(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 112359366 A
(43)申请公布日 2021.02.12

(21)申请号 202011078952.7

(22)申请日 2020.10.10

(71)申请人 东南大学
地址 210096 江苏省南京市玄武区四牌楼2号

(72)发明人 陈晓平 徐劲松 马吉亮 刘道银 梁财

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200
代理人 彭英

(51)Int.Cl.
C23G 1/36(2006.01)
C01B 21/42(2006.01)

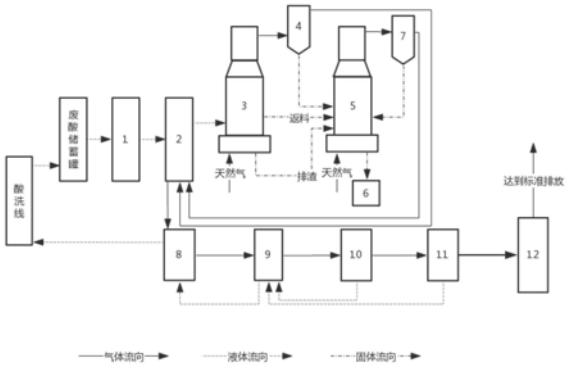
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

废混酸两级焙烧再生装置和方法

(57)摘要

本发明公开了一种废混酸两级焙烧再生装置和方法。废混酸两级焙烧再生装置包括预过滤器、文丘里预浓缩器、一级反应炉、旋风分离器、二级反应炉、金属氧化物料仓、吸收塔、洗涤塔、冷却塔、氧化塔、碱洗塔。一级反应炉的炉内温度控制在150°，用于将废混酸中的硝酸盐尽可能全部分解为NO_2、O_2和金属氧化物，并防止NO_2的进一步分解，以提高HNO_3的回收率。二级反应炉的炉内温度控制在750°，用于将所述一级反应炉内排出的固体废料进一步焙烧分解，以将其中剩余的氟化盐焙烧分解为HF气体和金属氧化物。本发明可大幅提高NO_2的生成量，从而有效提高硝酸回收率。同时，还可有效降低系统能耗。



CN 112359366 A

1.一种废混酸两级焙烧再生装置,其特征在于:包括预过滤器、文丘里预浓缩器、一级反应炉、一级旋风分离器、二级反应炉、二级旋风分离器、金属氧化物料仓、吸收塔、洗涤塔、冷却塔、氧化塔、碱洗塔,其中:

所述的预过滤器,进料口能够流入待处理废混酸,出料口通过管道与文丘里预浓缩器的进料口连接;所述的预过滤器能够对流入的待处理废混酸进行过滤,以除去待处理废混酸中的固体颗粒以及不溶残留物;过滤后的待处理废混酸依次经预过滤器的出料口、文丘里预浓缩器的进料口流入文丘里预浓缩器;

所述的文丘里预浓缩器,废气排口通过管道依次与吸收塔、洗涤塔、冷却塔、氧化塔以及碱洗塔连接,出料口则通过管道与一级反应炉的进料口连接;所述的文丘里预浓缩器能够对预过滤器过滤后的待处理废混酸进行浓缩处理;浓缩处理后的待处理废混酸依次经文丘里预浓缩器的出料口、一级反应炉的进料口流入一级反应炉;

所述的一级反应炉,仅能够对浓缩处理后的待处理废混酸中的硝酸盐进行焙烧分解,并通过控制一级反应炉中的炉内温度,促使流入一级反应炉的待处理废混酸中的硝酸盐能够分解成NO_2、O_2和金属氧化物;一级反应炉的废气排口通过管道与一级旋风分离器的进料口连接,返料出口以及排渣口分别通过管道与二级反应炉连接;在一级反应炉进行焙烧的过程中,需要对一级反应炉中的残渣定时取样检测,当检测结果表明样品中氟化盐的质量占比超过95%时,通过一级反应炉的排渣口将一级反应炉中的残渣排入二级反应炉中;

所述的一级旋风分离器,能够对一级反应炉的废气排口排出的废气进行气固分离;一级旋风分离器的固体物料出口通过管道与二级反应炉连接,气体出口则通过管道与文丘里预浓缩器连接;

所述的二级反应炉,能够对炉内物料进行焙烧分解,并通过控制二级反应炉的炉内温度,促使炉内物料中的氟化盐焙烧分解为HF气体和金属氧化物,硝酸盐焙烧分解为金属氧化物、NO和O_2;二级反应炉的排渣口通过管道与金属氧化物料仓连接,废气排口通过管道与二级旋风分离器连接;

