

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046548**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.26

(21) Номер заявки
202292942

(22) Дата подачи заявки
2022.05.11

(51) Int. Cl. **B01D 53/78** (2006.01)
B01D 53/62 (2006.01)
B01D 53/50 (2006.01)
C01C 1/24 (2006.01)

(54) **СПОСОБ СОВМЕСТНОЙ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИИ И ДЕКАРБОНИЗАЦИИ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АММИАКА И УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

(31) **202110510852.5**

(32) **2021.05.11**

(33) **CN**

(43) **2022.12.21**

(86) **PCT/CN2022/092214**

(87) **WO 2022/237834 2022.11.17**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ЦЗЯННАНЬ ИНВАЙРОНМЕНТАЛ
ПРОТЕКШН ГРУП ИНК. (CN)**

(56) CN-A-113262625
CN-A-104645808
CN-A-109529549
CN-A-103272468
CN-A-103203174
CN-A-102172470
CN-A-102671531
CN-A-102120137
WO-A2-2020012204
US-A1-2015246312

(72) Изобретатель:
**Чжан Цзюнь, Ло Цзин, Сюй Тяньци
(CN)**

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к десульфуризации и декарбонизации технологического газа, содержащего оксиды серы и CO_2 , и связано с областью защиты окружающей среды. В качестве агента десульфуризации и декарбонизации используется аммиак. Газ сначала поступает в зону десульфуризации для осуществления процесса десульфуризации и производства удобрения сульфат аммония. После десульфуризации газ поступает в зону декарбонизации для осуществления процесса декарбонизации с производством удобрения бикарбонат аммония. Декарбонизированный газ, содержащий свободный аммиак, подвергается промывке сначала циркулирующей жидкостью процесса десульфуризации и затем водой. Промывочные жидкости возвращаются в колонну десульфуризации для использования в качестве абсорбента в процессе десульфуризации. Такая технология органически совмещает технологии декарбонизации и десульфуризации и использует кислотосодержащую циркулирующую жидкость процесса десульфуризации для промывки аммиака, с достижением в результате высокой эффективности промывки аммиака и решения проблемы проскока аммиака, ухудшающего эффективность десульфуризации. Предложенный способ является более простым и характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными затратами, одновременно производятся удобрения сульфат аммония и карбонат аммония и отсутствует необходимость закачивать весь CO_2 в подземные геологические формации для захоронения, поскольку часть CO_2 может быть использована для производства продуктов последующей переработки, таких как мочевины, карбонат натрия и т.п. Способ обеспечивает также возможность гибкого регулирования ассортимента получаемых продуктов и возможность использования отработанного аммиака, и в результате по существу практически реализуется обработка отходов с помощью отработанного материала и, таким образом, достигается экономия вследствие возвращения отработанного материала в рабочий цикл.

B1**046548****046548****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к области техники, связанной с защитой окружающей среды, и, в частности, к способу и установке для удаления оксидов серы и диоксида углерода с использованием аммиака.

Уровень техники

Газообразные вещества, присутствующие в воздухе, такие как CO_2 и метан, могут пропускать коротковолновую солнечную радиацию, но могут препятствовать прохождению длинноволновой радиации от земной поверхности в космическое пространство. С увеличением концентрации газов, вызывающих парниковый эффект, таких как CO_2 , энергия падающего излучения (падающая энергия) превышает энергию выходящего излучения (выходящая энергия), что приводит к увеличению температуры в земной атмосфере, именуемому парниковым эффектом.

Диоксид углерода является основным газом, вызывающим парниковый эффект, и основным источником его выбросов является сжигание ископаемых видов топлива. По общему выбросу CO_2 первое место в мире занимает Китай. Структура энергетической системы в Китае с углем, как основным источником энергии, сохранится какое-то время, и угольная энергетика по-прежнему будет основой энергоснабжения дополнительной энергией в период пиковых нагрузок для бесперебойного энергоснабжения и энергобезопасности. Китай обещал достичь пика выбросов CO_2 к 2030 г. и углеродной нейтральности до 2060 г. Улавливание, накапливание и утилизация CO_2 , присутствующего в отходящих газах, играет важную роль в контроле и уменьшении выбросов парникового газа, и в решении проблем парникового эффекта и глобального потепления.

В настоящее время наиболее распространенным методом снижения уровня CO_2 , принятым во всем мире, является метод, использующий амины. Возможные проблемы, связанные с этим методом, заключаются в высоких производственных затратах и большом количестве отходов, обработка которых затруднительна. Новые методы декарбонизации активно исследовались в Китае и других странах. По сравнению с методом, использующим амины, метод, использующий аммиак, обеспечивает более простую регенерацию, низкие эксплуатационные затраты, и побочным продуктом декарбонизации является удобрение бикарбонат аммония. В качестве альтернативы, часть циркуляционной жидкости процесса декарбонизации может быть регенерирована с получением CO_2 , который может быть использован для получения продуктов дальнейшей обработки, таких как мочевины, карбонат натрия, поликарбонат и т.д., или может быть использован для повышения нефтеотдачи пластов, производства напитков, сварки и нагнетания CO_2 непосредственно в глубокие геологические формации или океаны. Бикарбонат аммония представляет собой соединение, содержащее много питательных веществ, и является типичным удобрением, которое может обеспечить необходимые для растений азот и CO_2 одновременно, подходящее, в частности, для современного сельского хозяйства с гидропонной культурой и выращивания растений в теплицах, обеспечивая утилизацию CO_2 , рецикл углерода, и предотвращение возможного вторичного загрязнения и аварии с экологическими последствиями, связанными с долгосрочным хранением углерода в геологических формациях. По сравнению с декарбонизацией, включающей использование аминов, аммиак обеспечивает высокую эффективность абсорбции CO_2 и более простую регенерацию бикарбоната аммония, что значительно снижает затраты на декарбонизацию.

Метод декарбонизации на основе аммиака находился в фокусе исследований и представляется наилучшим путем решения проблемы парниковых газов. Однако аммиак является летучим веществом, и декарбонизацию необходимо проводить в щелочной среде, что является причиной увеличения проскока аммиака. Проскок аммиака приводит к повышенным затратам на декарбонизацию и вторичному загрязнению, что обуславливает необходимость решения этой проблемы.

В патентном документе CN 104707451 А описан способ улавливания углерода из отходящего газа, основанный на использовании аммиака, и химического синтеза, которые осуществляются в установке для абсорбции отходящего газа и синтеза. Указанная установка для абсорбции газа и синтеза включает трубопроводную линию для отходящего газа, абсорбционную колонну и колонну карбонизации, которые соединены параллельно, колонну для удаления аммиака и устройство для разделения газа и жидкости. В качестве абсорбента для улавливания CO_2 , содержащегося в отходящем газе, используется водный раствор аммиака, а сульфат натрия используется в качестве вещества для получения химических продуктов, таких как карбонат натрия и бикарбонат натрия. Для удаления аммиака из остаточного газа, содержащего аммиак после декарбонизации, используется способ простой промывки водой, который приводит к значительному проскоку аммиака.

В патентном документе CN 201110039363.2 описаны установка и способ, в которых для улавливания и абсорбции диоксида серы и диоксида углерода при нормальном давлении используется технологический процесс на основе использования аммиака, в котором сначала осуществляется десульфуризация и затем декарбонизация, и в системах десульфуризации и декарбонизации используется множество теплообменников для поддержания температуры абсорбции. При этом сначала для десульфуризации и декарбонизации используется концентрированный водный раствор аммиака, и затем для десульфуризации и декарбонизации используется разбавленный водный раствор аммиака. После завершения декарбонизации газ незамедлительно и полностью отводится. Процесс абсорбции, в котором используется водный

раствор аммиака только при низкой температуре и низкой концентрации, не может в достаточной степени уменьшить проскок аммиака. Кроме того, концентрация водного раствора аммиака не может быть слишком низкой, и водный раствор аммиака с низкой концентрацией может содержать большое количество воды, что препятствует кристаллизации сульфата аммония и бикарбоната аммония, продуктов десульфуризации и декарбонизации, соответственно.

В патентном документе CN 104874272 A описаны способ и установка для совместной десульфуризации и улавливания диоксида углерода, в которой SO_2 , присутствующий в отходящем газе, сначала удаляется в устройстве для десульфуризации на основе аммиака, и затем перед поступлением в колонну декарбонизации, отходящий газ охлаждается в охлаждающем устройстве непосредственного контакта. После завершения декарбонизации газ поступает в колонну промывки аммиака, в которой для промывки используется вода. После промывки отходящий газ направляется в нагревательное устройство непосредственного контакта, в котором некоторое количество аммиака удаляется в процессе контактного нагрева при распылении. Водный раствор, отведенный из охлаждающего устройства непосредственного контакта, используется в качестве раствора, контактирующего при его распылении, и после непосредственного контакта при распылении этот раствор охлаждается в охлаждающей башне и используется для охлаждения путем непосредственного контакта при его распылении. Раствор аммиака, полученный в промывочной башне, в которой для промывки используется вода, поступает в колонну декарбонизации для проведения декарбонизации или поступает в отпарную колонну для удаления аммиака. В контактную регенерационную колонну для повышения эффективности промывки аммиака добавляют кислотный реагент, а именно, серную кислоту. При осуществлении этого способа могут возникнуть следующие проблемы. Возвращение воды после процесса прямоточной промывки водой для декарбонизации приводит к добавлению в систему декарбонизации большого количества воды, что увеличивает капитальные и производственные затраты. Дополнительная промывка аммиака серной кислотой связана с потреблением серной кислоты. Описанный выше способ усложнен необходимостью использования отдельных устройств для контактного охлаждения и повторного контактного нагрева, что приводит к высоким капитальным и производственным затратам.

Сущность изобретения

В связи с вышеизложенным в соответствии с настоящим изобретением разработана технология совместной десульфуризации и декарбонизации на основе использования аммиака, базирующаяся на полученных опытных данных по аммиачной десульфуризации. В процессе десульфуризации температуру абсорбирующей жидкости и/или технологического газа понижают для того, чтобы она соответствовала температурным требованиям последующего процесса декарбонизации; после декарбонизации технологический газ, содержащий аммиак, сначала подвергается процессу абсорбции циркулирующей жидкостью процесса десульфуризации, и циркулирующий раствор с абсорбированным аммиаком возвращается в рабочую зону десульфуризации для осуществления десульфуризации; в результате количество аммиака, добавляемого для десульфуризации, уменьшается; выходящий газ после десульфуризации дополнительно промывают свежей водой, и после промывки промывочная вода, содержащая аммиак, также возвращается в зону десульфуризации в качестве добавочной промывочной воды для очистки от твердых частиц в процессе десульфуризации; водный конденсат, полученный в зоне промывки процесса десульфуризации при очистке от твердых частиц, очищается посредством устройства мембранного разделения, полученная очищенная вода используется в качестве добавочной воды для промывки аммиака, а её избыток может быть отведен из устройства для внешнего применения.

