



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112939054 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(21) 申请号 202110066376.2

(22) 申请日 2021.01.19

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650000 云南省昆明市五华区学府路  
253号

(72) 发明人 郑敏 李康 高鹏 范宝山  
王敬泉

(74) 专利代理机构 昆明合盛知识产权代理事务  
所(普通合伙) 53210

代理人 龙燕

(51) Int. Cl.

C01G 3/02 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

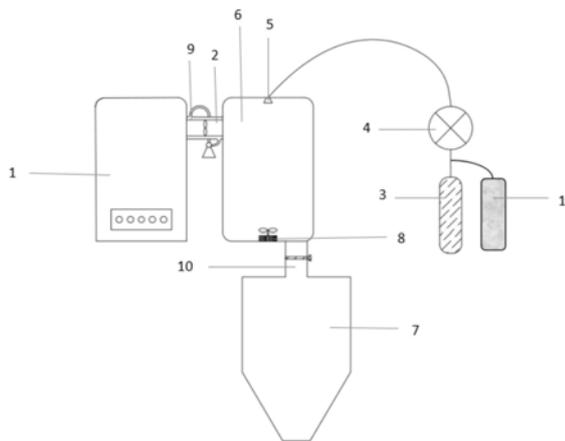
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置和方法

(57) 摘要

本发明公开一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置和方法,属于化工技术、烟气脱硝技术领域。本发明所述方法为:硝酸铜在热反应器中热分解形成CuO、氮氧化物、NH<sub>3</sub>、水蒸气及氧;随后,反应产生的尾气由抽风机吹扫进入尾气处理装置;尾气在尾气处理装置中通过喷淋复合吸收液进行脱硝处理;喷淋水蒸发结晶得到重要的农业化肥硝酸钠以及硝酸铵;本发明利用硝酸铜热解制备氧化铜的同时,对所产生的氮氧化物以及NH<sub>3</sub>进行充分利用,该装置结构简单,经济效益高。



1. 一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,其特征在于:所述装置包括硝酸铜煅烧炉(1)、抽风管道(2)、NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐(3)、注射泵(4)、喷头(5)、脱硝反应器(6)、蒸发结晶塔(7)、尿素水溶液储存罐(11);所述硝酸铜煅烧炉(1)与脱硝反应器(6)通过抽风管道(2)相连通,脱硝反应器(6)顶部设有吸收液喷头(5),吸收液喷头(5)通过注射泵(4)分别和NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐(3)、尿素水溶液储存罐(11)连通,脱硝反应器(6)的底部通过管道(10)与蒸发结晶塔(7)连通。

2. 根据权利要求1所述利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,其特征在于:所述抽风管道(2)管壁装有循环水冷凝管(9)。

3. 根据权利要求1所述利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,其特征在于:管道(10)上设有阀门。

4. 根据权利要求1所述利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,其特征在于:所述装置NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐(3)中NaOH浓度为 $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求1所述利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,其特征在于:所述装置在脱硝反应器(6)中在底部装有旋转叶片(8),旋转叶片(8)的转速为 $1000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

6. 权利1所述装置用于硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理的方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

(1) 在硝酸铜煅烧炉(1)中放入硝酸铜煅烧,硝酸铜受热分解生成CuO固体,氮氧化物,氧气,水蒸气,使用抽风机将生成的尾气抽入脱硝反应器;

(2) 储存在NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐(3)中的NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液经注射泵(4)由喷头喷入脱硝反应器(6);H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氮氧化物的吸收液,氮氧化物在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用下生成硝酸;NaOH作为硝酸的吸收液,使硝酸生成的硝酸钠和亚硝酸钠溶液;

(3) 当烟气温度高于硝酸铜分解温度时,关闭NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐(3),打开尿素水溶液储存罐(11);储存在尿素水溶液储存罐(11)中的尿素水溶液经注射泵(4)由喷头喷入脱硝反应器(6);氮氧化物在尿素的作用下转变为硝酸铵溶液;

(4) 所述的硝酸钠、亚硝酸钠与硝酸铵溶液最终通过蒸发塔结晶(7)成为重要的农业化肥硝酸钠和硝酸铵。

## 一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置和方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置,属于化工技术、烟气脱硝技术领域。