所述的二级旋风分离器,能够对二级反应炉的废气排口排出的废气做固气分离;二级旋风分离器的下料口通过管道与二级反应炉连接,气体出口则通过管道与文丘里预浓缩器连接;二级旋风分离器分离出的固体部分通过二级旋风分离器上所设置的下料口返回二级反应炉,二级旋风分离器分离出的气体部分则通过二级旋风分离器上所设置的气体出口输出至文丘里预浓缩器。

2.根据权利要求1所述的一种废混酸两级焙烧再生装置,其特征在于:所述一级反应炉的炉内温度控制在150°;二级反应炉的炉内温度控制在750°。

3.根据权利要求1所述的一种废混酸两级焙烧再生装置,其特征在于:所述吸收塔的运行温度控制在80°到85°之间,且吸收塔通过内部填充吸收环,以吸收文丘里预浓缩器废气排口所排出废气中的HF气体,促使流出吸收塔的废气中HF气体的质量占比不超过10%。

4.根据权利要求1所述的一种废混酸两级焙烧再生装置,其特征在于:所述洗涤塔通过内部填充吸收环,以吸收吸收塔所排出的废气中的HF气体,促使流出洗涤塔的废气中,HF气体的质量占比不超过3%。

5.根据权利要求1所述的一种废混酸两级焙烧再生装置,其特征在于:所述冷却塔输出气体温度不高于50°。

6.根据权利要求1所述的一种废混酸两级焙烧再生装置，其特征在于：所述氧化塔能够将所述冷却塔处理过的废气中含有的NO进行氧化生成NO_2；所述氧化塔还能够吸收NO_2以生成硝酸。

7.一种废混酸两级焙烧再生方法，基于权利要求1所述的废混酸两级焙烧再生装置而实现，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一：将废混酸通过预过滤器进行预过滤，将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来；

步骤二：过滤后的废混酸进入文丘里预浓缩器中被预热到90°，使得废混酸中的游离酸和水份被蒸发；

步骤三：文丘里预浓缩器处理后的废混酸被送入一级反应炉中焙烧分解，通过控制一级反应炉的炉内温度，使得废混酸中的硝酸盐在炉内受热分解生成NO_2、O_2和金属氧化物，在此过程中，一级反应炉排出的废气进入一级旋风分离器进行气固分离处理，一级旋风分离器分离出的固体部分以及一级反应炉排出的固体物料和返料均被导入二级反应炉中进一步焙烧分解，二级反应炉的炉内温度控制在750°；

步骤四：二级反应炉中，废混酸所包含的氟化盐经焙烧分解后，产生HF气体和金属氧化物，同时，在一级反应炉中未完成焙烧分解的硝酸盐，在二级反应炉中焙烧分解NO气体、O_2以及金属氧化物；二级反应炉的排渣口所排出的废渣直接导入金属氧化物料仓中；二级反应炉排出的废气进入二级旋风分离器进行气固分离，分离下来的固体颗粒返回二级反应炉；

步骤五：经二级旋风分离器处理后的废气以及经一级旋风分离器处理后的废气进入文丘里预浓缩器，并与酸液进行热交换，蒸发废混酸中的游离酸和水份；

步骤六：废气从文丘里预浓缩器进入吸收塔，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中90%以上的HF气体被吸收，此时废气温度冷却到80°到85°之间，生成的再生酸将供给酸洗线循环使用；

步骤七：废气从吸收塔进入洗涤塔，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中剩余10%HF气体被吸收，确保97%以上的HF气体被彻底吸收，吸收的再生酸将进入吸收塔吸收HF气体；

步骤八：废气从洗涤塔进入冷却塔，进行冷却，将工业新水从顶部喷洒，气体从底部进入，吸收废气中残留的水蒸气以及NO_2，同时吸收的再生酸进入洗涤塔吸收HF气体；

步骤九：废气从冷却塔进入氧化塔，将工业新水从顶部喷洒，并加入双氧水，气体从底部进入，且内部设置了高密度填充料，将其中含有的少量NO氧化为NO_2，同时对NO_2进行吸收，回收HNO_3，吸收的再生酸溶液，进入洗涤塔吸收HF气体；