Настоящее изобретение может обеспечить следующие преимущества:

1. Хорошая эффективность промывки, достигаемая за счет использования в процессе десульфуризации кислотосодержащей абсорбирующей жидкости для промывки технологического газа, содержащего аммиак;
2. Использование после декарбонизации циркулирующей жидкости процесса десульфуризации для удаления аммиака, присутствующего в технологическом газе, и непосредственное использование циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, полученной в результате промывки аммиака при десульфуризации, что упрощает процесс и реализует совместную десульфуризацию и декарбонизацию;
3. Непосредственное использование промывочной воды, содержащей аммиак, после промывки аммиака в качестве добавочной воды для очистки от твердых частиц при десульфуризации, что уменьшает количество добавляемой воды, используемой при десульфуризации;
4. Отсутствует необходимость в использовании отдельного устройства для контактного охлаждения, что упрощает технологический процесс;
5. Рецикл водяного конденсата после очистки посредством мембранного разделения, ограничивающий отвод отработанной воды;
6. Производство удобрений сульфат аммония и бикарбонат аммония и возможность регенерации циркулирующей жидкости процесса декарбонизации, частично или полностью, с получением CO_2 . Полученный CO_2 может быть использован для производства напитков, увеличения нефтеотдачи, сварки и производства продуктов последующей переработки, таких как мочевина, бикарбонат натрия, карбонат натрия, поликарбонат, полиуретан, бикарбонат калия, CO_2 для использования в пищевой промышленно-

сти, удобрение из газообразного CO_2 , бикарбонат калия и тому подобное, что исключает необходимость захоронения всего количества CO_2 в геологические формации и, действительно, позволяет практически реализовать снижение углеродсодержащих выбросов; и

7. Исключение необходимости поддержания концентрации SO_2 на выходе зоны десульфуризации так, чтобы она не превышала 2 ppm, и удаление оксидов серы, которые не были удалены в зоне десульфуризации, в системе декарбонизации, в результате чего в системе десульфуризации снижаются капитальные и производственные затраты.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 - иллюстративная блок-схема, соответствующая воплощению способа согласно изобретению.

Фиг. 2 - установка для осуществления совместной аммиачной десульфуризации и декарбонизации в соответствии с воплощением настоящего изобретения.

Фиг. 3 - участок регенерации CO_2 установки для осуществления совместной аммиачной десульфуризации и декарбонизации в соответствии с воплощением изобретения.

На фиг. 2 и 3 номера позиции обозначают следующее:

- 1) технологический газ;
- 2) зона десульфуризации;
- 3) циркуляционный насос 1 процесса десульфуризации;
- 4) теплообменник-а процесса десульфуризации;
- 5) циркуляционный насос-а процесса десульфуризации;
- 6) насос для выпуска сульфата аммония;
- 7) воздух окисления;
- 8) подача дополнительного аммиака в систему десульфуризации;
- 9) ёмкость для циркулирующей воды процесса десульфуризации;
- 10) циркуляционный насос-б процесса десульфуризации;
- 11) теплообменник-б процесса десульфуризации;
- 12) остаточный газ после десульфуризации;
- 13) ёмкость для циркулирующей воды процесса десульфуризации;
- 14) конденсат отходящего газа;
- 15) устройство мембранного разделения;
- 16) концентрированный раствор, полученный после мембранного разделения;
- 17) очищенная вода после мембранного разделения, отводимая за пределы установки;
- 18) очищенная вода, поступающая в зону промывки аммиака;
- 19) зона декарбонизации;
- 20) циркуляционный насос промывки твердых частиц;
- 21) циркуляционный насос колонны декарбонизации;
- 22) насос для выпуска из колонны декарбонизации;
- 23) остаточный газ после декарбонизации;
- 24) подвод дополнительного аммиака в систему декарбонизации;
- 25) зона промывки аммиака;
- 26) циркуляционный насос-а зоны промывки аммиака;
- 27) циркуляционный насос-б зоны промывки аммиака;
- 28) ёмкость для воды промывки аммиака;
- 29) отвод воды промывки аммиака;
- 30) отходящий газ на очистку;
- 31) сепаратор для разделения жидкости и твердого сульфата аммония;
- 32) сушилка для сушки сульфата аммония;
- 33) машина для упаковки сульфата аммония;
- 34) продукт сульфат аммония;
- 35) кислотосодержащая жидкость, используемая при десульфуризации;
- 36) возвращенная жидкость процесса десульфуризации;
- 37) сепаратор для разделения жидкости и твердого бикарбоната аммония;
- 38) сушилка для сушки бикарбоната аммония;
- 39) машина для упаковки бикарбоната аммония;
- 40) продукт бикарбонат аммония;
- 41) колонна регенерации CO_2 ;
- 42) теплообменник раствора;
- 43) ребойлер;
- 44) охладитель с проточной водой;
- 45) охладитель с охлажденной водой;
- 46) буферная ёмкость для CO_2 ;
- 47) компрессор для сжатия CO_2 ;

- 48) заправка в бутылки или цистерны;
- 49) устройство для последующей переработки CO_2 ;
- 50) система с тепловым насосом;
- 51) водяной пар;
- 52) конденсат;
- 53) технологическая вода;
- 54) подача охлажденной воды;
- 55) возврат охлажденной воды.

Подробное описание предпочтительных воплощений

Изобретение обеспечивает установку и способ совместной аммиачной десульфуризации и декарбонизации. В установке и способе используется аммиак для извлечения оксидов серы и CO_2 и производства удобрений в виде сульфата аммония и бикарбоната аммония. Установка содержит зону аммиачной десульфуризации, зону аммиачной декарбонизации, зону промывки аммиака, систему последующей обработки сульфата аммония и систему последующей обработки бикарбоната аммония. Аммиак используется в качестве и десульфуризатора и декарбонизатора. Газ сначала поступает в зону десульфуризации для десульфуризации с получением удобрения сульфата аммония. Десульфурированный газ поступает в зону декарбонизации для извлечения присутствующего в нем диоксида углерода и получения удобрения бикарбоната аммония. Декарбонизированный газ, содержащий свободный аммиак, поступает в зону промывки аммиака для промывки раствором сульфата аммония и последующей промывки водой. После завершения промывки аммиака, раствор сульфата аммония, содержащий аммиак, и водный раствор возвращаются в колонну десульфуризации, где они могут быть использованы в качестве абсорбента для десульфуризации. Вышеупомянутые функциональные зоны установки могут быть объединены в одной колонне или могут быть реализованы в некотором количестве колонн. Зона десульфуризации может быть разделена на ряд секций, включающих секцию охлаждения и концентрирования, секцию абсорбции и секцию удаления твердых частиц. Каждая из этих секций может содержать, по меньшей мере, один ярус с орошающей жидкостью, и последовательное прохождение газа через соседние секции обеспечивается размещенными между ними устройством/элементом.

В некоторых предпочтительных воплощениях секция удаления твердых частиц разделена на две части, из которых в первой части удаление твердых частиц осуществляется посредством циркуляционной промывки распылением концентрированного раствора, содержащего сульфат аммония, а во второй части для удаления твердых частиц посредством циркуляционной промывки используется разбавленный раствор, содержащий сульфат аммония. Между этими частями может быть размещено устройство/элемент, обеспечивающие прохождение через них газа. Концентрация концентрированного раствора сульфата аммония, используемого в первой части секции удаления твердых частиц, может поддерживаться в интервале 5-40%, предпочтительно 10-30%, а величина pH - в интервале 3-7, предпочтительно 3-5,5. Концентрация разбавленного раствора сульфата аммония, используемого во второй части для удаления твердых частиц, может поддерживаться в интервале 0,02-10%, предпочтительно 0,03-5%, а величина pH - в интервале 3-7.

В некоторых предпочтительных воплощениях установка в соответствии с изобретением содержит в зоне десульфуризации проточную ёмкость, включающую камеру окисления и камеру добавления аммиака, которые сообщаются между собой, при этом камера окисления выполнена с возможностью обеспечения контакта и проведения химической реакции, по меньшей мере, между частью жидкости, возвращаемой из участка абсорбции, и кислородсодержащим газом, и отвода, по меньшей мере, части жидкой фазы в первую часть секции удаления твердых частиц и в зону промывки аммиака; камера добавления аммиака сообщается по текучей среде с камерой окисления и обеспечивает смешивание, по меньшей мере, части орошающей жидкости из секции абсорбции с аммиачным абсорбентом, а также допускает отвод из неё потока жидкости, направляемого в секцию абсорбции.

Способ совместной десульфуризации и декарбонизации включает последовательное осуществление следующих стадий:

- 1) удаление части SO_2 , присутствующего в технологическом газе, с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфурации;
- 2) удаление части CO_2 , присутствующего в технологическом газе, с использованием циркулирующей жидкости процесса декарбонизации; и
- 3) удаление части свободного аммиака, присутствующего в технологическом газе, с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, и возвращение циркулирующей жидкости процесса десульфуризации в систему десульфуризации после абсорбции свободного аммиака.

В некоторых воплощениях на стадии 3) циркулирующая жидкость процесса десульфуризации из камеры окисления проточной ёмкости процесса десульфурации используется для удаления части свободного аммиака, присутствующего в технологическом газе, и указанная циркулирующая жидкость процесса десульфуризации после абсорбции свободного аммиака возвращается в систему десульфуризации.

В некоторых воплощениях стадия 1) и стадия 2) обеспечивают возможность получения продуктов, включающих удобрение сульфат аммония и удобрение бикарбонат аммония.

В некоторых воплощениях степень удаления CO_2 на стадии 2) может находиться в интервале 30-98%.

В некоторых воплощениях по меньшей мере часть циркулирующей жидкости процесса декарбонизации может быть направлена в устройство последующей обработки бикарбоната аммония для получения удобрения бикарбоната аммония, или по меньшей мере часть циркулирующей жидкости процесса декарбонизации может быть направлена в колонну регенерации CO_2 для получения газообразного оксида углерода. Полученный таким образом CO_2 может быть использован для получения одного или более напитков, для увеличения нефтеотдачи, сварки или производства продуктов последующей переработки, таких как мочевины, бикарбонат натрия, карбонат натрия, поликарбонат, полиуретан, бикарбонат натрия, CO_2 для использования в пищевой промышленности, удобрение из углекислого газа, бикарбонат калия и тому подобное.

В некоторых воплощениях способ согласно настоящему изобретению между стадией 2) и стадией 3) дополнительно включает стадию 4) удаления части свободного аммиака, присутствующего в технологическом газе, с использованием технологической воды и/или после проведения стадии 3) включает стадию 5) дополнительного удаления части свободного аммиака, присутствующего в технологическом газе, с использованием технологической воды.