### 背景技术

[0002] 近年来,氮氧化物排放量随着工业迅速发展日益增加。 $\text{NO}_x$ 过量排放不仅会引起酸雨等严重的环境问题,而且还时刻危害着人们的身体健康;因此,控制严格氮氧化物排放已刻不容缓。

[0003] 目前发电主要以燃煤电厂为主, $\text{NO}_x$ 主要产生于燃煤燃烧过程。化学链燃烧(Cheical looping combustion)作为一种有前景的燃烧技术,相比传统煤炭燃烧更加清洁;化学链燃烧的关键在于氧载体的性能;铜基氧载体是一种性能优异的氧载体。铜基氧载体通常采用硝酸铜为原料制备成载氧体前驱体,再经过煅烧手段生成氧载体。在此过程中会产生 $\text{NO}_x$ 的排放;目前,工业中主要的脱硝技术是选择性催化还原法(SCR),但是SCR技术存在设备复杂以及容易造成氨漏失等问题。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置和方法,既制备了铜基氧载体,还对在煅烧过程中产生的氮氧化物进行了脱除处理;相较于传统的脱硝技术,利用煅烧过程中产生的 $\text{NO}_x$ 通过复合吸收液处理,生成重要的工业原料以及农业化肥硝酸铵和硝酸钠,没有产生无用的副产物(如 $\text{N}_2$ ),减少了传统SCR造成的氨漏失,实现了经济利益最大化。

[0005] 实现本发明目的的技术方案如下:

[0006] 一种利用硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理装置:所述装置包括硝酸铜煅烧炉1、抽风管道2、 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液储存罐3、注射泵4、喷头5、脱硝反应器6、蒸发结晶塔7、尿素水溶液储存罐11;所述硝酸铜煅烧炉1与脱硝反应器6通过抽风管道2相连通,脱硝反应器6顶部设有吸收液喷头5,吸收液喷头5通过注射泵4分别和 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液储存罐3、尿素水溶液储存罐11连通,脱硝反应器6的底部通过管道10与蒸发结晶塔7连通。

[0007] 优选的,本发明所述抽风管道2管壁装有循环水冷凝管9。

[0008] 优选的,本发明所述管道10上设有阀门。

[0009] 优选的,本发明所述装置 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合液储存罐3中 $\text{NaOH}$ 浓度为 $0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度为 $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

[0010] 优选的,本发明所述装置在脱硝反应器6中在底部装有旋转叶片8,旋转叶片8的转速为 $1000\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

[0011] 本发明的另一目的在于提供所述装置用于硝酸铜制备氧化铜及其尾气处理的方法,具体包括以下步骤:

[0012] (1) 在硝酸铜煅烧炉1中放入硝酸铜煅烧,硝酸铜受热分解生成 $\text{CuO}$ 固体,氮氧化

物,氧气,水蒸气,使用抽风机将生成的尾气抽入脱硝反应器。

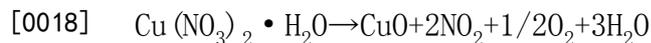
[0013] (2) 储存在NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3中的NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液经注射泵4由喷头喷入脱硝反应器6;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作为氮氧化物的吸收液,氮氧化物在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用下生成硝酸;NaOH作为硝酸的吸收液,使硝酸生成的硝酸钠和亚硝酸钠溶液。

[0014] (3) 当烟气温度高于硝酸铜分解温度时,关闭NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3,打开尿素水溶液储存罐11;储存在尿素水溶液储存罐11中的尿素水溶液经注射泵4由喷头喷入脱硝反应器6;氮氧化物在尿素的作用下转变为硝酸铵溶液。

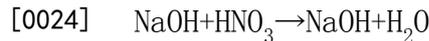
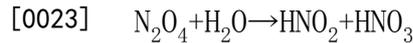
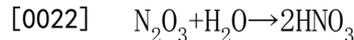
[0015] 本发明所述的硝酸钠、亚硝酸钠与硝酸铵溶液最终通过蒸发塔结晶7成为重要的农业化肥硝酸钠和硝酸铵。

[0016] 本发明的原理为:

[0017] 步骤(1)中硝酸铜煅烧反应原理如下:

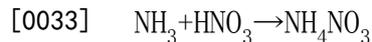
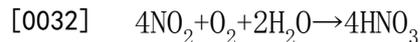
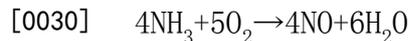
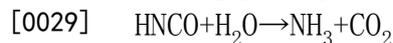