步骤十：废气从氧化塔进入碱洗塔，脱除废气中剩余的酸性气体。

废混酸两级焙烧再生装置和方法

技术领域

[0001] 本发明属于废混酸无害化处理及再生技术领域，具体涉及一种废混酸两级焙烧再生装置和方法，其中的废混酸由废硝酸、废氢氟酸混合而成。

背景技术

[0002] 不锈钢退火酸洗工艺中，通常使用$HF+HNO_3$混酸进行酸洗，以去除热轧和退火过程中在不锈钢表面产生的氧化铁层和贫铬层，并对表面进行钝化处理。酸洗过程中，酸洗液中的Fe^{2+} 浓度逐渐升高，游离酸的浓度逐渐减少，当Fe^{2+}达到一定浓度后酸洗液必须更换。废混酸属危废，不能直接排放，且HF和HNO_3较为昂贵，因此需对废混酸进行无害化及再处理。

[0003] $HF+HNO_3$废混酸常用的无害化及再生处理方法主要有喷雾焙烧法和流化床法。区别在于喷雾焙烧法是将酸液通过喷枪喷入焙烧炉并雾化成酸雾进行焙烧，且生成的氧化铁为粉末状，对废酸成分及水质要求高，流化床法是将酸液通过酸管送入反应炉进行反应，且生成的氧化铁为颗粒状，对废酸和水质无要求。

[0004] 现有的流化床法主要是通过酸管将废酸注入高温炉(750℃以上)进行焙烧，因此存在由于炉内温度高，导致系统能耗高、产生NO气体量多、硝酸回收率低等问题，本发明能有效解决以上问题。

[0005] 硝酸盐在125°左右时开始分解生成NO_2，而NO_2在高于150°左右时开始分解生成NO，在650°左右时完全分解为NO和O_2，而氟化盐分解温度至少在300°以上，氟化铁在300°到400°之间开始分解，现有的流化床法炉内温度在750°以上，硝酸盐中的氮将完全分解生成NO，会加大焙烧废气的处理难度和成本，且使硝酸回收率明显降低。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是针对传统的流化床酸再生方法中炉内温度较高，造成产生大量NO，增加废气处理成本和降低硝酸回收率以及能耗较高的问题。提供了一种废混酸(废硝酸、废氢氟酸)两级焙烧再生装置和方法，可以大幅降低NO的生成量，提高硝酸的回收率，大幅降低系统能耗。

[0007] 本发明为解决上述技术问题采用以下技术方案：

一种废混酸两级焙烧再生装置，包括预过滤器、文丘里预浓缩器、一级反应炉、一级旋风分离器、二级反应炉、二级旋风分离器、金属氧化物料仓、吸收塔、洗涤塔、冷却塔、氧化塔、碱洗塔，其中：

所述的预过滤器，进料口能够流入待处理废混酸，出料口通过管道与文丘里预浓缩器的进料口连接；所述的预过滤器能够对流入的待处理废混酸进行过滤，以除去待处理废混酸中的固体颗粒以及不溶残留物；过滤后的待处理废混酸依次经预过滤器的出料口、文丘里预浓缩器的进料口流入文丘里预浓缩器；

所述的文丘里预浓缩器，废气排口通过管道依次与吸收塔、洗涤塔、冷却塔、氧化塔以及碱洗塔连接，出料口则通过管道与一级反应炉的进料口连接；所述的文丘里预浓缩器能

够对预过滤器过滤后的待处理废混酸进行浓缩处理;浓缩处理后的待处理废混酸依次经文丘里预浓缩器的出料口、一级反应炉的进料口流入一级反应炉;

所述的一级反应炉,仅能够对浓缩处理后的待处理废混酸中的硝酸盐进行焙烧分解,并通过控制一级反应炉中的炉内温度,促使流入一级反应炉的待处理废混酸中的硝酸盐能够分解成NO2、O2和金属氧化物;一级反应炉的废气排口通过管道与一级旋风分离器的进料口连接,返料出口以及排渣口分别通过管道与二级反应炉连接;在一级反应炉进行焙烧的过程中,需要对一级反应炉中的残渣定时取样检测,当检测结果表明样品中氟化盐的质量占比超过95%时,通过一级反应炉的排渣口将一级反应炉中的残渣排入二级反应炉中;

所述的一级旋风分离器,能够对一级反应炉的废气排口排出的废气进行气固分离;一级旋风分离器的固体物料出口通过管道与二级反应炉连接,气体出口则通过管道与文丘里预浓缩器连接;

所述的二级反应炉,能够对炉内物料进行焙烧分解,并通过控制二级反应炉的炉内温度,促使炉内物料中的氟化盐焙烧分解为HF气体和金属氧化物,硝酸盐焙烧分解为金属氧化物、NO和O2;二级反应炉的排渣口通过管道与金属氧化物料仓连接,废气排口通过管道与二级旋风分离器连接;