Циркулирующая жидкость процесса десульфуризации включает концентрированную циркулирующую жидкость и абсорбирующую циркулирующую жидкость. В некоторых воплощениях концентрированная циркулирующая жидкость имеет величину pH в интервале 1-6, предпочтительно 2-4,5, концентрацию сульфита аммония в интервале 0-0,2% и концентрацию сульфата аммония в интервале 10-60%, а циркулирующая абсорбирующая жидкость имеет величину pH в интервале 4,5-6,5, предпочтительно 4,8-6,2, концентрацию сульфита аммония в интервале 0,1-3%, концентрацию сульфата аммония в интервале 10-38%.

В некоторых воплощениях величина pH циркулирующей жидкости процесса декарбонизации находится в интервале 7-13, предпочтительно 7,5-11, более предпочтительно 8-9,5, концентрация бикарбоната аммония 3-40%, предпочтительно 10-22%, и молярное отношение NH_3/CO_2 в интервале 0,6-4, предпочтительно 1,2-3, более предпочтительно 2-2,5.

В некоторых воплощениях температура абсорбции в процессе десульфуризации находится в интервале 5-55°C, предпочтительно 15-50°C, более предпочтительно 20-40°C, а температура абсорбции в процессе декарбонизации находится в интервале 0-45°C, предпочтительно 5-40°C, более предпочтительно 10-30°C. Для охлаждения циркулирующей жидкости процесса декарбонизации и циркулирующей жидкости десульфуризации может быть использован метод охлаждения с использованием теплового насоса. Температура охлажденной воды, полученной при использовании теплового насоса, может находиться в интервале 3-25°C, предпочтительно 5-10°C.

Источником энергии для работы теплового насоса может быть один или большее число источников, выбранных из горячей воды, водяного пара и электрической энергии. В качестве холодного источника может быть использована проточная вода или обессоленная вода. В случае использования обессоленной воды эта вода после теплообмена может быть направлена в низкотемпературный экономайзер, работающий на угле, для снижения расхода угля на тонну генерируемого водяного пара.

В некоторых воплощениях зона десульфуризации обеспечена охлаждающим устройством для регулирования температуры отходящего газа в процессе десульфуризации в интервале 5-55°C, предпочтительно 20-40°C. Указанные интервалы температур могут соответствовать требованиям к температуре для проведения последующей декарбонизации. Охлаждающее устройство может быть расположено на трубопроводной линии циркуляции для циркулирующей жидкости для процесса десульфуризации для охлаждения циркулирующей жидкости для процесса десульфуризации. После охлаждения охлажденная циркулирующая жидкость процесса десульфуризации дополнительно охлаждает обрабатываемый отходящий газ после десульфуризации. Некоторое количество охлаждающих устройств может быть установлено, например, на трубопроводной линии циркуляции и процесса абсорбции в секции абсорбции и секции удаления твердых частиц, предпочтительно на линии промывочной воды, используемой во второй части секции удаления твердых частиц. Полученный при промывке конденсат может быть очищен с помощью мембранного разделения. Концентрированный раствор может поступать в секцию абсорбции процесса десульфурации, а чистая вода может быть использована в качестве добавляемой воды для промывки аммиака или может быть направлена для внешнего использования.

В некоторых воплощениях охлаждающее устройство может быть установлено на линии технологического газа, на входе, внутри или на выходе зоны десульфуризации. В качестве охлаждающего агента может быть использована проточная циркулирующая вода или охлажденная вода, по отдельности или в комбинации.

В некоторых воплощениях циркулирующий раствор, используемый в процессе десульфуризации для промывки аммиака, может быть отобран из потока циркулирующего промывочного раствора колонны десульфуризации и после промывки аммиака циркулирующий раствор процесса десульфурации может быть возвращен для десульфуризации в зону аммиачной десульфуризации. Величина pH циркулирующего раствора, используемого в процессе десульфурации для промывки аммиака, может поддержи-

ваться в интервале 2,5-7,5, предпочтительно 3-5,5. В некоторых воплощениях циркулирующий раствор процесса десульфурации, используемый для промывки аммиака, может отводиться из камеры окисления проточной ёмкости системы десульфурации.

В некоторых воплощениях величина рН промывочной технологической воды, используемой в зоне промывки аммиака, может поддерживаться в интервале 3-7. По меньшей мере часть полученного водного раствора после аммиачной промывки с использованием технологической воды может поступать, в качестве добавочной воды, в циркулирующую жидкость, используемую во второй части секции удаления твердых частиц колонны десульфурации. При этом концентрация сульфата аммония в циркулирующей жидкости может поддерживаться в интервале 0-5%, предпочтительно 0,02-2%.

В некоторых воплощениях часть воды, промывающей циркулирующую жидкость во второй части секции удаления твердых частиц, может откачиваться насосом и направляться в мембранное разделительное устройство для очистки. Полученная очищенная вода может быть использована в качестве добавочной воды в зоне промывки аммиака, чтобы поддерживать концентрацию аммиака в промывочной воде и, в свою очередь, концентрацию разбавленного раствора сульфата аммония в зоне десульфурации. Концентрированный раствор из мембранного разделительного устройства может быть направлен в секцию абсорбции процесса десульфурации.

В некоторых воплощениях в зоне декарбонизации и в зоне промывки аммиака могут быть использованы одна абсорбционная колонна или комбинация абсорбционных колонн, включающих распылительную абсорбционную колонну, тарельчатую абсорбционную колонну, насадочную абсорбционную колонну и абсорбционную колонну с подвижным клапаном.

В некоторых воплощениях суспензия, содержащая сульфат аммония, полученная в результате десульфурации, может быть направлена в систему последующей обработки сульфата аммония. После разделения жидкости и твердой фазы влажный сульфат аммония может быть осушен и упакован в качестве продукта сульфата аммония. В качестве альтернативы, продукт, содержащий влажный сульфат аммония, может быть полностью отведен за пределы установки. Раствор из сепаратора для разделения жидкой и твердой фаз может быть возвращен в зону десульфурации. В том случае, если получен раствор сульфата аммония, этот раствор перед вводом в устройство для разделения жидкой и твердой фаз необходимо подвергнуть испарению и кристаллизации с образованием суспензии, содержащей сульфат аммония.

В некоторых воплощениях суспензия, содержащая сульфат аммония, полученная в колонне декарбонизации, может быть направлена в устройство для разделения жидкой и твердой фаз. Жидкость после разделения может быть возвращена в зону декарбонизации. Влажный бикарбонат аммония может быть высушен и упакован в качестве продукта. В качестве альтернативы, влажный продукт, содержащий бикарбонат аммония, может быть полностью отведен за пределы установки. В некоторых воплощениях по меньшей мере, часть полученного в процессе декарбонизации бикарбоната аммония может быть нагрета с получением CO_2 и раствора аммиака, который может быть возвращен в зону декарбонизации для дальнейшего использования.

В некоторых воплощениях основные рабочие параметры в зоне десульфурации могут включать следующие:

скорость потока газа в безнасадочной колонне, поддерживаемая в интервале 0,5-5 м/с, предпочтительно 2-4 м/с;

плотность распыления циркулирующей жидкости в каждом ярусе в интервале 4-100 м³/м² час, предпочтительно 8-80 м³/м² час;

температура циркулирующей жидкости, поддерживаемая в интервале 5-55°C, предпочтительно 20-40°C;

рН циркулирующей текучей среды, поддерживаемый в интервале 1-7.

В некоторых воплощениях основные параметры в зоне декарбонизации могут включать следующие:

скорость потока газа в безнасадочной колонне, которая поддерживается в интервале 0,1-5 м/с;

температура циркулирующей жидкости, поддерживаемый в интервале 5-40°C, предпочтительно 10-30°C;

рН циркулирующей жидкости, поддерживаемая в интервале 7-11.

В некоторых воплощениях основные параметры в зоне промывки аммиака могут включать следующие:

скорость потока газа в безнасадочной колонне, которая поддерживается в интервале 0,25-5 м/с;

температура, поддерживаемая в интервале 0-50°C, предпочтительно 3-40°C;

рН циркулирующей жидкости, поддерживаемый в интервале 3-10.

В некоторых воплощениях в зону десульфурации и/или зону промывки аммиака для регулирования величины рН циркулирующей жидкости может быть добавлена сильная кислота, например, серная кислота, азотная кислота или соляная кислота.

В некоторых воплощениях установка дополнительно может содержать систему с тепловым насосом для обеспечения охлаждающей способности, необходимой для охлаждения циркулирующей жидкости процесса декарбонизации и циркулирующей жидкости процесса десульфурации. Температура охлажден-

ной воды, полученной с помощью теплового насоса, может находиться в интервале 3-25°C, предпочтительно 5-10°C. Линии подачи охлажденной воды/возврата соединены с отдельными охлаждающими теплообменниками.

В некоторых воплощениях установка дополнительно может содержать колонну регенерации CO₂, в которой происходит регенерация циркулирующей жидкости процесса декарбонизации. Рабочие параметры колонны регенерации CO₂ могут включать следующие:

температура регенерации в нижней части колонны, находящаяся в интервале 90-150°C, предпочтительно 100-130°C;

температура регенерации в верхней части колонны - в интервале 6-100°C, предпочтительно 70-90°C;

давление регенерации в нижней части колонны - в интервале 0,2-0,7 МПа, предпочтительно 0,3-0,5 МПа;

скорость газа в колонне регенерации в интервале 0,2-3 м/с, предпочтительно 0,3-2 м/с.

В некоторых воплощениях установка дополнительно содержит один или большее число компонентов из теплообменника раствора, ребойлера, охладителя с проточной циркулирующей водой, охладителя с охлажденной водой, буферной ёмкости для CO₂ и компрессора CO₂.

В некоторых воплощениях раствор/суспензия, содержащие бикарбонат аммония, из зоны декарбонизации могут быть направлены в устройство регенерации CO₂ для получения CO₂ и раствора аммония.

В некоторых воплощениях после разделения газа и жидкости газообразный CO₂, полученный при регенерации, может быть использован для производства продуктов, например, мочевины, карбоната натрия, бикарбоната натрия, поликарбоната, CO₂ для пищевой промышленности, удобрения из углекислого газа, бикарбоната калия и тому подобного, а также для увеличения нефтеотдачи, производства напитков или сварки, или CO₂ может быть закачан в океан или глубинные геологические формации.

Воплощения изобретения осуществляют совместные процессы декарбонизации и десульфурации, и для промывки аммиака используют кислотосодержащую циркулирующую жидкость процесса десульфурации, что позволяет достичь высокой эффективности промывки аммиака и тем самым решить проблему проскока аммиака в процессе декарбонизации. При этом технологический процесс упрощается, уменьшаются капиталовложения и эксплуатационные расходы, одновременно производятся удобрения сульфат аммония и бикарбонат аммония, и часть CO₂ может быть закачана в подземные геологические формации для захоронения. В результате выход бикарбоната аммония, количество CO₂ для захоронения и выход продуктов последующей обработки CO₂ можно легко регулировать в зависимости от обстоятельств.