[0019] 其中,步骤2)中NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>复合吸收液的反应原理如下:



[0026] 所述的亚硝酸钠与硝酸钠经过塔底曝气氧化后生成硝酸钠。

[0027] 其中,步骤3)中尿素水溶液脱硝原理如下:



[0034] 本发明的有益效果为:

[0035] (1) 本发明所述装置和方法在现有烟气脱除技术上做出了优化,在尾气处理装置中增加了旋转叶片,使由煅烧产生的氮氧化物与复合吸收液充分混合提高了烟气脱硝效率。

[0036] (2) 本发明所述的NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合吸收液比单组分的NaOH溶液(或是单组分H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>单组分)具有对氮氧化物更强的吸收作用。

[0037] (3) 本发明使用的NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合吸收液比例为NaOH浓度为0.04mol·L<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为0.2mol·L<sup>-1</sup>,避免了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过高而发生爆炸的危险。

[0038] (4) 本发明相较于传统的脱硝技术使用了两种不同的氮氧化物吸收液,大大提高了氮氧化物脱除效率,并且避免了铵漏失的发生。

[0039] (5) 本发明所述装置和方法在尾气处理方面相较于传统烟气脱硝技术,不仅通过煅烧硝酸铜获得了氧化铜,而且尾气中的氮氧化物最终生成农业生产中重要化肥硝酸钠。

本发明装置简单,在使用硝酸铜制备氧化铜的过程中实现了绿色制备,并且使无用的尾气得到了利用,大大提高了经济效益。

### 附图说明

[0040] 图1为本发明所述装置结构示意图。

[0041] 其中:1-硝酸铜煅烧炉;2-抽风管道;3-复合吸收液储存罐,4-注射泵,5-喷头,6-脱硝反应器,7-蒸发结晶塔,8-旋转叶片,9-循环水冷凝管,10-装有阀门的管道,11-尿素水溶液储存罐。

### 具体实施方式

[0042] 下面结合具体实施例本发明作进一步的详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

#### [0043] 实施例1

[0044] 一种利用硝酸铜热分解制备氧化铜载氧体及其尾气资源化处理装置,如图1所示,所述装置包括硝酸铜煅烧炉1、抽风管道2、NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3、注射泵4、喷头5、脱硝反应器6、蒸发结晶塔7、尿素水溶液储存罐11;所述硝酸铜煅烧炉1与脱硝反应器6通过抽风管道2相连通,抽风管道2管壁装有循环水冷凝管9;脱硝反应器6顶部设有吸收液喷头5,吸收液喷头5通过注射泵4分别和NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3、尿素水溶液储存罐11连通,脱硝反应器6的底部通过管道10与蒸发结晶塔7连通,管道10上设有阀门。

[0045] 当煅烧开始时,烟气由抽风管道吸入脱硝反应器中,通过循环水冷凝管使烟气温度始终控制在160℃,NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液与烟气在旋转叶片的搅动下充分混合增强传质,旋转叶片转速在1000r·min<sup>-1</sup>。当整个煅烧结束后,打开装有阀门的管道,亚硝酸钠与硝酸钠溶液流入蒸发结晶塔,通过蒸发结晶最终获得硝酸钠,其中,NaOH浓度为0.04mol·L<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为0.2mol·L<sup>-1</sup>,旋转叶片8的转速为1000r·min<sup>-1</sup>。

#### [0046] 实施例2

[0047] 一种利用硝酸铜热分解制备氧化铜载氧体及其尾气资源化处理装置,所述装置包括硝酸铜煅烧炉1、抽风管道2、NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3、注射泵4、喷头5、脱硝反应器6、蒸发结晶塔7、尿素水溶液储存罐11;所述硝酸铜煅烧炉1与脱硝反应器6通过抽风管道2相连通,脱硝反应器6顶部设有吸收液喷头5,吸收液喷头5通过注射泵4分别和NaOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合液储存罐3、尿素水溶液储存罐11连通,脱硝反应器6的底部通过管道10与蒸发结晶塔7连通。