所述的二级旋风分离器,能够对二级反应炉的废气排口排出的废气做固气分离;二级旋风分离器的下料口通过管道与二级反应炉连接,气体出口则通过管道与文丘里预浓缩器连接;二级旋风分离器分离出的固体部分通过二级旋风分离器上所设置的下料口返回二级反应炉,二级旋风分离器分离出的气体部分则通过二级旋风分离器上所设置的气体出口输出至文丘里预浓缩器。

[0008] 进一步地,所述一级反应炉的炉内温度控制在150°;二级反应炉的炉内温度控制在750°。

[0009] 进一步地,所述吸收塔的运行温度控制在80°到85°之间,且吸收塔通过内部填充吸收环,以吸收文丘里预浓缩器废气排口所排出废气中的HF气体,促使流出吸收塔的废气中HF气体的质量占比不超过10%。

[0010] 进一步地,所述洗涤塔通过内部填充吸收环,以吸收吸收塔所排出的废气中的HF气体,促使流出洗涤塔的废气中,HF气体的质量占比不超过3%。

[0011] 进一步地,所述冷却塔输出气体温度不高于50°。

[0012] 进一步地,所述氧化塔能够将所述冷却塔处理过的废气中含有的NO进行氧化生成NO2;所述氧化塔还能够吸收NO2以生成硝酸。

[0013] 本发明的另一个技术目的是提供一种废混酸两级焙烧再生方法,基于上述的废混酸两级焙烧再生装置而实现,包括以下步骤:

步骤一:将废混酸通过预过滤器进行预过滤,将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来;

步骤二:过滤后的废混酸进入文丘里预浓缩器中被预热到90°,使得废混酸中的游离酸和水份被蒸发;

步骤三:文丘里预浓缩器处理后的废混酸被送入一级反应炉中焙烧分解,通过控制一级反应炉的炉内温度,使得废混酸中的硝酸盐在炉内受热分解生成NO_2、O_2和金属氧化物,在此过程中,一级反应炉排出的废气进入一级旋风分离器进行气固分离处理,一级旋风分

离器分离出的固体部分以及一级反应炉排出的固体物料和返料均被导入二级反应炉中进一步焙烧分解，二级反应炉的炉内温度控制在750°；

步骤四：二级反应炉中，废混酸所包含的氟化盐经焙烧分解后，产生HF气体和金属氧化物，同时，在一级反应炉中未完成焙烧分解的硝酸盐，在二级反应炉中焙烧分解NO气体、O_2以及金属氧化物；二级反应炉的排渣口所排出的废渣直接导入金属氧化物料仓中；二级反应炉排出的废气进入二级旋风分离器进行气固分离，分离下来的固体颗粒返回二级反应炉；

步骤五：经二级旋风分离器处理后的废气以及经一级旋风分离器处理后的废气进入文丘里预浓缩器，并与酸液进行热交换，蒸发废混酸中的游离酸和水份；

步骤六：废气从文丘里预浓缩器进入吸收塔，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中90%以上的HF气体被吸收，此时废气温度冷却到80°到85°之间，生成的再生酸将供给酸洗线循环使用；

步骤七：废气从吸收塔进入洗涤塔，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中剩余10%HF气体被吸收，确保97%以上的HF气体被彻底吸收，吸收的再生酸将进入吸收塔吸收HF气体；

步骤八：废气从洗涤塔进入冷却塔，进行冷却，将工业新水从顶部喷洒，气体从底部进入，吸收废气中残留的水蒸气以及NO_2，同时吸收的再生酸进入洗涤塔吸收HF气体。

[0014] 步骤九：废气从冷却塔进入氧化塔，将工业新水从顶部喷洒，并加入双氧水，气体从底部进入，且内部设置了高密度填充料，将其中含有的少量NO氧化为NO_2，同时对NO_2进行吸收，回收HNO_3，吸收的再生酸溶液，进入洗涤塔吸收HF气体。

[0015] 步骤十：废气从氧化塔进入碱洗塔，脱除废气中剩余的酸性气体。

[0016] 本发明采用以上技术方案与现有技术相比，具有以下技术效果：

与现有的一级高温焙烧再生装置相比，本发明涉及的一种废混酸(废硝酸、废氢氟酸)两级焙烧再生装置和方法，将废酸进行两次焙烧，一级反应炉内温度是150°左右，保证了几乎所有硝酸盐能够分解为NO_2、O_2和金属氧化物，并防止NO_2进一步分解为NO，大幅提高硝酸回收率，并且硝酸盐几乎都在一级反应炉内分解且废混酸中的水分也在一级反应炉，大幅降低系统能耗，解决了现有技术中，炉内较高，硝酸盐热解产物几乎都NO和金属氧化物，硝酸回收率较低、系统能耗高的问题。本发明提高了硝酸回收率，降低反应能耗，同时降低NO_X的排放，对环境更加友好，具有较广阔的工业应用前景。