В соответствии с воплощениями изобретения в технологическом процессе может быть использован отработанный аммиак, и в результате, по существу, практически реализуется обработка отходов с помощью отработанного материала и, таким образом, достигается экономия вследствие возвращения отработанного материала в рабочий цикл.

Сравнение (а) воплощения изобретения и (b) способа десульфурации с использованием кальция/способа десульфурации на основе использования натрия + декарбонизации на основе использования амина + захоронение углерода, позволяет сделать следующие выводы:

установка согласно изобретению, занимает меньшую площадь поверхности и позволяет гибко регулировать количество CO₂, направляемого на длительное захоронение;

процесс осуществления изобретения является несложным и позволяет с большей гибкостью регулировать выход побочных продуктов, при этом CO₂ может быть использован для производства мочевины, бикарбоната натрия, карбоната натрия, CO₂ для пищевой промышленности, поликарбоната, метанола, синтез-газа и полиуретана, а также для увеличения нефтеотдачи, сварки, производства удобрения из углекислого газа и тому подобного. Общая потребность в CO₂ в Китае приблизилась к 150 миллионов тонн/год;

для декарбонизации с использованием аминов, осуществляемой после десульфурации на основе использования кальция, может потребоваться устройство для высокой степени десульфурации с использованием щелочного раствора, при этом капитальные затраты на десульфурацию могут быть на 60-80% выше по отношению к используемому в настоящее время устройству для десульфурации. Капитальные затраты для обычной аммиачной десульфурации могут составлять приблизительно 85-95% от затрат при проведении десульфурации на основе кальция, а капитальные затраты на аммиачную декарбонизацию могут составлять приблизительно 60% от затрат при осуществлении декарбонизации на основе аминов. Совместно осуществляемые процессы десульфурации и декарбонизации могут дополнительно уменьшить капитальные затраты приблизительно на 10-20%. Следовательно, капитальные затраты при использовании технологии совместно проводимых процессов аммиачной десульфурации и декарбонизации могут быть на 40-50% меньше, чем в процессах десульфурации на основе кальция + десульфурации на основе натрия + декарбонизации на основе аминов. Кроме того, в соответствии с настоящим изобретением не образуется какое-либо количество отработанной воды или ненужных остаточных продуктов.

Производственные затраты в случае совместно проводимых процессов аммиачной десульфурации

ции и декарбонизации могут быть на 50-60% меньше, чем в случае десульфуризации на основе кальция + десульфуризации с использованием щелочных растворов + декарбонизации на основе аминов.

Ниже сопоставлены (а) совместное осуществление аммиачной десульфуризации и декарбонизации и (б) десульфуризация на основе кальция + десульфуризация с использованием щелочных растворов + декарбонизация с использованием аминов.

Используемая технология	Десульфуризация с использованием кальция + промывка щелочным раствором + декарбонизации с использованием аминов	Совместное осуществление аммиачной десульфуризации и декарбонизации
Исходные материалы для десульфуризации и декарбонизации	Порошкообразный известняк CaCO_3 / жидкая каустическая сода + этаноламин	Жидкий аммиак или водный раствор аммиака (NH_3)
Побочные продукты десульфуризации и декарбонизации	Гипс (твердые отходы)/отработанная щелочь	Сульфат аммония + бикарбонат аммония (поставляемые как удобрения)
Отработанная вода	Да, примерно $0,35 \text{ т}/10^4 \text{ кВт}$	нет
Ненужные остаточные продукты	Да	нет
Отходящий газ	Производство CO_2 в процессе десульфурации $0,7 \text{ т}/\text{т SO}_2$	нет
Капитальные затраты	1А	0,5-0,6А
Производственные затраты	1В-2В	0,4-0,5В
Занятая площадь земли	Большая	Небольшая
Дополнительные требования	Высокие, требование к глубине слоя в океане или глубокозалегающей геологической формации для хранения углерода	Низкие, смесь продуктов может быть гибко регулируемой

Технические количественные показатели установки и способов могут включать следующие: степень декарбонизации не менее 50%, концентрация CO_2 в отходящем газе (включая мелкие частицы) на выходе колонны декарбонизации поддерживается на уровне $\leq 6\%$; концентрация SO_2 на выходе составляет $\leq 5 \text{ мг}/\text{Нм}^3$; извлечение аммиака (фракция или процент аммиака, добавляемого в процесс очистки газа, который последовательно улавливается и удаляется из процесса) $\geq 98\%$, прокок аммиака на выходе из процесса $\leq 10 \text{ ppm}$;

потребление электрической энергии $\leq 250 \text{ кВт час}/\text{т CO}_2$

расход водяного пара $\leq 1,2 \text{ т}/\text{т CO}_2$.

Если в описании не оговорено иное, указанные проценты (%) концентрации являются объемными процентами для газа и массовыми процентами для жидкости.

Далее будут описаны способ и установка для совместной аммиачной десульфуризации и декарбонизации в соответствии с некоторыми воплощениями изобретения со ссылками на сопровождающие чертежи.

Фиг. 1 - иллюстративная блок-схема, соответствующая воплощению способа согласно изобретению.

Фиг. 2 и 3 - схема установки для совместного проведения десульфуризации и декарбонизации с использованием аммиака в соответствии с некоторыми воплощениями изобретения.

В соответствии с фиг. 2 технологический газ 1, содержащий оксиды серы и CO_2 , может быть направлен в зону 2 десульфуризации. Циркуляционный насос-а 5 процесса десульфуризации может быть использован для распыления и создания циркуляционного движения. В результате может быть достигнуто охлаждение технологического газа и загущение раствора сульфата аммония с образованием суспензии. Суспензия, содержащая сульфат аммония, которая может содержать твердую фазу, с помощью насоса 6 для выгрузки сульфата аммония может быть направлена в сепаратор 31 для разделения жидкого и твердого сульфата аммония. Твердая фаза может быть высушена в сушилке 32 сульфата аммония и упакована (расфасована) в упаковочной машине 33 для упаковки сульфата аммония с получением продукта 34 сульфата аммония. Циркуляционный насос-б 3 участка 2 десульфуризации и проточная ёмкость 13 процесса десульфуризации могут быть использованы для распыления жидкости и циркуляции в процессе абсорбции оксидов серы (диоксида серы и триоксида серы), содержащихся в технологическом газе. Теплообменник-а 4 процесса десульфуризации может быть использован для поддержания температуры десульфуризации. Циркуляционный насос-с 10 процесса десульфуризации и резервуар 9 для проточной воды могут быть использованы при десульфуризации для циркуляции и распыления жидкости с целью промывки. Теплообменник-б 11 процесса десульфуризации может быть использован для поддержания температуры промывки и температуры остаточного газа 12 после десульфуризации. Конденсат 14 отходящего газа может быть обработан с помощью устройства 15 мембранного разделения. Полученный концентрированный раствор 16, отведенный после мембранного разделения, может быть возвращен в

зону 2 десульфуризации для использования. Часть 18 очищенной воды может быть использована в качестве добавляемой воды для колонны промывки аммиака. Часть 17 очищенной воды может быть отведена за пределы установки. Аммиак 8 в измеренном количестве направляется затем в камеру добавления аммиака проточной ёмкости 13 десульфуризации в качестве добавленного аммиака. Воздух 7 окисления может быть направлен в камеру окисления проточной ёмкости 13 десульфуризации для окисления циркулирующей жидкости процесса десульфуризации.

Остаточный газ 12 после десульфуризации может быть направлен в зону 19 декарбонизации. Циркуляционный насос 21 процесса декарбонизации может быть использован для циркуляции и распыления при абсорбции, и раствор/суспензия могут быть направлены с помощью отводящего насоса 22 процесса декарбонизации в сепаратор 37 для разделения жидкой и твердой фаз, включающих бикарбонат аммония. Твердая фаза может быть высушена в сушилке 38 бикарбоната аммония и упакована в упаковочной машине 39 с получением продукта 40 в виде бикарбоната аммония. Аммиак 24, количество которого может быть измерено, направляется затем в колонну 19 декарбонизации в качестве добавочного аммиака.

Остаточный газ 23 после декарбонизации может поступать в зону 25 промывки аммиака. На первой ступени промывки может быть использован циркуляционный насос-а 26 колонны промывки аммиака. Промывочной жидкостью первой ступени может быть кислотосодержащая жидкость 35 десульфуризации, отведенная из проточной ёмкости 13 процесса десульфуризации и нагнетаемая циркуляционным насосом, используемым для промывки твердых частиц, которая может добавляться непрерывно в нижнюю часть колонны 25 промывки аммиака. Предпочтительно кислотосодержащая жидкость 35 десульфуризации нагнетается в колонну для промывки твердых частиц с помощью циркуляционного насоса, который соединен с камерой окисления проточной ёмкости 13 процесса десульфуризации. Жидкость 36 процесса десульфуризации, которая абсорбировала аммиак, может быть возвращена в упомянутую проточную ёмкость 13 процесса десульфуризации, предпочтительно в камеру окисления. На второй ступени промывки может быть использован циркуляционный насос-б 27 зоны промывки аммиака и ёмкость 28 с циркулирующей водой зоны промывки аммиака. Промывочной жидкостью второй ступени может быть очищенная вода 18. После промывки жидкость может быть возвращена в зону 2 десульфуризации. После промывки чистый отходящий газ 30 может быть отведен за пределы установки.

В соответствии с фиг. 3 циркуляционный насос 22 процесса декарбонизации может нагнетать часть раствора в теплообменник 42 для осуществления теплообмена. Затем раствор может быть направлен в колонну 41 регенерации CO_2 . После нагрева нижней части колонны 41 водяным паром с помощью ребойлера 43 газообразный CO_2 может накапливаться в верхней части этой колонны. Газ может быть подвергнут двухстадийному охлаждению в охладителе 44 с циркулирующей водой и в охладителе 45 с охлажденной водой. Затем газ может быть направлен в буферную ёмкость 46 для CO_2 и после определенного периода промежуточного хранения подвергнут сжатию в компрессоре 47 для сжатия CO_2 . После этого часть CO_2 может быть направлена в устройство 49 для последующей переработки с получением продуктов, включающих мочевины, карбонат натрия и тому подобное. Другая часть CO_2 может быть загружена в бутылки или в цистерны 48. Конденсат может быть отведен из нижней части ребойлера 43.

В верхнюю часть колонны 41 для регенерации CO_2 может быть добавлена технологическая вода 53.

В состав установки дополнительно может быть включена система с тепловым насосом 50. Система с тепловым насосом может обеспечивать получение охлажденной воды. Охлажденная вода 54 может быть направлена в теплообменники, включающие охладитель 45, использующий охлажденную воду, теплообменник-а 5 процесса десульфуризации и теплообменник-б 3 процесса десульфуризации, предназначенные для охлаждения одного или более из технологического газа (отходящий газ), газообразного CO_2 и циркулирующих жидкостей. Обратный поток 55 охлажденной воды может быть возвращен в систему с тепловым насосом 50.

Ниже рассмотрены воплощения изобретения.

