

---

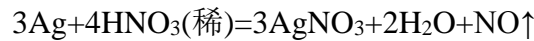
## 湿法银回收中 NO<sub>x</sub> 气体的反应机制简析

利用硝酸溶解金属制备金属盐溶液的方法,是湿法化工行业中普遍采用的方法。在此过程中会不可避免的产生 NO<sub>x</sub> 废气给环境带来污染,无论是传统碱液吸收还是吸收再利用,都不可避免的需要对 NO<sub>x</sub> 废气的反应转化及其理化特性要有一定基础的认识。本文主要讨论 NO<sub>x</sub> 在硝酸水溶液体系中与 O 元素的反应方式。

### (一) 硝酸水溶液中 NO<sub>x</sub> 的主要基础反应

#### 1.1 银废料与硝酸溶液的固液反应

银与不同浓度的硝酸反应如下,可以看到在不考虑气相中的副反应时,该反应的产物中氮氧化物气体以 NO 和 NO<sub>2</sub> 为主。硝酸与废料中其他主要金属(如铜、镍等)的反应,其反应产物也大致相同均是金属硝酸盐与氮氧化物气体。



#### 1.2 溶解反应气相中可能发生的主要反应

必须指出金属与硝酸的反应过程中根据反应条件的不同,在气相中可能还会产生其他的 NO<sub>x</sub> 如 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,事实上由于 NO<sub>x</sub> 无论在气相还是在液相上均同时发生反应和传质,因此 NO<sub>x</sub> 的吸收过程极为复杂,氮氧化物在吸收与转化过程中可能发生的反应如下,其中  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的反应速率与 NO 浓度的平方成正比,并且随着温度的下降而增加。而  $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$  的反应速度非常快,因此若假设气相中无氧气分压时,气相中的氮氧化物则主要以 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式而存在。



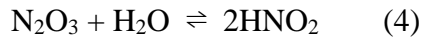
#### 1.3 气相吸收过程中的主要反应

从 1.2 的气相反应中可以看到,氧分压对气相组成成分的影响至关重要。

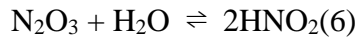
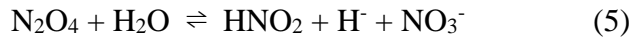
- a) 若氧分压极低时,则气相组成主要以 NO 为主,并会有一定量的 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在,此时吸收反应如下,而气相中大量的 NO 无法被吸收,并是气相压

---

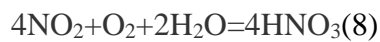
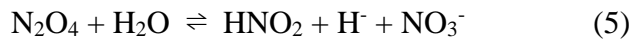
力的主要提供者。



- b) 若氧分压适中时，则气相组成主要以  $\text{N}_2\text{O}_3$  和  $\text{N}_2\text{O}_4$  为主，并会有一些量的  $\text{NO}_2$  存在，此时吸收反应如下，若氧分压得不到及时补充则反应(7)中所生成的  $\text{NO}$  就无法被吸收。

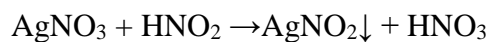


- c) 若氧分压较大时，则气相组成主要以  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  为主，则吸收反应如下，此时气相压力主要由氧来提供。



#### 1.4 气相中通入氧气的作用

- a) 通入氧气不仅有助于将  $\text{NO}$  转化为  $\text{NO}_2$ ，而且当气相中的氧分压足够大时，则吸收反应以(5)、(6)和(8)为主，这就避免了吸收过程中反应产物中的  $\text{NO}$  量，减少了吸收反应的循环次数，提高了吸收效率。事实上不仅氧气能够将  $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$ ，硝酸溶液同样具有类似的作用，且当硝酸的质量分数  $W_{\text{HNO}_3} < 30\%$  时，在液相中发生  $\text{NO}$  氧化变为  $\text{NO}_2$ ；当  $W_{\text{HNO}_3} > 60\%$  时，氧化在气相中发生。
- b) 阻止溶解初期  $\text{AgNO}_2$  的生成，氮氧化物的吸收产物中有亚硝酸的生成，而在溶解初期硝酸银溶液还未达到饱和，这就为  $\text{AgNO}_2$  的生成提供了条件其反应如下，当氧气充足时  $2\text{AgNO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{AgNO}_3$  有助于亚硝酸银转化为硝酸银。



- c) 将亚硝酸转化为硝酸，在吸收过程中所生成的亚硝酸在氧气作用下发生如下反应  $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^-$ 。

## (二) $\text{NO}_x$ 废气的回收再利用

---

通过以上  $\text{NO}_x$  反应的理论分析可以看出，若在氮氧化物产生量不大时，在硝酸溶解过程中采用通入氧气的方式去在反应溶液中直接吸收氮氧化物，并将其转化为硝酸的处理方法从理论上讲是可以实现的。但在实际的应用中该废气处理方式不如碱塔吸收普遍，其主要原因是，该工艺实现的难点在于找到维持气相平衡时，有利于溶解反应和吸收反应的各控制参数并能实现处理过程的自动控制。

通过系统对  $\text{NO}_x$  气体的反应干预，是可以实现在孤立系统中完成  $\text{NO}_x$  废气的吸收再利用。

### (三) $\text{NO}_x$ 废气的回收再利用的实践效果

利用密封的溶解反应釜中，利用富氧传感器、各类电控阀门和温度控制传感器以及 PLC 集中控制中心，通过对反应釜内反应速率和气氛的调节，实现了  $\text{NO}_x$  废气的回收再利用。

其主要方法是，在装料前先进行废料称重，计算出精确的耗酸量，然后设定加酸流量在保证最优溶解速度的同时，通过调节进氧量和溶解温度，使釜内各气相压力维持平衡，从而实现在不超过溶解釜允许压力的条件下，完成溶解与氮氧化物的吸收。

目前该工艺已完成了硝酸溶解过程中对铜粉、纯银板和  $\text{AgCuONiO}/\text{Cu}$  箔带  $\text{NO}_x$  废气的回收再利用。在不使用传统废气塔的条件下，采用通氧搅拌的方式将氮氧化物吸收在反应溶液中重新形成硝酸，在实现不排放氮氧化物的同时提高了硝酸的利用效率，大大的节约了资源。该方法目前已应用于实际的银回收生产过程中。