附图说明

[0017] 图1为本实施例中整体设备流程图；

图中，1、预过滤；2、文丘里预浓缩器；3、一级反应炉；4、 一级旋涡分离器；5、二级反应炉；6、金属氧化物料仓；7、二级旋风分离器；8、吸收塔；9、洗涤塔；10、冷却塔；11、氧化塔；12、碱洗塔。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图对本发明的技术方案做进一步的详细说明：

本发明是一种废混酸两级焙烧再生装置，如图1所示，包括依次连接的1、预过滤；2、文

丘里预浓缩器;3、一级反应炉;4、 一级旋涡分离器;5、二级反应炉;6、金属氧化物料仓;7、二级旋风分离器;8、吸收塔;9、洗涤塔;10、冷却塔;11、氧化塔;12、碱洗塔。其中,废混酸指由废硝酸、氢氟酸按照一定的质量配比而成的酸液。

[0019] 其中所述预过滤1用来将废混酸进行过滤,将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来。

[0020] 所述文丘里预浓缩器2用于蒸发废混酸中部分水和游离酸。

[0021] 所述一级反应炉3将所述文丘里预浓缩器2处理过的废酸进行焙烧,以天然气为燃料,温度控制在150°左右,主要是对废混酸中的硝酸盐进行焙烧分解,分解为NO_2、O_2和金属氧化物。主要反应如下:

$$4Fe(NO_3)_3 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$$

$$4M(NO_3)_x \rightarrow 2M_2O_x + 4xNO_2 + xO_2$$

其中M很微量,包括:Cr、Fe、Ni、Mg、Mn、Mo等

所述一级旋风分离器4将所述一级反应炉3排出的废气进行气固分离,分离出其中的金属氧化物粉末、盐和其他固体杂质。

[0022] 所述二级反应炉5将所述一级反应炉3排出的固体物料(含有氟化盐、金属氧化物、部分未分解的硝酸盐及其他固体杂质)以及所述一级旋风分离器4分离出的固体物料进一步焙烧分解。所述二级反应炉5以天然气为燃料并视情况适当补水,炉内温度控制在750°左右,实现氟化盐和部分未分解硝酸盐的焙烧分解,主要反应如下:

$$2FeF_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HF$$

$$2MF_x + xH_2O \rightarrow M_2O_x + 2xHF$$

$$4Fe(NO_3)_3(\text{少量}) \rightarrow 2Fe_2O_3 + 12NO + 9O_2$$

$$4M(NO_3)_x(\text{少量}) \rightarrow 2M_2O_x + 4xNO + 3xO_2$$

其中M很微量,包括:Cr、Fe、Ni、Mg、Mn、Mo等

所述二级反应炉5焙烧产生的金属氧化物等固体物料从反应炉底部排出,进入金属氧化物料仓6,回收利用。

[0023] 所述二级旋风分离器7将所述二级反应炉5排出的废气进行气固分离,分离下来的固体物料返回所述二级反应炉5。

[0024] 所述文丘里预浓缩器2利用所述二级反应炉5排出并经所述二级旋风分离器7气固分离后的高温烟气、以及所述一级反应炉3排出并经所述一级旋风分离器4气固分离后的烟气,蒸发废混酸中的游离酸和部分水。

[0025] 所述吸收塔8将经所述文丘里预浓缩器2处理后产生的废气进行吸收处理,塔内酸液从顶部喷洒,气体从底部进入,并且内部填充吸收环,运行温度控制在80°到85°之间,吸收废气中90%以上的HF气体。

[0026] 所述洗涤塔9将所述吸收塔8处理过的废气进行洗涤,塔内酸液从顶部喷洒,气体从底部进入,并且内部填充吸收环,确保97%以上的HF气体被彻底吸收。

[0027] 所述冷却塔10将所述洗涤塔9处理过的废气进行冷却,使温度降到50°左右,并且吸收废气中残留的水蒸气。

[0028] 所述氧化塔11将所述冷却塔10处理过的废气中含有的部分NO进行氧化生成NO_2,然后将原有的大量NO_2和氧化生成的少量NO_2进行吸收,来回收硝酸。