Воплощение 1.

Способ совместной аммиачной десульфуризации и декарбонизации для удаления оксидов серы и CO_2 , присутствующих в технологическом газе, при этом способ включает в следующем порядке: 1) удаление части SO_2 из технологического газа с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфуризации; 2) удаление из технологического газа части CO_2 с использованием циркулирующей жидкости процесса декарбонизации и 3) удаление части свободного аммиака из технологического газа с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, поступающей из проточной ёмкости процесса десульфуризации, предпочтительно из камеры окисления указанной проточной ёмкости; и возвращение циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, содержащей абсорбированный аммиак, в зону десульфуризации.

Воплощение 2. Способ в соответствии с воплощением 1, включающий по меньшей мере одну из следующих характерных особенностей:

продукты способа включают удобрение сульфат аммония и удобрение бикарбонат аммония;

степень извлечения CO_2 на стадии 2) находится в интервале от 30 до 98%;

способ дополнительно включает

производство удобрения бикарбоната аммония, осуществляемое в узле постобработки бикарбоната

аммония, из части циркулирующей жидкости процесса декарбонизации; и/или

подачу части циркулирующей жидкости процесса декарбонизации в систему регенерации CO_2 для осуществления регенерации, с получением газообразного CO_2 , при этом регенерация осуществляется в системе регенерации CO_2 , в которой рабочие параметры предпочтительно включают следующие: рабочая температура в нижней части колонны находится в интервале 90-150°C, предпочтительно в интервале 100-130°C; рабочая температура в верхней части колонны - в интервале 6-100°C, предпочтительно 70-90°C; давление регенерации в нижней части колонны - в интервале 0,2-0,7 МПа, предпочтительно 0,3-0,5 МПа; скорость потока газа в колонне - в интервале 0,2-3 м/с, предпочтительно 0,3-2 м/с;

способ дополнительно включает при последующей переработке производство из газообразного CO_2 продуктов, предпочтительно включающих такие, как мочевины, карбонат натрия, бикарбонат натрия, поликарбонат, CO_2 для использования в пищевой промышленности, удобрение из углекислого газа, бикарбонат калия; использование газообразного CO_2 для увеличения нефтеотдачи; и/или захоронение газообразного CO_2 в океане или в геологических формациях.

Воплощение 3. Способ согласно воплощению 1, дополнительно включающий:

4) удаление с помощью технологической воды свободного аммиака из технологического газа между стадией 2) и стадией 3) и/или

5) удаление с помощью технологической воды свободного аммиака из технологического газа после проведения стадии 3).

Воплощение 4. Способ согласно воплощению 1, который характеризуется по меньшей мере одной из следующих особенностей:

циркулирующая жидкость процесса десульфуризации содержит концентрированную циркулирующую жидкость и абсорбирующую циркулирующую жидкость;

концентрированная циркулирующая жидкость имеет следующие параметры и состав:

величина рН в интервале 1-6, предпочтительно 2-4,5; сульфит аммония с концентрацией 0-0,2% и сульфат аммония с концентрацией 10-60%;

абсорбирующая циркулирующая жидкость имеет следующие параметры и состав: величина рН в интервале 4,5-6,5, предпочтительно 4,8-6,2; сульфит аммония с концентрацией 0,1-3% и сульфат аммония с концентрацией 10-38%;

циркулирующая жидкость процесса декарбонизации имеет следующие параметры и состав:

величина рН в интервале 7-13, предпочтительно 7,5-11, более предпочтительно 8-9,5;

бикарбонат аммония с концентрацией в интервале 3-40%, предпочтительно 10-22%;

молярное отношение NH_3/CO_2 в интервале 0,6-4, предпочтительно 1,2-3, более предпочтительно 2-2,5;

температура абсорбции при десульфуризации находится в интервале 5-55°C, предпочтительно 15-50°C, более предпочтительно 20-40°C, и

температура абсорбции при декарбонизации - в интервале 0-45°C, предпочтительно 5-40°C, более предпочтительно 10-30°C.

Воплощение 5. Установка для осуществления способа в соответствии с одним или более из воплощений 1-4 содержит зоны десульфуризации и декарбонизации, осуществляемые с использованием аммиака, зону промывки аммиака, систему последующей обработки сульфата аммония и систему последующей обработки бикарбоната аммония; аммиак используется в качестве обессеривающей добавки и декарбонизирующей добавки; технологический газ поступает сначала в зону десульфуризации для осуществления процесса десульфуризации с получением удобрения сульфат аммония; обессеренный технологический газ поступает в зону декарбонизации для извлечения из него диоксида углерода с получением раствора, содержащего бикарбонат аммония, и суспензии; обессеренный технологический газ, который содержит свободный аммиак, поступает в зону промывки аммиака для промывки с использованием сначала циркулирующей жидкости процесса десульфуризации и затем технологической воды; после промывки циркулирующая жидкость процесса десульфуризации, содержащая аммиак, и раствор, содержащий технологическую воду, возвращаются в зону десульфуризации, где они используются в качестве абсорбента для десульфуризации, а часть раствора бикарбоната аммония, содержащего сульфат аммония, возвращается в зону десульфуризации.

Воплощение 6. Установка согласно воплощению 5, которая характеризуется, по меньшей мере, одной из следующих особенностей:

установка содержит проточную ёмкость процесса десульфуризации с окислительной камерой и камерой добавления аммиака, которые сообщаются между собой по текучей среде, при этом камера окисления выполнена с возможностью обеспечения контакта и химической реакции, по меньшей мере, между частью орошающей жидкости из секции абсорбции и кислородсодержащим газом, и обеспечения отвода, по меньшей мере, части жидкой фазы в секцию удаления твердых частиц и в зону промывки аммиака, при этом камера добавления аммиака выполнена с возможностью сообщения с камерой окисления и обессеривает, по меньшей мере, смешивание части орошающей жидкости из секции абсорбции с абсорбентом аммиака и отвод из этой камеры потока жидкости для подачи в секцию абсорбции;

зона промывки аммиака, кроме того, выполнена с возможностью промывки технологического газа с

использованием технологической воды перед проведением промывки технологического газа циркулирующей жидкостью процесса десульфуризации; при этом зона аммиачной десульфуризации, и зона промывки аммиака находятся в одной или большем количестве колонн.

Воплощение 7. Установка в соответствии с воплощением 5, в которой зона десульфуризации разделена на ряд секций, включающих секцию охлаждения и концентрирования, секцию абсорбции и секцию удаления твердых частиц, при этом каждая из указанных секций содержит по меньшей мере один ярус с орошающей жидкостью, и снабжена по меньшей мере одним устройством/элементом, обеспечивающими прохождением газа между любыми двумя соседними секциями, секция удаления твердых частиц предпочтительно содержит

первую часть для удаления твердых частиц, обеспечивающую промывку концентрированным циркулирующим раствором, содержащим сульфат аммония; и

вторую часть для удаления твердых частиц, обеспечивающую промывку разбавленным циркулирующим раствором, содержащим сульфат аммония; и

устройство/элемент, обеспечивающие прохождение через них газа между указанными двумя частями секции;

в первой части секции для удаления твердых частиц используется концентрированный циркулирующий раствор, содержащий сульфат аммония с концентрацией сульфата аммония в интервале 10-38%, предпочтительно 12-30%, и pH в интервале 2,5-7,5, предпочтительно 3-5,5; и

во второй части для удаления твердых частиц используется разбавленный циркулирующий раствор, содержащий сульфат аммония, с концентрацией сульфата аммония в интервале 0-5%, предпочтительно 0,02-2%, и pH в интервале 3-7;

предпочтительно зона десульфуризации содержит охлаждающее устройство, выполненное с возможностью поддержания температуры технологического газа после десульфуризации в интервале 5-55°C, предпочтительно 15-50°C, более предпочтительно 20-40°C,

предпочтительно охлаждающее устройство размещено на линии циркуляции, обеспечивающей транспортирование циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, и предназначено для охлаждения циркулирующей жидкости процесса десульфуризации и, соответственно, технологического газа после его десульфуризации; в качестве альтернативы, устройство установлено на газопроводе технологического газа/отходящего газа в зоне десульфуризации, для непосредственного охлаждения технологического газа,

при этом в качестве хладагента в охлаждающем устройстве используется циркулирующая вода и/или охлажденная вода.

Воплощение 8. Установка в соответствии с воплощением 5, в которой зона десульфуризации содержит охлаждающее устройство, выполненное с возможностью поддержания температуры технологического газа после декарбонизации в интервале 0-45°C, предпочтительно 5-40°C, более предпочтительно 10-30°C.

Воплощение 9. Установка согласно воплощению 5, которой присущи по меньшей мере одна из следующих характерных особенностей:

циркулирующая жидкость процесса десульфуризации, используемая для промывки аммиака, отбирается из потока промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, используемой в секции удаления твердых частиц зоны аммиачной десульфуризации, и циркулирующая жидкость процесса десульфуризации, после её использования при промывке аммиака, возвращается в зону десульфуризации для осуществления десульфуризации, при этом величина pH промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, поддерживается в интервале 2,5-7,5;

циркулирующая жидкость процесса десульфуризации, используемая для промывки аммиака, отбирается из потока промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, используемой в секции абсорбции зоны аммиачной десульфуризации, и циркулирующая жидкость процесса десульфуризации, после её использования в промывке аммиака возвращается в секцию абсорбции зоны десульфуризации для осуществления процесса десульфуризации, при этом величина pH промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, поддерживается в интервале 3-7;

часть полученного водного раствора после промывки аммиака вводится, в качестве добавляемой воды, в циркулирующую жидкость секции удаления твердых частиц зоны десульфуризации, при этом концентрация аммиака в циркулирующей жидкости после добавления жидкости, использованной при промывке аммиака, поддерживается в интервале 0-5%, предпочтительно 0-1%.

Воплощение 10. Установка согласно воплощению 7, в которой часть разбавленного промывочного раствора, содержащего сульфат аммония, отводится и направляется в мембранное разделительное устройство для очистки, полученная очищенная вода используется в качестве добавляемой воды в зоне промывки аммиака для поддержания концентрации аммиака в промывочной воде и концентрации разбавленного раствора сульфата аммония для промывки в зоне десульфуризации, при этом избыток отводится из установки для внешнего использования, а концентрированный раствор поступает в секцию абсорбции процесса десульфуризации.