[0048] 当煅烧开始时,烟气由抽风管道吸入脱硝反应器中,通过循环水冷凝管使烟气温度始终控制在230℃,尿素水溶液与烟气在旋转叶片的搅动下充分混合增强传质,旋转叶片转速在1000r·min<sup>-1</sup>;当整个煅烧结束后,打开装有阀门的管道,硝酸铵溶液流入蒸发结晶塔,通过蒸发结晶最终获得硝酸铵,其中,NaOH浓度为0.04mol·L<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为0.2mol·L<sup>-1</sup>,旋转叶片8的转速为1000r·min<sup>-1</sup>。

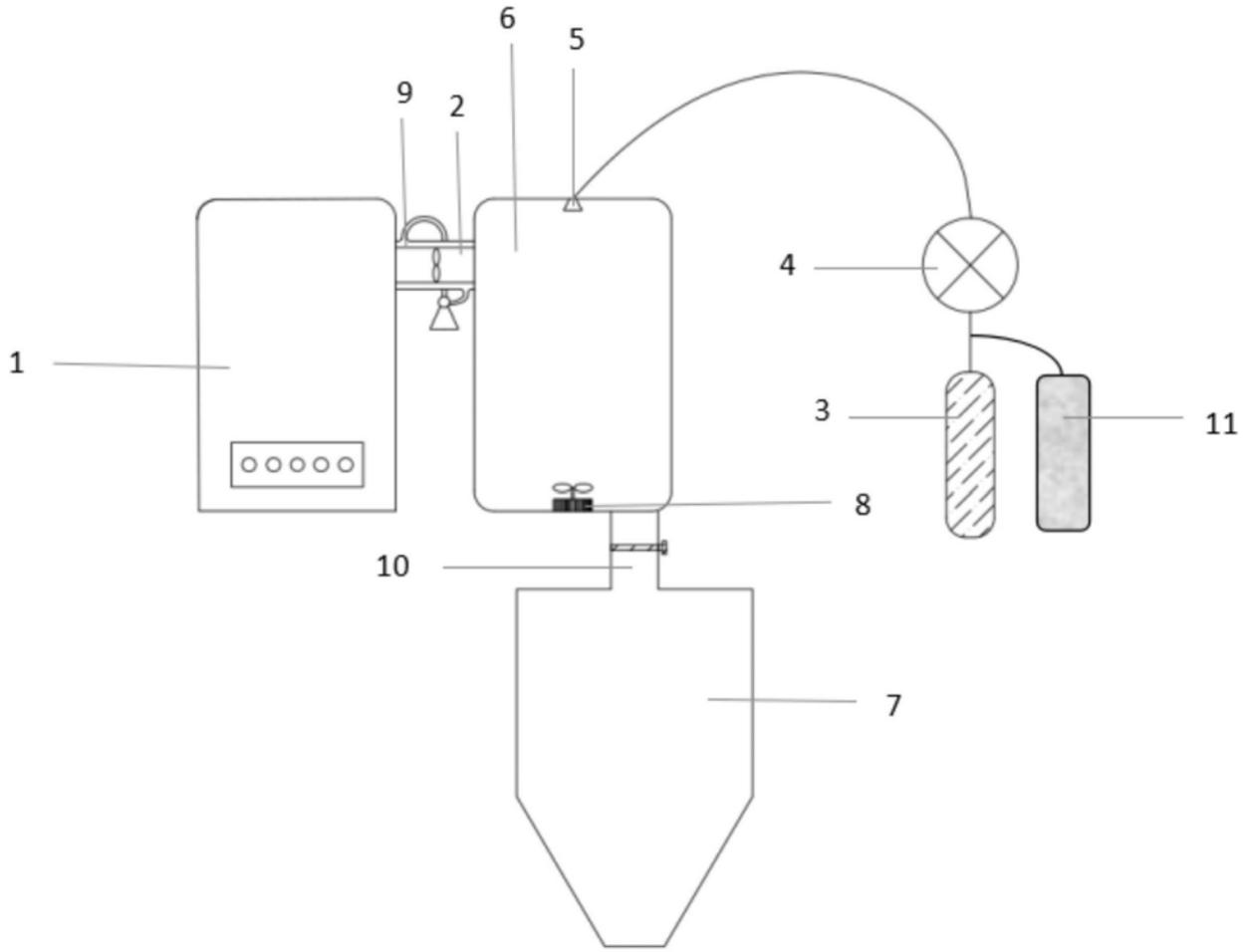


图1