

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610141746. X

[51] Int. Cl.

C01B 31/32 (2006.01)

B01D 53/34 (2006.01)

F27B 3/10 (2006.01)

C01B 3/12 (2006.01)

C01C 1/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100427391C

[22] 申请日 2006.9.30

[21] 申请号 200610141746. X

[73] 专利权人 宁夏英力特电力集团股份有限公司

地址 750001 宁夏回族自治区银川市金凤区长城东路 297 号

共同专利权人 宁夏英力特化工股份有限公司

[72] 发明人 李智钦 田继生

[56] 参考文献

CN1456546A 2003.11.19

CN1600410A 2005.3.30

CN1478585A 2004.3.3

CN1394667A 2003.2.5

JP2002126448A 2002.5.8

CN1724369A 2006.1.25

审查员 张凡忠

[74] 专利代理机构 宁夏专利服务中心

代理人 徐淑芬

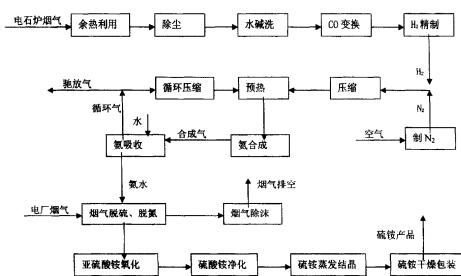
权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

电石炉尾气的处理与再利用方法

[57] 摘要

本发明涉及一种电石炉尾气的处理与再利用方法，该方法是将电石炉尾气制备成合成氨，合成氨再用于烟道气的脱硫、脱氮处理，最终制备成硫酸氨副产品。该方法解决了烟气脱硫中氨的来源问题，工艺简单，成本低，无二次污染。本发明的方法利用电石炉烟气制备的氨气来处理锅炉烟气的脱硫、脱氮问题，解决了烟气脱硫中的氨来源问题，脱硫成本低，无二次污染问题的产生，该方法不仅可以实现电石炉尾气的回收利用，降低电石炉尾气对环境的污染，又可以治理(电厂)烟气的二氧化硫、氮氧化物对环境的污染，同时还可以生产出化肥产品硫酸铵，达到以废治废，降低治废成本，实现废物循环利用。



1. 一种电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征在于该方法包括如下步骤：电石炉尾气的预处理过程，尾气合成氨过程，氨的吸收及输送过程，氨水烟气脱硫、脱氮过程，脱硫液处理过程，其中

所述的电石炉尾气的预处理过程包括电石炉尾气的降温、除尘及净化过程；

所述的尾气合成氨过程采用多段变换工艺将 CO 变换成 H₂，变换气除 CO₂和制取 N₂采用变压吸附工艺，合成氨采用中压法；

所述的氨的吸收及输送过程为用水吸收氨，制成氨水，通过泵输送并用于锅炉烟气脱硫、脱氮；

所述的氨水烟气脱硫、脱氮过程为烟气进入脱硫塔后，与包含氨水浆液的喷浆接触，生成亚硫酸铵，亚硫酸铵与烟气中的 NO₂反应生成硫酸铵与 N₂；随后多余的亚硫酸铵在配备在脱硫塔中的氧化槽中被氧化为硫酸铵，控制脱硫液中硫酸铵的结晶体含量 3~4%；

脱硫液处理过程是指硫酸铵经浓缩、结晶、脱水后制成为符合标准的化肥产品。

2、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述电石炉尾气降温是指将电石炉尾气送入副产蒸汽锅炉中进行降温。

3、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述除尘过程是在一级多管除尘器中实现。

4、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述净化过程是采用水洗冷却、碱洗脱硫，净化后的尾气 CO 纯度达 90%以上。

5、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述 CO 变换过程是通过 4 段变换来实现的。

6、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述分离 CO₂和制取 N₂采用分子筛变压吸附方式。

7、按照权利要求 1 或 5 或 6 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：上述经变换和脱碳后的原料气还需用先甲醇化后甲烷化的方法，除去 CO 和 CO₂。

8、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述合成氨压力控制在 30~40MPa。

9、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：上述完成氨吸收过程后，剩余气体被重新进入氨合成塔进行反应。

10、按照权利要求 1 所述的电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征是：所述氨水烟气脱硫、脱氮过程中脱硫液 PH 值控制在 6.5~7.0。

电石炉尾气的处理与再利用方法

技术领域

本发明属于环境保护技术领域，特别是涉及一种电石炉尾气的处理与再利用方法。

背景技术

电石炉在生产过程中会产生大量的烟气，如密闭电石炉烟气中含有80%以上的一氧化碳，还含有大量粉尘和少量氮气、氢气等。目前，已知的电石烟气的处理通常是先进行除尘处理，然后直接排放或用做燃料。