Воплощение 11. Установка согласно воплощению 5, которая характеризуется, по меньшей мере,

одной из следующих особенностей:

в каждой из зоны декарбонизации, зоны десульфуризации и зоны промывки аммиака используется одна или комбинация из распылительной абсорбционной колонны, тарельчатой абсорбционной колонны, насадочной абсорбционной колонны и абсорбционной колонны с подвижным клапаном;

суспензию, содержащую сульфат аммония, полученную в процессе десульфуризации, подвергают стадиям разделения жидкой и твердой фазы, сушки и упаковки полученного продукта сульфата аммония; или, в качестве альтернативы, продукт, включающий влажный сульфат аммония, сразу отводится из установки;

суспензию, содержащую бикарбонат аммония, полученную в процессе декарбонизации, подвергают стадии разделения жидкой и твердой фаз, при этом отделенный раствор возвращается в зону декарбонизации, а отделенный влажный бикарбонат аммония высушивают и производят его упаковку в качестве полученного продукта, или, в качестве альтернативы, сразу отводят из установки в качестве продукта, включающего влажный бикарбонат аммония;

часть или всё количество раствора и суспензии, содержащих бикарбонат аммония, полученный в процессе декарбонизации, нагревается с получением CO_2 и аммиачного раствора, и аммиачный раствор возвращается в зону декарбонизации для дальнейшего использования;

CO_2 используется для производства продуктов при последующей переработке, для повышения нефтеотдачи, производства напитков или направляется на длительное захоронение в геологических формациях;

зона десульфуризации обеспечивает возможность проведения процесса при следующих параметрах:

1) скорость потока газа в безнасадочной колонне поддерживается в интервале 0,5-5 м/с, предпочтительно 2-4 м/с;

2) плотность распыления циркулирующей жидкости в каждом ярусе находится в интервале 4-100 $\text{м}^3/\text{м}^2$ час, предпочтительно 8-80 $\text{м}^3/\text{м}^2$ час;

3) температура циркулирующей жидкости поддерживается в интервале 5-55°C и предпочтительно 20-40°C;

4) pH циркулирующей жидкости поддерживается в интервале 1-7;

зона декарбонизации обеспечивает возможность проведения процесса при следующих параметрах:

1) скорость потока газа в безнасадочной колонне находится в интервале 0,1-5 м/с;

2) температура циркулирующей текучей среды - в интервале 5-40°C, предпочтительно 10-30°C;

3) pH циркулирующей текучей среды - в интервале 7-11.

зона промывки аммиака обеспечивает возможность проведения процесса при следующих параметрах:

1) скорость потока газа в безнасадочной колонне - в интервале 0,25-5 м/с;

2) температура в интервале 0-50°C, предпочтительно 3-40°C;

3) pH циркулирующей жидкости - в интервале 3-10;

установка дополнительно содержит систему с тепловым насосом, которая выполнена с возможностью обеспечения охлажденной водой, необходимой для охлаждения, при этом температура охлажденной воды, поступающей от теплового насоса, находится в интервале 3-25°C, предпочтительно 5-10°C;

установка дополнительно содержит колонну регенерации CO_2 , которая позволяет осуществлять регенерацию циркулирующей жидкости процесса декарбонизации при следующих рабочих параметрах:

температура регенерации в нижней части колонны в интервале 90-150°C, предпочтительно 100-130°C;

температура регенерации в верхней части колонны в интервале 6-100°C, предпочтительно 70-90°C;

давление регенерации в нижней части колонны в интервале 0,2-0,7 МПа, предпочтительно 0,3-0,5 МПа;

скорость газа в регенерационной колонне в интервале 0,2-3 м/с, предпочтительно 0,3-2 м/с;

предпочтительно в установке дополнительно предусмотрен вход для технологической воды, расположенный в верхней части колонны регенерации;

предпочтительно газообразный CO_2 , полученный в результате регенерации, используется для получения продуктов последующей переработки, включающих мочевины, карбонат натрия, бикарбонат натрия, поликарбонат, CO_2 для пищевой промышленности, удобрения из углекислого газа, бикарбонат калия, а также для увеличения нефтеотдачи, производства напитков или для сварки, или CO_2 может быть закачан в океан или подземные геологические формации;

предпочтительно установка дополнительно содержит теплообменник раствора; ребойлер; охладитель с циркулирующей проточной водой; охладитель с охлажденной водой; буферную ёмкость для CO_2 ; и компрессор для сжатия CO_2 ;

циркуляционный насос процесса декарбонизации нагнетает часть полученного раствора, с предварительным прохождением через теплообменник раствора, в колонну регенерации CO_2 , из верхней части которой отводится газообразный CO_2 , который охлаждается с помощью охлаждающих устройств, после этого направляется в буферную ёмкость для CO_2 , и затем, после сжатия в компрессоре CO_2 отводится за

пределы установки.

Примеры

Настоящее изобретение далее раскрыто более подробно со ссылками на примеры, которые не ограничивают объем настоящего изобретения.

Пример 1.

Отходящий дымовой газ котла с угольной топкой (технологический газ), содержащий оксиды серы и CO_2 , был введен в установку совместной десульфуризации и декарбонизации. На фиг. 2 представлена принципиальная схема технологического процесса. Установка включает зону 2 десульфуризации, зону 19 декарбонизации и зону 25 аммиачной промывки.

Технологический газ 1, содержащий оксиды серы и CO_2 , был направлен в зону 2 десульфуризации. Для распыления и циркуляции жидкости с целью охлаждения технологического газа использовался циркуляционный насос-а 5, при этом был получен концентрированный раствор сульфата аммония. Суспензия, содержащая концентрированный сульфат аммония с выделившейся твердой фазой, с помощью отводящего насоса 6 была направлена в сепаратор 31 для разделения жидкой и твердой фаз сульфата аммония. Твердая фаза была высушена в сушилке 32 сульфата аммония и упакована в упаковочной машине 33 с получением продукта 34 сульфата аммония. Циркуляционный насос-б 3 в зоне 2 десульфуризации и проточная ёмкость 13 процесса десульфуризации (камера добавления аммиака этой ёмкости) были использованы для распыления и циркуляции в процессе абсорбции для абсорбции оксидов серы (диоксида серы и триоксида серы), присутствующих в технологическом газе, а теплообменник-а 4 процесса десульфуризации был использован для поддержания температуры десульфуризации. Циркуляционный насос-с 10 и ёмкость 9 с проточной водой процесса десульфуризации были использованы для распыления и циркуляции в процессе промывки, а теплообменник-б 11 процесса десульфуризации использовали для поддержания температуры промывки и температуры остаточного газа 12 после десульфуризации. Конденсат 14 отходящего дымового газа был обработан с помощью мембранного разделительного устройства 15. Концентрированный раствор, полученный при мембранном разделении 16, возвращался в зону 2 десульфуризации. Часть очищенной воды 18 использовали в качестве воды, добавляемой в колонну промывки аммиака, а остаток очищенной воды 17 удалялся за пределы установки. Измеренное количество аммиака 8 направлялось в камеру добавления аммиака проточной ёмкости 13 десульфуризации и было введено в эту камеру. Для окисления раствора в камеру окисления проточной ёмкости 13 десульфуризации вводился воздух 7 окисления.

Остаточный газ 12 после десульфуризации направлялся в зону 19 декарбонизации. Циркуляционный насос 21 процесса декарбонизации использовался для распыления и циркуляции при осуществлении абсорбции, и суспензия с помощью выпускного насоса 22 была направлена в сепаратор 37 для разделения жидкой и твердой фазы бикарбоната аммония. Твердая фаза была высушена в сушилке 38 бикарбоната аммония и упакована в упаковочной машине 39 с получением бикарбоната аммония в качестве продукта 40. Измеренное количество аммиака 24 вводилось в колонну 19 декарбонизации 19 для добавления аммиака. Часть раствора бикарбоната аммония, содержащего сульфат аммония, возвращалась в зону десульфуризации.

Остаточный газ 23 после декарбонизации направлялся в зону 25 промывки аммиака. Для осуществления первой стадии промывки был использован циркуляционный насос-а 26 колонны аммиачной промывки. В колонну 25 промывки аммиака непрерывно добавлялась промывочная жидкость первой стадии промывки, поступающая с потоком кислотосодержащей жидкости 35 процесса десульфуризации, нагнетаемой циркуляционным насосом промывки твердых частиц, соединенным с камерой окисления проточной ёмкости 13 процесса десульфуризации. Жидкость 36 процесса десульфуризации, содержащая абсорбированный аммиак, возвращалась в проточную ёмкость 13 процесса десульфуризации. Для проведения второй стадии промывки были использованы циркуляционный насос-б 27 зоны промывки аммиака и ёмкость 28 с проточной водой зоны промывки аммиака. В качестве жидкости второй стадии промывки использовалась очищенная вода 18. После промывки жидкость возвращалась на участок 2 процесса десульфуризации. После промывки очищенный дымовой газ 30 отводился из установки.

В качестве абсорбента для десульфуризации и декарбонизации был использован жидкий аммиак с концентрацией 99,6%. Параметры технологического газа (дымовой газ котельной установки) приведены ниже в таблице.

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход, $\text{Нм}^3/\text{час}$	560000
2	Температура, $^{\circ}\text{C}$	160
3	Концентрация SO_2 , $\text{мг}/\text{Нм}^3$	4500
4	Концентрация CO_2 , объем. %	12
5	Концентрация H_2O , объем. %	5,48
6	Концентрация O_2 , объем. %	8,65

Ниже в таблице приведены основные параметры системы десульфуризации:

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе колонны десульфуризации, Нм ³ /час	528326
2	Температура на выходе колонны десульфуризации, °С	18
3	Концентрация SO ₂ на выходе колонны десульфуризации, ppm	<5
4	Концентрация CO ₂ на выходе колонны десульфуризации, объем.%	12,7
5	Концентрация H ₂ O на выходе колонны десульфуризации, объем.%	2,0
6	Выход сульфата аммония в качестве побочного продукта, т/час	5,24
7	Степень десульфуризации, %	99,9
8	Расход жидкого аммиака с концентрацией 99.6%, т/час	1,34

Ниже в таблице приведены основные параметры колонны декарбонизации:

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе колонны декарбонизации, Нм ³ /час	468360
2	Концентрация CO ₂ на выходе колонны десульфуризации, объем, %	1,4
3	Концентрация NH ₃ на выходе колонны декарбонизации, ppm	900
4	Степень декарбонизации, %	90
5	Выход бикарбоната аммония в качестве побочного продукта, т/час	221,9
6	Расход жидкого аммиака с концентрацией 99.6%, т/час	46,0

Ниже в таблице приведены основные параметры остаточного газа после очистки в колонне аммиачной промывки.

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе из колонны промывки аммиака, Нм ³ /час	467940
2	Концентрация CO ₂ на выходе колонны промывки аммиака, объем.%	1,4
3	Концентрация NH ₃ на выходе колонны промывки аммиака, ppm	<3
4	Концентрация SO ₂ на выходе колонны промывки аммиака, ppm	<2

Пример 2.

Отходящий дымовой газ котла с угольной топкой (технологический газ), содержащий оксиды серы и CO₂, был введен в установку для совместной десульфуризации и декарбонизации. На фиг. 2 и 3 представлены принципиальные схемы реализации технологического процесса. Установка, представленная на фиг. 2, включает зону 2 десульфуризации, зону 19 декарбонизации и зону 25 аммиачной промывки.

