流动；同时含低浓度CS_2的复合溶剂从吸收塔的顶部进料口进入，自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收；经过两次吸收处理之后的吸收尾气，将其作为净化气从吸收塔的顶部排空；吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出，部分进入循环罐1，其余进入循环罐2，再由泵打入吸收塔的顶部进料口，作为吸收塔上段吸收液循环使用；吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出，进入循环罐1，与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合，再由泵打入吸收塔的中段进料口，作为吸收塔下段吸收液循环使用；

[0009] 2)定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔的下段进料口进入，进行减压蒸馏；CS_2

气体从再生塔的顶部气体出料口流出，经冷凝器冷凝后得到CS_2液体和少量水，CS_2和少量水进入CS_2水封罐，不凝气与粘胶纤维废气一并送入吸收塔；再生后的贫液从再生塔下段出料口流出，经换热器冷却后进入溶剂罐，由溶剂罐定期流入循环罐2，补充吸收塔上段吸收液。

[0010] 步骤1)中，所述的吸收塔为填料塔，分为上下两段，废气在塔内自下而上流动，同时CS_2含量低于1.5‰的复合溶剂从吸收塔的中段进料口进入与废气逆流接触进行初步吸收，同时CS_2含量低于0.5‰的复合溶剂从塔顶喷淋而下，自上而下与吸收尾气逆流接触进行再吸收；吸收塔上下两段相通，吸收尾气可以从下段进入上段，吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出，部分进入循环罐1，其余进入循环罐2，再由泵打入吸收塔的顶部进料口，作为吸收塔上段吸收液循环使用；吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出，进入循环罐1，与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合，再由泵打入吸收塔的中段进料口，作为吸收塔下段吸收液循环使用。

[0011] 步骤1)中，吸收塔操作温度为常温，操作压力0.95～1.05bar，上段吸收塔理论板数为2～10块，下段理论板数为2～10块，液气比为2.5L/m^3～3.5L/m^3。

[0012] 步骤2)中，减压蒸馏时，控制再生塔内压力为10～40kPa，温度为120～145℃。

[0013] 步骤2)中，CS_2和水在CS_2水封罐中液液分层，下层为CS_2。

[0014] 步骤2)中，富液经减压蒸馏后的贫液，经冷凝器降温至常温后再送入溶剂罐。

[0015] 步骤2)中，再生后的复合吸收剂中CS_2含量低于0.5‰，同时水含量低于0.5％。

[0016] 本发明复合溶剂中NHD具有挥发性低、溶剂损失少、稳定性高、安全性好等特性，而NMP或N、N-二甲基甲酰胺或乙二醇丁醚或1,2,4-三甲基苯具有沸点高、溶解性好等特性，可以减少主溶剂的挥发，提高对CS_2的溶解度，降低能耗。

[0017] 本发明通过将物理吸收和减压蒸馏相结合，采用两级循环吸收装置实现粘胶纤维中CS_2的净化回收，使用NHD-NMP/N、N-二甲基甲酰胺/乙二醇丁醚/1,2,4-三甲基苯的复合吸收剂，较单一的NHD吸收剂对粘胶纤维中CS_2有更高的溶解度、净化率和再生利用效果，且不易挥发。

[0018] 本发明采用含CS_2-N_2混合气模拟废气，由氮气钢瓶流出的氮气经减压阀减压后，沿管道通入储液罐(储存有CS_2液体)中。通过氮气的鼓泡作用加速CS_2液体的挥发，进而使得CS_2蒸汽混入氮气中。通过调节通入CS_2液体的氮气流量来控制其挥发速度，由此配得不同浓度的CS_2与氮气的混合气体，混合气中CS_2含量约3000mg/m^3，水蒸气含量约1.0％。

[0019] 在步骤1)中，上段吸收塔中吸收液的CS_2含量低于0.5‰，同时水含量低于0.5％，下段吸收塔中吸收液的CS_2的含量低于1.5‰。在步骤2)中，富液再生后的贫液经冷凝器降温至常温后送入溶剂罐，定期流入循环罐2，有利于提高吸收液的重复利用率和CS_2的吸收率。