电石生产是一种高载能产业，在大规模电石生产企业的附近，往往需要配套大型的电力企业。电力、化工、冶金等行业普遍使用的锅炉、窑炉所排放的烟废气含有大量的二氧化硫等，对大气造成严重的污染。目前，国内普遍采用石灰/石灰石—石膏法对上述锅炉烟气进行处理，石灰/石灰石—石膏法主要是利用石灰或石灰石可以和二氧化硫反应的特点，对烟气进行湿法脱硫洗涤，达到净化烟气的目的，该方法的脱硫副产物为石膏，由于受到产品质量和市场的制约，往往不能商品化，只能占用土地进行抛弃堆放，形成二次污染；用氢氧化钠脱硫法，产品副产物可以回收利用，但存在脱硫成本高的缺点；采用合成氨法脱硫，脱硫副产品可以回收利用，但是合成氨脱硫剂需要由合成氨工厂提供，也同样存在脱硫成本高、脱硫剂运输、储存较困难等问题。中国专利CN1600410公开了一种“烟道气氨法脱硫及脱硫产物综合利用的一体化方法及设备”，该方法的主要内容是采用氨法脱硫，副产物亚硫酸氢铵和亚硫酸铵需要后续加酸处理，副产品处理工序复杂，还需要解决氨的来源问题，因此脱硫成本高。

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术、经济的缺陷，提供一种电石炉尾气的处理与再利用方法，该方法是将电石炉尾气制备成合成氨，合成氨再用于烟道气的脱硫、脱氮处理，该方法解决了烟气脱硫中氨的来源问题，工艺简单，成本低，无二次污染。

本发明的技术方案如下：

一种电石炉尾气的处理与再利用方法，其特征在于该方法包括如下步骤：电石炉尾气的预处理过程，尾气合成氨过程，氨的吸收及输送过程，氨水烟气脱硫、脱氮过程，脱硫液处理过程，其中

所述的电石炉尾气的预处理过程包括电石炉尾气的降温、除尘及净化过程；

所述的尾气合成氨过程采用多段变换工艺将 CO 变换成 H₂，变换气除

CO₂ 和制取 N₂ 采用变压吸附工艺，合成氨采用中压法；

所述的氨的吸收及输送过程为用水吸收氨，制成氨水，通过泵输送并用于锅炉烟气脱硫、脱氮；

所述的氨水烟气脱硫、脱氮过程为烟气进入脱硫塔后，与包含氨水浆液的喷浆接触，生成亚硫酸铵，亚硫酸铵与烟气中的 NO_x 反应生成硫酸铵与 N₂；随后多余的亚硫酸铵在配备在脱硫塔中的氧化槽中被氧化为硫酸铵，控制脱硫液中硫酸铵的结晶体含量 3~4%；

脱硫液处理过程是指硫酸铵经浓缩、结晶、脱水后制成为符合标准的化肥产品；

所述电石炉尾气降温是指将电石炉尾气送入副产蒸汽锅炉中进行降温；

所述除尘过程是在一级多管除尘器中实现；

所述净化过程是采用水洗冷却、碱洗脱硫，净化后的尾气 CO 纯度达 90%以上；

所述 CO 变换过程是通过 4 段变换来实现的；

所述分离 CO₂ 和制取 N₂ 采用分子筛变压吸附方式；

上述经变换和脱碳后的原料气还需用先甲醇化后甲烷化的方法，除去 CO 和 CO₂；

所述合成氨压力控制在 30~40MPa。

上述完成氨吸收过程后，剩余气体被重新进入氨合成塔进行反应；

所述氨水烟气脱硫、脱氮过程中脱硫液 PH 值控制在 6.5~7.0。

本发明具有以下技术特点：

1. 在电石烟气的冷却工艺上，考虑了利用高温烟气余热，副产蒸汽；

2. 电石烟气先采用多管除尘、再用水洗，提高了除尘效果；

3. 在合成气除二氧化碳和空分制氮工艺上采用变压吸附工艺，简化了生产工艺；

4. 合成氨后的混合气分离，采用水吸收氨分离工艺，工艺简单、节约能耗；

5. 用废弃的电石烟气合成氨，生产成本低；

6. 氨水直接送电厂用于烟气脱硫、脱氮，价格低，并减少了液氨的运输、储存成本；

7. 亚硫酸铵在脱硫塔内直接氧化，生成硫酸铵，简化了脱硫副产品的处理工艺；

8. 副产品硫酸铵深加工成复合肥销售。

本发明的方法利用电石炉尾气制备的氨气来处理锅炉烟气的脱硫、脱氮问题，解决了烟气脱硫中的氨来源问题，脱硫成本低，无二次污染问题的产生，该方法不仅可以实现电石炉尾气的回收利用，降低电石炉尾气对