[0029] 所述碱洗塔12将所述氧化塔11吸收过的废气中含有的酸性气体进行脱除。

[0030] 实施例1；

本实施例所述的一种废混酸两级焙烧再生方法，基于上述的废混酸两级焙烧再生装置而实现，包括以下步骤：

步骤一：将配置好的废混酸(F^-质量分数为28.4%、NO_3^-质量分数为56.5%、其他H^+以及金属离子质量分数为15.1%)以1kg每小时的速度进行预过滤1，将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来。

[0031] 步骤二：过滤后的废混酸进入文丘里预浓缩器2中被预热到90°左右，其中部分游离酸和水被蒸发。

[0032] 步骤三：文丘里预浓缩器2处理后的废混酸被送入一级反应炉3中焙烧分解，一级反应炉3温度控制在130℃，绝大部分硝酸盐在炉内受热分解生成NO_2、O_2和金属氧化物，废气进入一级旋风分离器4进行处理。并对处理后的气体进行取样检测，检测结果表明废气中NO_2体积含量占NO、NO_2、HF总体积含量的为80.1%，NO体积含量为2.0%，HF体积含量为17.9%(HF主要是废酸中的游离氢氟酸被蒸发出来)，一级旋风分离器4分离出的金属氧化物粉末、盐和其他固体杂质以及一级反应炉3的排出的固体物料和返料进入二级反应炉5中进一步焙烧分解，并对一级反应炉排出的固体物料进行检测，检测结果表明氟化盐含量占氟化盐和硝酸盐总含量的81.3%(仍有一部分硝酸盐未分解)。

[0033] 步骤四：二级反应炉5炉内温度控制在750°左右，炉内主要发生分解反应的是氟化盐和部分硝酸盐，生成大量HF气体和少量NO气体、O_2以及金属氧化物，经检测发现在二级反应炉5内，氟化盐的分解速度明显加快，可能是由于在一级反应炉3中废酸中绝大部分水分得以蒸发而且硝酸盐绝大部分都已分解，因此氟化盐能够更快达到反应所需的问题，而且氟化盐是以结晶形式存在含有结晶水，在达到反应温度时也能够更快的进行反应。其中金属氧化物经过排渣口排到金属氧化物料仓6中，废气进入二级旋风分离器7，进行气固分离，分离下来的固体颗粒返回二级反应炉5，并对二级旋风分离器处理过的废气进行检测，检测结果表明其中HF体积含量占HF和NO总体积含量的82.4%。

[0034] 步骤五：经二级旋风分离器7处理后的废气以及经一级旋风分离器4处理后的废气进入文丘里预浓缩器2，并与酸液进行热交换，蒸发废混酸中的游离酸和部分水。

[0035] 步骤六：废气从文丘里预浓缩器2进入吸收塔8，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中90%以上的HF气体被吸收，此时废气温度冷却到80°到85°之间，生成的再生酸将供给酸洗线循环使用。

[0036] 步骤七：废气从吸收塔8进入洗涤塔9，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中剩余10%HF气体被吸收，确保97%以上的HF气体被彻底吸收，吸收的再生酸将进入吸收塔8吸收HF气体。

[0037] 步骤八：废气从洗涤塔9进入冷却塔10，进行冷却，工业新水从顶部喷洒，气体从底部进入，吸收废气中残留的水蒸气，同时吸收的再生酸进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0038] 步骤九：废气从冷却塔10进入氧化塔11，工业新水从顶部喷洒，并加入双氧水，气体从底部进入，且内部设置了高密度填充料，将其中含有的少量NO氧化为NO_2，同时对NO_2进行吸收，回收HNO_3，吸收的再生酸溶液，进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0039] 步骤十：废气从氧化塔11进入碱洗塔12，脱除废气中剩余的酸

性气体。

[0040] 实施例2;

本实施例所述的一种废混酸两级焙烧再生方法,基于上述的废混酸两级焙烧再生装置而实现,包括以下步骤:

步骤一:将配置好的废混酸(F^-质量分数为28.4%、NO_3^-质量分数为56.5%、其他H^+以及金属离子质量分数为15.1%)以1kg每小时的速度进行预过滤1,将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来。

[0041] 步骤二:过滤后的废混酸进入文丘里预浓缩器2中被预热到90°左右,其中部分游离酸和水被蒸发。

[0042] 步骤三:文丘里预浓缩器2处理后的废混酸被送入一级反应炉3中焙烧分解,一级反应炉3内温度控制在150℃,绝大部分硝酸盐在炉内受热分解生成NO_2、O_2和金属氧化物,废气进入一级旋风分离器4进行处理。并对处理后的气体进行取样检测,检测结果表明废气中NO_2体积含量占NO、NO_2、HF总体积含量的为92.4%,NO体积含量为5.1%,HF体积含量为2.5%,其中气体总量较一级反应炉3中温度设置为130℃时气体总量多,一级旋风分离器4分离出的金属氧化物粉末、盐和其他固体杂质以及一级反应炉3的排出的固体物料和返料进入二级反应炉5中进一步焙烧分解,并对一级反应炉排出的固体物料进行检测,检测结果表明氟化盐含量占氟化盐和硝酸盐总含量的94.0%。