Технологический газ 1, который содержал оксиды серы и CO₂, был направлен в зону 2 десульфуризации. Охлаждение технологического газа осуществлялось при распылении и циркуляции жидкости, производимых с использованием циркуляционного насоса-а 5, при этом был получен концентрированный раствор сульфата аммония. Суспензия, содержащая концентрированный сульфат аммония с выделившейся твердой фазой, была направлена, с помощью насоса 6 для отвода сульфата аммония, в сепаратор 31 для разделения жидкой и твердой фаз сульфата аммония. Твердая фаза была высушена в сушилке 32 сульфата аммония и упакована в упаковочной машине 33 с получением продукта 34 сульфата аммония. Циркуляционный насос-б 3 в зоне 2 десульфуризации и проточная ёмкость 13 (камера добавления аммиака этой ёмкости) были использованы для распыления и циркуляции в процессе абсорбции для абсорбции оксидов серы (диоксида серы и триоксида серы), присутствующих в технологическом газе, а теплообменник-а 4 процесса десульфуризации был использован для поддержания температуры десульфуризации. Циркуляционный насос-с 10 и ёмкость 9 с проточной водой процесса десульфуризации были использованы для распыления и циркуляции в процессе промывки, а теплообменник-б 11 процесса десульфуризации был использован для поддержания температуры промывки и температуры остаточного газа 12 после десульфуризации. Конденсат 14 дымового отходящего газа был обработан с помощью мембранного разделительного устройства 15. Концентрированный раствор, полученный при мембранном разделении 16, был возвращен в зону 2 десульфуризации. Часть очищенной воды 18 использовали в качестве воды, добавляемой в колонну аммиачной промывки, а остальная часть очищенной воды 17 была

удалена из установки. В камеру добавления аммиака проточной ёмкости 13 вводилось измеренное количество аммиака 8 десульфуризации. Для окисления раствора в камеру окисления проточной ёмкости 13 десульфуризации поступал воздух 7 окисления.

Остаточный газ 12 после десульфуризации был направлен в зону 19 декарбонизации. Для распыления и циркуляции при осуществлении абсорбции использовался циркуляционный насос 21 процесса декарбонизации, а суспензия с помощью выпускного насоса 22 направлялась в сепаратор 37 для разделения жидкой и твердой фаз бикарбоната аммония. Твердая фаза была высушена в сушилке 38 бикарбоната аммония и упакована с упаковочной машине 39 с получением бикарбоната аммония в качестве продукта 40. В колонну 19 декарбонизации 19 в качестве добавочного аммиака направлялось измеренное количество аммиака 24. Часть раствора бикарбоната аммония, содержащего сульфат аммония, была возвращена в зону десульфуризации.

Остаточный газ 23 после декарбонизации направлялся в зону 25 промывки аммиака. Для осуществления первой стадии промывки был использован циркуляционный насос-а 26 колонны промывки аммиака. При этом в колонну 25 промывки аммиака непрерывно добавлялась промывочная жидкость первой стадии промывки, в качестве которой использовалась кислотосодержащая жидкость 35, отводимая из зоны аммиачной десульфуризации. Жидкость 36 процесса десульфуризации, содержащая абсорбированный аммиак, возвращалась обратно в проточную ёмкость 13 процесса десульфуризации. Для проведения второй стадии промывки использовались циркуляционный насос-б 27 зоны промывки аммиака и ёмкость 28 с проточной водой зоны промывки аммиака. В качестве жидкости второй стадии промывки использовали очищенную воду 18, и после промывки эта жидкость возвращалась в зону 2 процесса десульфуризации. Очищенный дымовой газ 30 после промывки отводился из установки.

В состав установки дополнительно была включена колонна 41 регенерации CO_2 , в которой осуществлялась регенерация циркулирующей жидкости процесса декарбонизации. Колонна 41 регенерации CO_2 функционировала со следующими рабочими параметрами: температура в нижней части колонны 100-130°C, температура в верхней части колонны 60-90°C, рабочее давление 0,3-0,4 МПа и скорость газа 0,6-0,8 м/с.

В состав установки дополнительно были включены теплообменник 42, ребойлер 43, охладитель 44 с проточной водой, охладитель 45 с охлажденной водой, буферная ёмкость 46 и компрессор 47 для сжатия CO_2 .

Часть раствора, поступающего с выхода циркуляционного насоса 22 декарбонизации, направлялась в узел (37-39) последующей обработки бикарбоната аммония для получения продукта 40 бикарбоната аммония, а остальная часть раствора перед вводом в колонну 41 регенерации CO_2 поступала в теплообменник 42. Часть раствора в нижней части колонны нагревалась в ребойлере 43 водяным паром, а газообразный CO_2 накапливался в верхней части колонны. Газ, перед его направлением в буферную ёмкость 46 для CO_2 , охлаждался путем двухступенчатого охлаждения в охладителе 44 с проточной циркулирующей водой и в охладителе 45 с охлажденной водой. После нахождения в буферной ёмкости в течение определенного периода времени CO_2 , отведенный из буферной ёмкости, подвергался сжатию в компрессоре 47 и после этого 10% его количества было направлено в устройство 49 последующей переработки CO_2 для производства поликарбоната, 5% загружено в бутылки или в цистерну 48 и 85% направлено на захоронение.

Конденсат отводился из нижней части ребойлера 43.

В верхнюю часть колонны 41 регенерации CO_2 добавляли технологическую воду 53.

Установка дополнительно содержала систему 50 с тепловым насосом. Указанная система с тепловым насосом обеспечивала получение охлажденной воды. По линии подачи 54 охлажденная вода направлялась в теплообменники, включающие охладитель 45 с охлажденной водой, теплообменник-а процесса десульфуризации, теплообменник-б процесса десульфуризации для охлаждения газообразного CO_2 и циркулирующих жидкостей. По линии 55 возврата охлажденная вода возвращалась в систему 50 с тепловым насосом.

Жидкий аммиак с концентрацией 99,6% использовался в качестве абсорбента для десульфуризации и декарбонизации в установке мощностью 600 МВт. Ниже в таблице приведены параметры технологического газа (дымowego газа котельной установки).

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход, $\text{Нм}^3/\text{час}$	2100000
2	Температура, °C	150
3	Концентрация SO_2 , $\text{мг}/\text{Нм}^3$	7000
4	Концентрация CO_2 , объем. %	12
5	Концентрация H_2O , объем. %	6,1
6	Концентрация O_2 , объем. %	5,9

Ниже в таблице приведены основные параметры системы десульфуризации.

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе колонны десульфуризации, Нм ³ /час	1923557
2	Температура на выходе колонны десульфуризации, °С	18
3	Концентрация SO ₂ на выходе колонны десульфуризации, ppm	<10
4	Концентрация CO ₂ на выходе колонны десульфуризации, объем %	13,1
5	Концентрация H ₂ O на выходе колонны десульфуризации, объем %	2,0
6	Выход сульфата аммония в качестве побочного продукта, т/час	30,6
7	Степень десульфуризации, %	99,9
8	Расход жидкого аммиака с концентрацией 99.6%, т/час	7,8

Ниже в таблице приведены основные параметры колонны декарбонизации.

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе из колонны декарбонизации, Нм ³ /час	1698128
2	Концентрация CO ₂ на выходе колонны десульфуризации, объем.%	1,48
3	Концентрация NH ₃ на выходе колонны декарбонизации, ppm	800
4	Степень декарбонизации, %	90
5	Выход бикарбоната аммония в качестве побочного продукта, т/час	83,3
6	Расход жидкого аммиака с концентрацией 99.6%, т/час	17,3

Ниже в таблице приведены основные параметры остаточного газа после очистки в колонне промывки аммиака.

№	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа на выходе колонны промывки аммиака, Нм ³ /час	1696783
2	Концентрация CO ₂ на выходе колонны промывки аммиака, объем.%	1,49
3	Концентрация NH ₃ на выходе колонны промывки аммиака, ppm	<8
4	Концентрация SO ₂ на выходе колонны промывки аммиака, ppm	<2

Ниже в таблице приведены основные параметры газообразного CO₂ после регенерации в колонне регенерации CO₂ и двухстадийного охлаждения.

No.	Параметр	Количественная величина
1	Расход газа, Нм ³ /час	204313
2	Концентрация CO ₂ , объем. %	99,9
3	Концентрация NH ₃ в газе, ppm	<20
4	Концентрация воды в газе, ppm	<500
5	Давление газа, МПа	0,3

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ совместной десульфуризации и декарбонизации с использованием аммиака для удаления оксидов серы и CO₂, присутствующих в технологическом газе, включающий последовательное осуществление следующих стадий:

- 1) удаление SO₂ из технологического газа с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфуризации;
- 2) удаление CO₂ из технологического газа с использованием циркулирующей жидкости процесса декарбонизации и
- 3) удаление свободного аммиака из технологического газа с использованием циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, поступающей из камеры окисления проточной циркуляционной ёмкости процесса десульфуризации; и возвращение циркулирующей жидкости процесса десульфуризации, абсорбировавшей свободный аммиак, в систему десульфуризации.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий по меньшей мере один из следующих признаков: продукты, полученные при осуществлении способа, включают удобрение сульфат аммония и удобрение бикарбонат аммония; степень удаления CO₂ на стадии 2) находится в интервале от 30 до 98%;

способ дополнительно включает

производство удобрения бикарбонат аммония в устройстве последующей обработки бикарбоната аммония из части циркулирующей жидкости процесса декарбонизации и/или

подачу части циркулирующей жидкости процесса декарбонизации в систему регенерации CO_2 для проведения регенерации, с получением газообразного CO_2 , при этом регенерацию циркулирующей жидкости процесса декарбонизации осуществляют в системе регенерации CO_2 , рабочие параметры которой предпочтительно включают следующие: температура регенерации в нижней части колонны находится в интервале 90-150°C, предпочтительно 100-130°C; температура регенерации в верхней части колонны находится в интервале 6-100°C, предпочтительно 70-90°C; давление регенерации в нижней части колонны находится в интервале 0,2-0,7 МПа, предпочтительно 0,3-0,5 МПа; скорость газа в колонне регенерации находится в интервале 0,2-3 м/с, предпочтительно 0,3-2 м/с;

способ дополнительно включает производство из газообразного CO_2 продукта последующей переработки, предпочтительно включающего мочевины, карбонат натрия, бикарбонат натрия, поликарбонат, CO_2 для использования в пищевой промышленности, удобрение из CO_2 , бикарбонат калия; использование газообразного CO_2 для повышения нефтеотдачи; и/или захоронение газообразного CO_2 в океане или подземных геологических формациях.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию 4) удаления свободного аммиака из технологического газа с использованием технологической воды, осуществляемую между стадией 2) и стадией 3); и/или после проведения стадии 3) включает стадию 5) удаления из технологического газа свободного аммиака с использованием технологической воды.