环境的污染，又可以治理（电厂）烟气的二氧化硫、氮氧化物对环境的污染，同时还可以生产出化肥产品硫酸铵，达到以废治废，降低治废成本，实现废物循环利用。

具体实施方式

1. 电石炉尾气的预处理过程，包括电石炉尾气的的降温、除尘、和净化过程，其中

降温过程是指用风机将电石炉尾气送入到副产蒸汽锅炉中降温，此过程可产生 1.3~1.5MPa 中压蒸汽；

除尘过程是在一级多管除尘器实现；

净化过程是采用水洗冷却、碱洗脱硫，即将烟气再通过水洗塔、碱洗塔，除去尘粒、焦油、CO₂、硫等杂质，净化后的尾气 CO 纯度达 90%以上。

2、尾气合成氨过程过程采用多段变换工艺将 CO 变换成 H₂，变换气除 CO₂和制取 H₂采用分子筛变压吸附工艺，合成氨采用中压法，具体为：

尾气 CO 与水蒸汽在催化剂的作用下，变换成为合成氨所需要的原料氢。反应式：CO+H₂O→H₂+CO₂ +41.2KJ；由于 CO 的含量高，需考虑四段反应，通过变换，CO 的含量降至 0.5%左右；

变换气中的 CO₂采用分子筛变压吸附的方式除去；

经变换和脱碳后的原料气尚有少量的 CO (<0.5%) 和 CO₂ (<0.1%)，为了防止它们对氨合成催化剂的中毒，需做净化处理，即采用先甲醇化后甲烷化的方法，除去 CO 和 CO₂；

制氮：采用分子筛吸附分离工艺将空气中的氧气和氮气分离制氮；

合成氨：采用中压法，操作压力为 30~40MPa，将氢气和氮气按一定的配比混合的原料气，经压缩至合成需要的压力，采用无油压缩，可解决压缩气体带油问题。压缩后的氢氮混合气需加热到催化剂的起始活性温度后，进入催化剂层进行氨合成反应。

3. 氨的吸收及输送过程：从合成塔出来的混合气中，氨含量为 10~20%，采用水吸收的方法，将氨吸收为氨水，氨水浓度为 15%，然后通过泵输送并作为（电厂）锅炉烟气脱硫、脱氮。

完成氨吸收过程后，剩余气体还含有大量未反应的氢和氮，这部分气体作为循环反应气与新鲜合成气汇合，重新进入氨合成塔进行反应。在流程中设置循环压缩机。

通过连续或间歇放空的办法，将循环气中的惰性气体排出。

由于 CO 变换制氢和氨的合成反应热较大，可用作①预热反应前的氢氮混合气；②加热热水；③预热锅炉给水；④副产蒸汽。

4、氨水脱硫、脱氮过程包括三个步骤：

氨水脱硫剂供给：系统包括储罐和输送泵。氨水通过脱硫塔底部的氧化用分配器与氧化空气和冷却水混合成一定浓度送入脱硫塔。由监控系统

控制氨水的流量。

烟气脱硫、脱氮：烟气由鼓风机通过烟道系统进入脱硫塔。烟气进入脱硫塔后，与包含氨水浆液的喷浆接触，每个喷射层喷头都配有专用的迂回泵。其中的 SO_2 由氨水浆液吸收，生成亚硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ，超过 95% 的 SO_2 会被除去。亚硫酸铵与烟气中的 NO_2 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （硫酸铵）与 N_2 。烟气穿过脱硫塔顶部两个波纹型除雾器，去除气体中的液滴。

亚硫酸氨的氧化：吸收塔配有一个完整的氧化槽用于氧化亚硫酸铵，它有足够的浆液停留时间，保证充分的氧化和硫酸氨结晶体的形成。氧化空气通过安装在氧化槽底部的管道系统和分配器被喷到氧化槽中，氧化空气系统同时也向吸收塔提供冷却作用的冷却水和去除 SO_2 所需的氨水。控制吸收塔中浆液的 PH 值 6.5~7.0，该 PH 值优化了 SO_2 的去除效率和亚硫酸铵的氧化速度。硫酸铵极易溶解，在脱硫塔运行条件下，可达 48% 重量的溶解度，（在脱硫塔中的）硫酸铵溶液处于被饱和并含有 3~4% 重量比的悬浮的硫酸铵结晶体。从脱硫塔中排出的浆液被用来控制硫酸铵结晶的浓度。硫酸铵排除泵将硫酸铵浆液送到后一步处理的装置。