[0043] 步骤四:二级反应炉5炉内温度控制在750°左右,炉内主要发生分解反应的是氟化盐,硝酸盐含量很少,生成大量HF气体和部分NO气体、O_2以及金属氧化物,经检测发现氟化盐的分解速度明显缩短,这有效减少了二级反应炉5的消耗能量。其中金属氧化物经过排渣口排到金属氧化物料仓6中,废气进入二级旋风分离器7,进行气固分离,分离下来的固体颗粒返回二级反应炉5,并对二级旋风分离器处理过的废气进行检测,检测结果表明其中HF体积含量占HF和NO总体积含量的94.7%。

[0044] 步骤五:经二级旋风分离器7处理后的废气以及经一级旋风分离器4处理后的废气进入文丘里预浓缩器2,并与酸液进行热交换,蒸发废混酸中的游离酸和部分水。

[0045] 步骤六:废气从文丘里预浓缩器2进入吸收塔8,酸液从顶部喷洒,气体从底部进入,并且内部填充吸收环,其中90%以上的HF气体被吸收,此时废气温度冷却到80°到85°之间,生成的再生酸将供给酸洗线循环使用。

[0046] 步骤七:废气从吸收塔8进入洗涤塔9,酸液从顶部喷洒,气体从底部进入,并且内部填充吸收环,其中剩余10%HF气体被吸收,确保97%以上的HF气体被彻底吸收,吸收的再生酸将进入吸收塔8吸收HF气体。

[0047] 步骤八:废气从洗涤塔9进入冷却塔10,进行冷却,工业新水从顶部喷洒,气体从底部进入,吸收废气中残留的水蒸气,同时吸收的再生酸进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0048] 步骤九:废气从冷却塔10进入氧化塔11,工业新水从顶部喷洒,并加入双氧水,气体从底部进入,且内部设置了高密度填充料,将其中含有的少量NO氧化为NO_2,同时对NO_2进行吸收,回收HNO_3,吸收的再生酸溶液,进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0049] 步骤十:废气从氧化塔11进入碱洗塔12,脱除废气中剩余的酸

性气体。

[0050] 实施例3;

本实施例所述的一种废混酸两级焙烧再生方法，基于上述的废混酸两级焙烧再生装置而实现，包括以下步骤：

步骤一：将配置好的废混酸(F^-质量分数为28.4%、NO_3^-质量分数为56.5%、其他H^+以及金属离子质量分数为15.1%)以1kg每小时的速度进行预过滤1，将其中的固体颗粒和不溶解的残留物分离出来。

[0051] 步骤二：过滤后的废混酸进入文丘里预浓缩器2中被预热到90°左右，其中部分游离酸和水被蒸发。

[0052] 步骤三：文丘里预浓缩器2处理后的废混酸被送入一级反应炉3中焙烧分解，一级反应炉3内温度控制在170℃，绝大部分硝酸盐在炉内受热分解生成NO_2、NO、O_2和金属氧化物，废气进入一级旋风分离器4进行处理。并对处理后的气体进行取样检测，检测结果表明废气中NO_2体积含量占NO、NO_2、HF总体积含量的为75.0%，NO体积含量为23.4%，HF体积含量为1.6%，其中气体总量较一级反应炉3中温度设置为150℃时气体总量多，一级旋风分离器4分离出的金属氧化物粉末、盐和其他固体杂质以及一级反应炉3的排出的固体物料和返料进入二级反应炉5中进一步焙烧分解，并对一级反应炉排出的固体物料进行检测，检测结果表明氟化盐含量占氟化盐和硝酸盐总含量的96.1%.