[0020] 有益效果：与现有处理技术相比，本发明具有以下优点：

[0021] 1)单一NMP平均溶剂损失率为1.83％，而本发明采用的复合吸收剂的平均溶剂损失率为0.53％，可解决溶剂损失率大的问题，同时提高单一NHD吸收剂对CS_2的溶解度和吸收率，降低工艺成本。

[0022] 2)本发明采用的两级循环吸收塔，可以实现吸收液的梯级吸收，提高吸收液的利用率，具有处理CS_2浓度范围广、吸收效率高、安全性高等特点。

[0023] 3)本发明设计合理，考虑实际废气和吸收液的水蒸气和CS_2对吸收效果的影响，控

制上段吸收塔中吸收液的CS_2含量低于0.5‰,同时水含量低于0.5%,下段吸收塔中吸收液的CS_2的含量低于1.5‰,提高CS_2的吸收率。

[0024] 4)本发明能实现CS_2废气的高效净化和回收效率,控制复合溶剂的复配比为20%,CS_2的净化率可达到95.1%以上,较单一NHD溶剂吸收率提高了近40%,富液解吸率达99.5%。

[0025] 5)本发明采用的填料塔既能实现适宜的气液接触状况,又能适当地增大液气比,从而能保证较高的吸收效率。

附图说明

[0026] 图1是利用复合溶剂循环回收粘胶纤维废气中CS_2的方法的工艺流程示意图。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0028] 实施例1

[0029] 本发明要处理的废气来源于冷凝回收尾气,含有2100～2900mg/$Nm^3$$CS_2$,微量$H_2S$和部分水蒸气,由于在现有实验条件下,无法获得与工厂实际组成一样的CS_2废气,因此需要对实验所用的CS_2废气进行模拟,模拟废气中CS_2含量约3000mg/m^3,水蒸气含量约1.0%。

[0030] 水分含量使用卡尔费休法的微量水分测定仪进行测定,水分含量W的计算公式为:

[0031] $$W=\frac{T*V}{m}\times 100\%$$

[0032] 公式中:W表示水分含量,%;T表示卡尔费休试剂对水的滴定度,g/mL;V表示进样体积,mL;m表示样品的质量,g。

[0033] 采用TU-1900型双光束紫外光分光度计对CS_2进出口含量进行测量,再通过公式计算出相对应二硫化碳的质量浓度C,进而计算CS_2的吸收率。计算公式如下:

[0034] $$C=\frac{mV_1}{V_2V_n}$$

[0035] 公式中:C表示测定气体中二硫化碳浓度,mg/m^3;m表示样品测定时所取样品液中CS_2的量,μg;V_1表示样品液定容体积,mL;V_2表示样品测定时所取样品液的体积,mL;V_n表示标态下的采样体积,L。

[0036] 二硫化碳吸收率的计算公式为:

[0037] $$\eta_1=\frac{C_{in}-C_{out}}{C_{in}}\times 100\%$$

[0038] 式中η_1表示二硫化碳的吸收率,%;C_{in}为二硫化碳进气浓度,mg/m^3;C_{out}为二硫化碳尾气浓度,mg/m^3。

[0039] 通过紫外分光光度计测定解吸前后富液中CS_2的含量,CS_2解吸率的计算公式为:

[0040] $$\eta_2=\frac{m_1-m_2}{m_1}\times 100\%$$

[0041] 公式中:η_2表示CS_2解吸率,%;m_1表示解吸前富液中CS_2含量,g;m_2表示解吸后富液中残余的CS_2含量,g。

[0042] 工艺装置:如图1所示,主要设备为二级循环填料吸收塔、再生塔。

[0043] 工艺流程:含CS_2的粘胶纤维废气(气体流量为4L/min,CS_2浓度为3000mg/m^3,液气比为2.5L/m^3,进气压力1.05bar)首先从吸收塔(吸收塔上段理论板数为6块,下段理论板数为4块,总理论板数为10块,塔顶喷淋压力为1.0bar,操作温度为常温)下段气体进料口进入吸收塔,在吸收塔内自下而上流动;同时低于1.5‰CS_2的复合吸收剂从吸收塔的中段进料口进入,自上而下与废气在吸收塔内逆流接触进行初步吸收;仍含有一定量CS_2的吸收尾气进入吸收塔上段,在塔内自下而上流动;同时低于0.5‰CS_2的复合溶剂从吸收塔的顶部进料口进入,自上而下与吸收尾气在吸收塔内逆流接触进行再吸收;经过两次吸收处理之后的吸收尾气,将其作为净化气从吸收塔的顶部排空;吸收塔上段产生的吸收富液从吸收塔中段出料口流出,部分进入循环罐1,其余进入循环罐2,再由泵打入吸收塔的顶部进料口,作为吸收塔上段吸收液循环使用;吸收塔下段产生的吸收富液从吸收塔下段出料口流出,进入循环罐1,与吸收塔上段产生的部分吸收富液混合,再由泵打入吸收塔的中段进料口,作为吸收塔下段吸收液循环使用;定期将循环罐1内的吸收富液从再生塔(再生塔操作温度为120℃～145℃,操作压力为10kPa～40kPa)的下段进料口进入,进行减压蒸馏;CS_2气体从再生塔的顶部气体出料口流出,经冷凝器冷凝后得到CS_2液体和少量水,CS_2和少量水进入CS_2水封罐,液液分层后,下层为CS_2,不凝气与粘胶纤维废气一并送入吸收塔;再生后的贫液(CS_2含量低于0.5‰,同时水含量低于0.5%)从再生塔下段出料口流出,经换热器(冷却介质为冷却水)冷却至常温后进入溶剂罐,由溶剂罐定期流入循环罐2,补充吸收塔上段吸收液。具体复合吸收剂组分用量和操作参数如表1所示。

[0044] 表1复合吸收剂组分用量和操作参数

[0045]

序号	NHD	NMP	N,N-二甲基甲酰胺	乙二醇丁醚	1,2，4-三甲基苯	液气比（L/m^3）
1	100	0	0	0	0	2.5
2	90	10	0	0	0	2.5
3	80	20	0	0	0	2.5
4	90	0	10	0	0	2.5
5	80	0	20	0	0	2.5
6	90	0	0	10	0	2.5
7	80	0	0	20	0	2.5
8	90	0	0	0	10	2.5
9	80	0	0	0	20	2.5

[0046] 具体吸收结果如表2所示。

[0047] 表2吸收结果

[0048]

序号	进气 CS_2 浓度（mg/m^3）	尾气浓度（mg/m^3）	一段吸收率	二段吸收率	总吸收率
1	3000	960	25.0%	57.33%	68.0%
2	3000	330	29.7%	84.35%	89.0%
3	3000	147	31.7%	92.83%	95.1%
4	3000	480	27.8%	77.84%	84.0%
5	3000	246	29.6%	88.35%	91.8%
6	3000	501	27.6%	76.93%	83.3%
7	3000	285	29.6%	86.51%	90.5%

[0049]

8	3000	399	29.1%	81.24%	86.7%
9	3000	207	30.9%	90.01%	93.1%

[0050] 由表2可知，在温度20℃，液气比2.5L/m^3，进气浓度约为3000mg/m^3，纯NHD溶剂吸收率较低，复合溶剂能有效提高吸收效果；NMP、N,N-二甲基甲酰胺、乙二醇丁醚、1,2,4-三甲基苯的复配比为20％时对CS_2的吸收效果较好，均能达到90％以上，且20％的NMP-NHD对CS_2吸收效果最好，吸收率可达95.1％。