5. 脱硫副产品硫酸氨的处理：硫酸铵肥料的处理设备设计用于生产高质量、现成可用的标准级硫酸铵肥料产品。含有硫酸铵的脱硫液经蒸发结晶、脱水生成硫铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 成干粉状被收集，深加工成复合肥。

附图说明

图 1 为本发明电石炉尾气的处理与再利用方法的工艺流程图。

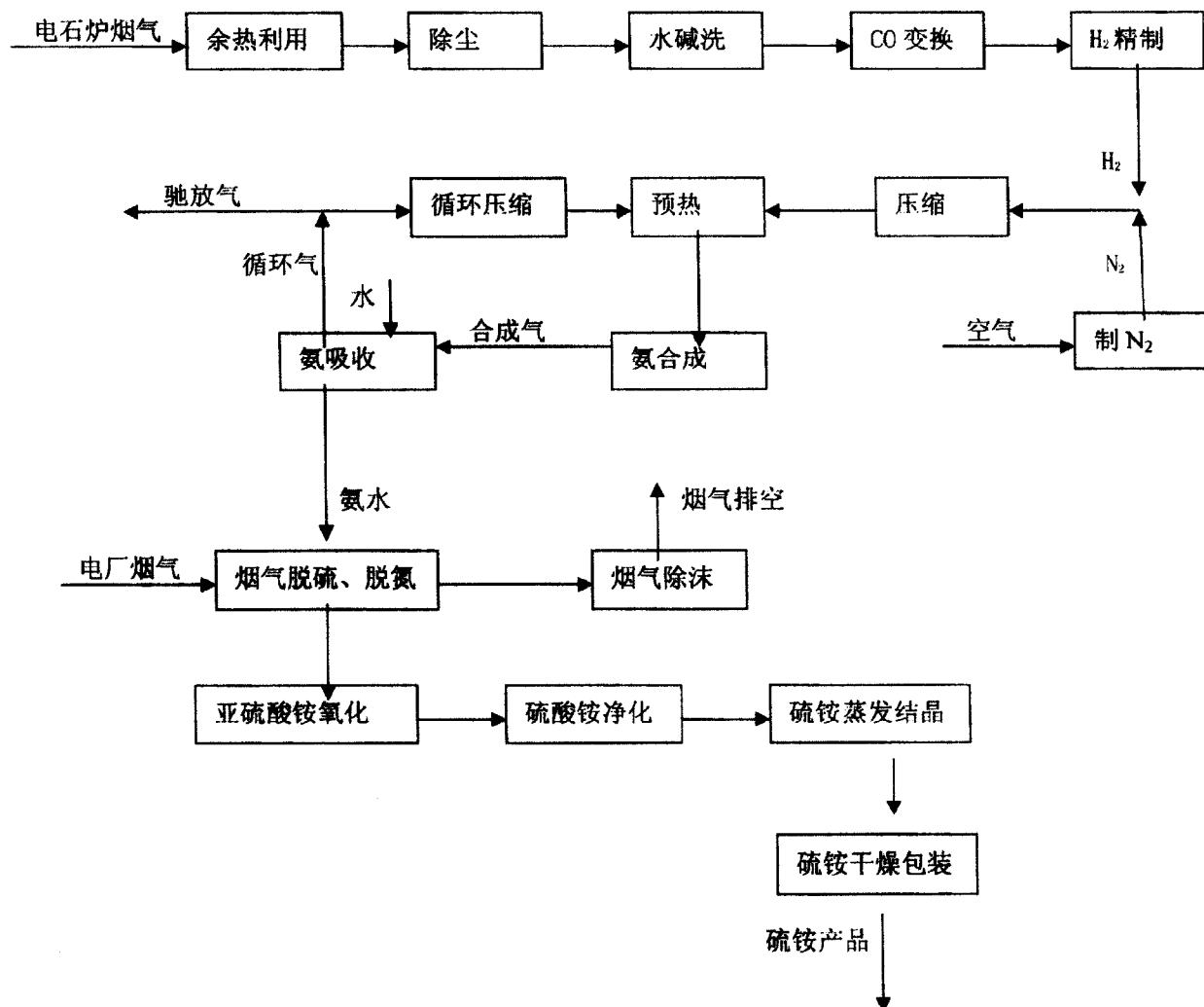


图 1