步骤四：二级反应炉5炉内温度控制在750°左右，炉内主要发生分解反应的是氟化盐，硝酸盐含量很少，生成大量HF气体和部分NO气体、O_2以及金属氧化物，经检测二级反应炉5内氟化盐的分解速度也是明显缩短，这将有效的减少二级反应炉5的能量消耗。其中金属氧化物经过排渣口排到金属氧化物料仓6中，废气进入二级旋风分离器7，进行气固分离，分离下来的固体颗粒返回二级反应炉5，并对二级旋风分离器处理过的废气进行检测，检测结果表明其中HF体积含量占HF和NO总体积含量的96.5%。

[0053] 步骤五：经二级旋风分离器7处理后的废气以及经一级旋风分离器4处理后的废气进入文丘里预浓缩器2，并与酸液进行热交换，蒸发废混酸中的游离酸和部分水。

[0054] 步骤六：废气从文丘里预浓缩器2进入吸收塔8，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中90%以上的HF气体被吸收，此时废气温度冷却到80°到85°之间，生成的再生酸将供给酸洗线循环使用。

[0055] 步骤七：废气从吸收塔8进入洗涤塔9，酸液从顶部喷洒，气体从底部进入，并且内部填充吸收环，其中剩余10%HF气体被吸收，确保97%以上的HF气体被彻底吸收，吸收的再生酸将进入吸收塔8吸收HF气体。

[0056] 步骤八：废气从洗涤塔9进入冷却塔10，进行冷却，工业新水从顶部喷洒，气体从底部进入，吸收废气中残留的水蒸气，同时吸收的再生酸进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0057] 步骤九：废气从冷却塔10进入氧化塔11，工业新水从顶部喷洒，并加入双氧水，气体从底部进入，且内部设置了高密度填充料，将其中含有的少量NO氧化为NO_2，同时对NO_2进行吸收，回收HNO_3，吸收的再生酸溶液，进入洗涤塔9吸收HF气体。

[0058] 步骤十：废气从氧化塔11进入碱洗塔12，脱除废气中剩余的酸

性气体。

[0059] 本技术领域技术人员可以理解的是，除非另外定义，这里使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)具有与本发明所属领域中的普通技术人员的一般理解相同的意义。还应该理解的是，诸如通用字典中定义的那些术语应该被理解为具有与现有技术的上下文中

的意义一致的意义，并且除非像这里一样定义，不会用理想化或过于正式的含义来解释。

[0060] 以上实施例仅为说明本发明的技术思想，不能以此限定本发明的保护范围，凡是按照本发明提出的技术思想，在技术方案基础上所做的任何改动，均落入本发明保护范围之内。上面对本发明的实施方式作了详细说明，但是本发明并不限于上述实施方式，在本领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下做出各种变化。

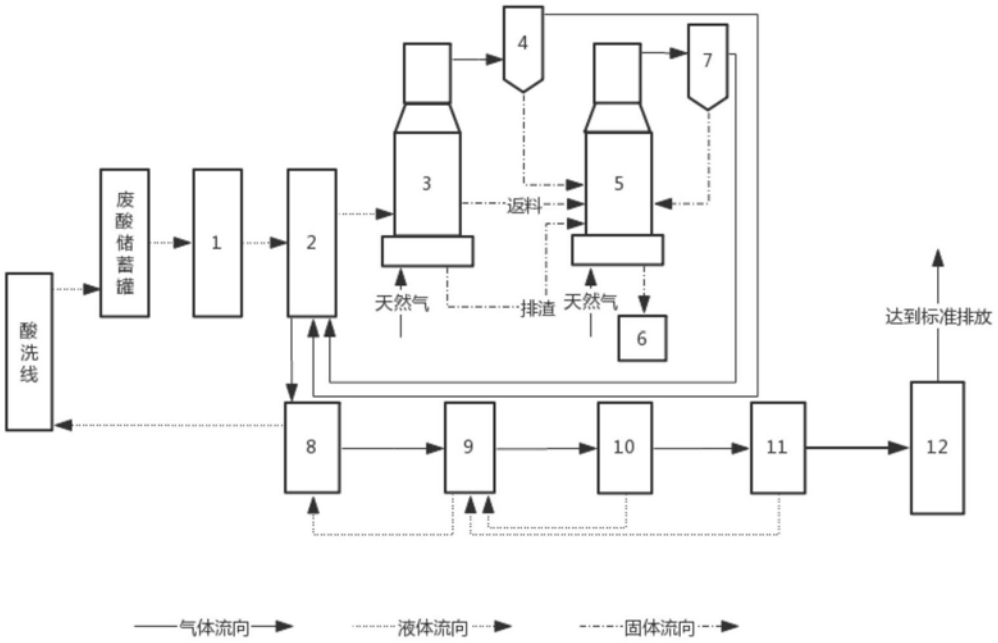

4
7
3
5
废酸储蓄罐
1
2
返料
酸洗线
天然气
排渣
天然气
6
达到标准排放
8
9
10
11
12
气体流向
液体流向
固体流向

图1