[0051] 实施例2

[0052] 采用80wt％的NHD和20wt％的NMP配制成复合溶剂，吸收粘胶纤维中CS_2废气，将其产生的含CS_2的吸收富液从吸收塔下段出料口流出，进入循环罐1，再由循环罐1从再生塔下段进料口流入，进入再生塔(再生塔操作温度为120℃～145℃，操作压力为10kPa～40kPa)进行减压蒸馏，再生的贫液(CS_2含量低于0.5‰，同时水含量低于0.5％)从再生塔下段出料口流出，经冷凝器(冷却介质为冷却水)冷却至18～20℃，存入溶剂罐，定期流入循环罐2。结果如表3所示。

[0053] 表3重复吸收效果

[0054]

序号	温度（℃）	压力（kPa）	CS_2解吸率	再生前水含量	再生后水含量	再生液吸收效果
1	120	10	88.0%	1%	0.68%	84.0%
2	135	10	99.5%	1%	0.19%	94.2%
3	145	10	99.5%	1%	0.12%	95.1%
4	135	20	95.1%	1%	0.70%	81.8%
5	135	30	89.0%	1%	0.75%	80.0%

[0055] 由表3可知，再生温度、再生压力会影响再生液的吸收效果，升温、减压对解吸过程有利；当再生温度135℃、再生压力10kPa时，再生后的富液已能达到良好的吸收效果；当再生液中CS_2解吸率大于99.5%，同时水含量低于0.5%，再生液有较好的吸收效果。

[0056] 在液气比2.5L/m^3，进气浓度3000mg/m^3，吸收温度18℃的吸收条件以及再生温度135℃，再生压力10KPa的再生条件下，对复合溶剂进行循环使用，循环6次的结果如表4所示。

[0057] 表4循环吸收效果

[0058]

循环次数	吸收率	溶剂损失率
1	95.10%	3.20%
2	94.20%	
3	93.40%	
4	92.80%	
5	92.60%	
6	91.80%	

[0059] 由表4可知，随着循环吸收次数的增加，复配溶剂再生后的吸收率略微有所降低，循环吸收六次后吸收率仍能达到91.8%；六次循环利用后溶剂损失率为3.2%，平均溶剂损失率为0.53%，相比纯NMP平均溶剂损失率1.83%减少较多。

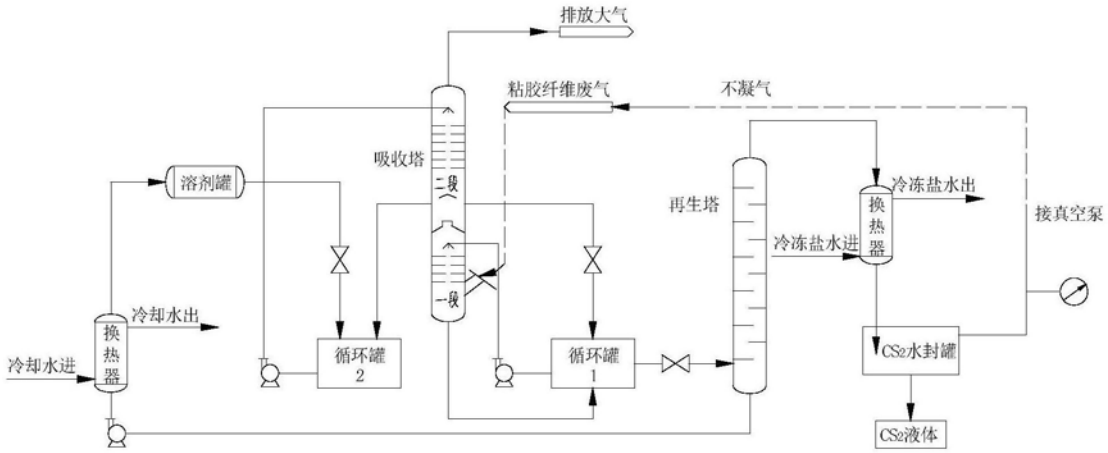

排放大气
粘胶纤维废气
不凝气
吸收塔
二级
一级
溶剂罐
再生塔
冷冻盐水出
换热器
接真空泵
冷冻盐水进
冷却水出
换热器
冷却水进
循环罐2
循环罐1
CS2水封罐
CS2液体

图1