4. Способ по п.1, включающий по меньшей мере один из следующих признаков:

циркулирующая жидкость процесса десульфуризации содержит концентрированную циркулирующую жидкость и абсорбирующую циркулирующую жидкость; при этом

концентрированная циркулирующая жидкость имеет величину pH в интервале 1-6, предпочтительно 2-4,5, концентрацию сульфита аммония в интервале 0-0,2% и концентрацию сульфата аммония в интервале 10-60%;

абсорбирующая циркулирующая жидкость имеет величину pH в интервале 4,5-6,5, предпочтительно 4,8-6,2, концентрацию сульфита аммония в интервале 0,1-3%, концентрацию сульфата аммония в интервале 10-38%;

циркулирующая жидкость декарбонизации имеет величину pH в интервале 7-13, предпочтительно 7,5-11, более предпочтительно 8-9,5; концентрацию бикарбоната аммония в интервале 3-40%, концентрацию сульфата аммония в интервале 10-38%, предпочтительно 10-22%, и молярное отношение NH_3/CO_2 в интервале 0,6-4, предпочтительно 1,2-3, более предпочтительно 2-2,5;

температура абсорбции в процессе десульфуризации находится в интервале 5-55°C, предпочтительно 15-50°C, более предпочтительно 20-40°C;

температура абсорбции в процессе декарбонизации находится в интервале 0-45°C, предпочтительно 5-40°C, более предпочтительно 10-30°C.

5. Установка для осуществления способа по любому из пп.1-4, содержащая зону аммиачной десульфуризации, зону аммиачной декарбонизации, зону промывки аммиака, систему последующей обработки сульфата аммония и систему последующей обработки бикарбоната аммония; в которой аммиак используют в качестве десульфуризатора и декарбонизатора; и технологический газ сначала поступает в зону десульфуризации для десульфуризации с получением удобрения сульфата аммония; после десульфуризации технологический газ поступает в зону декарбонизации для извлечения присутствующего в нем диоксида углерода и получения раствора/суспензии, содержащих бикарбонат аммония; после декарбонизации технологический газ, содержащий свободный аммиак, поступает в зону промывки аммиака для осуществления промывки циркулирующей жидкостью процесса десульфуризации и затем технологической водой; после завершения промывки циркулирующую жидкость процесса десульфуризации, содержащую аммиак, и водный раствор возвращают в зону десульфуризации, где их используют в качестве абсорбента для десульфуризации; а часть раствора бикарбоната аммония, содержащего сульфат аммония, возвращают в зону десульфуризации, причем установка содержит в зоне десульфуризации проточную ёмкость, включающую камеру окисления и камеру добавления аммиака, которые сообщаются между собой, при этом камера окисления выполнена с возможностью обеспечения контакта и протекания химической реакции по меньшей мере между частью орошающей жидкости, отведенной из секции абсорбции, и кислородсодержащим газом, и отвода по меньшей мере части жидкой фазы для циркуляции в секцию удаления твердых частиц и в зону промывки аммиака; камера добавления аммиака сообщается по текучей среде с камерой окисления и обеспечивает смешивание по меньшей мере части орошающей жидкости из секции абсорбции с абсорбентом аммиака, а также обеспечивает отвод из неё потока жидкости и направление в секцию абсорбции.

6. Установка по п.5, которая характеризуется по меньшей мере одним из следующих признаков:

зона промывки аммиака дополнительно обеспечивает промывку технологического газа с использованием технологической воды перед промывкой технологического газа циркулирующей жидкостью процесса десульфуризации и

зона аммиачной десульфуризации, зона аммиачной декарбонизации и зона промывки аммиака расположены в одной или большем количестве колонн.

7. Установка по п.5, в которой зона десульфуризации разделена на ряд секций, включающих секцию охлаждения и концентрирования, секцию абсорбции и секцию удаления твердых частиц, при этом каждая секция содержит по меньшей мере один ярус с орошающей жидкостью и размещенные между ними устройство/элемент, обеспечивающие прохождение газа через две любые соседние секции, предпочтительно секция удаления твердых частиц содержит

первую часть секции, предназначенную для удаления твердых частиц, осуществляемого путем промывки концентрированным циркулирующим раствором, содержащим сульфат аммония, и

вторую часть секции, предназначенную для удаления твердых частиц посредством промывки разбавленным циркулирующим раствором, содержащим сульфат аммония, при этом

между указанными двумя частями секции удаления твердых частиц размещены устройство/элемент, обеспечивающий прохождение через них газа;

в первой части для удаления твердых частиц используют концентрированный раствор, содержащий сульфат аммония, с концентрацией сульфата аммония в интервале 10-38%, предпочтительно 12-30%, а величина pH находится в интервале 2,5-7,5, предпочтительно 3-5,5; и

во второй части для удаления твердых частиц используют разбавленный раствор, содержащий сульфат аммония, с концентрацией сульфата аммония в интервале 0-5%, предпочтительно 0,02-2%, а величина pH находится в интервале 3-7;

предпочтительно в зоне десульфуризации размещено охлаждающее устройство, которое способно поддерживать температуру технологического газа после десульфуризации в интервале 5-55°C, предпочтительно 15-50°C и ещё более предпочтительно 20-40°C,

предпочтительно охлаждающее устройство установлено на трубопроводной линии транспортирования циркулирующей жидкости процесса десульфуризации и предназначено для охлаждения циркулирующей жидкости процесса десульфуризации и затем технологического газа после десульфуризации; или, в качестве альтернативы, охлаждающее устройство установлено на газопроводе транспортирования технологического газа/дымового газа в зоне десульфуризации для непосредственного охлаждения технологического газа, при этом в качестве хладагента в охлаждающем устройстве используется циркулирующая проточная вода и/или охлажденная вода.

8. Установка по п.5, в которой в зоне декарбонизации размещено охлаждающее устройство, способное поддерживать температуру технологического газа после декарбонизации в интервале 0-45°C, предпочтительно 5-40°C и более предпочтительно 10-30°C.

9. Установка по п.5, которая характеризуется по меньшей мере одним из следующих признаков:

циркулирующую жидкость процесса десульфуризации, используемую для промывки аммиака, отбирают из потока промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, используемой в секции удаления твердых частиц зоны аммиачной десульфуризации, и указанную циркулирующую жидкость процесса десульфуризации после её использования для промывки аммиака возвращают обратно в зону аммиачной десульфуризации для использования в процессе десульфуризации, при этом величина pH промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, поддерживается в интервале 2,5-7,5;

циркулирующую жидкость процесса десульфуризации, используемую для промывки аммиака, отбирают из потока промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, используемой в секции абсорбции зоны аммиачной десульфуризации, и указанную циркулирующую жидкость процесса десульфуризации после её использования для промывки аммиака возвращают обратно в секцию абсорбции зоны десульфуризации для использования в процессе десульфуризации, при этом величина pH промывочной жидкости, содержащей сульфат аммония, поддерживается в интервале 3-7;

часть полученного водного раствора после промывки аммиака вводят в качестве добавочной воды в циркулирующую жидкость секции удаления твердых частиц зоны десульфуризации, при этом концентрация аммиака в циркулирующей жидкости для промывки аммиака поддерживается в интервале 0-5%, предпочтительно 0-1%.

10. Установка по п.7, в которой часть разбавленного раствора, содержащего сульфат аммония, отводят с помощью насоса и направляют в мембранное разделительное устройство для очистки, при этом полученную очищенную воду используют в качестве добавочной воды в зоне промывки аммиака для регулирования концентрации аммиака в промывочной воде и концентрации разбавленного раствора сульфата аммония для промывки в процессе десульфуризации, причем избыточное количество этой воды удаляют из установки и направляют на внешнее использование, а концентрированный раствор поступает в секцию абсорбции зоны десульфуризации.

11. Установка по п.5, которая характеризуется по меньшей мере одним из следующих признаков:

в каждой из зоны декарбонизации и зоны промывки аммиака используют одну абсорбционную колонну или комбинацию абсорбционных колонн, включающих распылительную абсорбционную колонну, тарельчатую абсорбционную колонну, насадочную абсорбционную колонну и абсорбционную колонну с подвижным клапаном;

суспензию, содержащую сульфат аммония, полученную в процессе десульфуризации, подвергают

разделению на жидкую и твердую фазы, сушке и упаковке в качестве продукта сульфата аммония; или, в качестве альтернативы, продукт в виде влажного сульфата аммония полностью отводят за пределы установки;

суспензию, содержащую бикарбонат аммония, полученную в процессе декарбонизации, подвергают разделению на жидкую и твердую фазы, при этом отделенный раствор возвращают в систему декарбонизации, а отделенный бикарбонат аммония высушивают и упаковывают как продукт бикарбоната аммония; или в качестве альтернативы, отделенный бикарбонат аммония полностью отводят за пределы установки в виде продукта, представляющего собой влажный бикарбонат аммония;

часть или весь раствор/вся суспензия, содержащие бикарбонат аммония, полученные в процессе декарбонизации, нагревают с получением CO_2 и раствора аммиака, который возвращают в зону декарбонизации для дальнейшего использования;

CO_2 используют для производства продуктов последующей переработки, повышения нефтеотдачи, производства напитков или подвергают захоронению в подземных геологических формациях;

зона аммиачной десульфуризации способна функционировать при следующих рабочих параметрах:

1) скорость потока газа в безнасадочной колонне находится в интервале 0,5-5 м/с, предпочтительно 2-4 м/с;

2) плотность распыления циркулирующей жидкости в каждом ярусе находится в интервале 4-100 $\text{м}^3/\text{м}^2$ ч, предпочтительно 8-80 $\text{м}^3/\text{м}^2$ ч;

3) температура циркулирующей жидкости находится в интервале 5-55°C, предпочтительно 20-40°C и pH циркулирующей жидкости находится в интервале 1-7.

зона декарбонизации способна функционировать при следующих рабочих параметрах:

скорость потока газа в безнасадочной колонне находится в интервале 0,1-5 м/с;

температура циркулирующей жидкости находится в интервале 5-40°C, предпочтительно 10-30°C;

pH циркулирующей жидкости находится в интервале 7-11;

зона промывки аммиака способна функционировать при следующих рабочих параметрах:

скорость потока газа в безнасадочной колонне находится в интервале 0,25-5 м/с;

температура циркулирующей жидкости находится в интервале 0-50°C, предпочтительно 3-40°C;

pH циркулирующей жидкости находится в интервале 3-10;

установка дополнительно содержит систему с тепловым насосом, которая способна обеспечивать получение охлажденной воды, необходимой для охлаждения, причем температура воды, охлажденной с помощью теплового насоса, находится в интервале от 3 до 25°C, предпочтительно от 5 до 10°C;

установка, кроме того, содержит колонну регенерации CO_2 , которая обеспечивает регенерацию циркулирующей воды процесса десульфуризации при следующих рабочих параметрах:

температура регенерации в нижней части колонны находится в интервале 90-150°C, предпочтительно 100-130°C;

температура регенерации в верхней части колонны находится в интервале 6-100°C, предпочтительно 70-90°C;

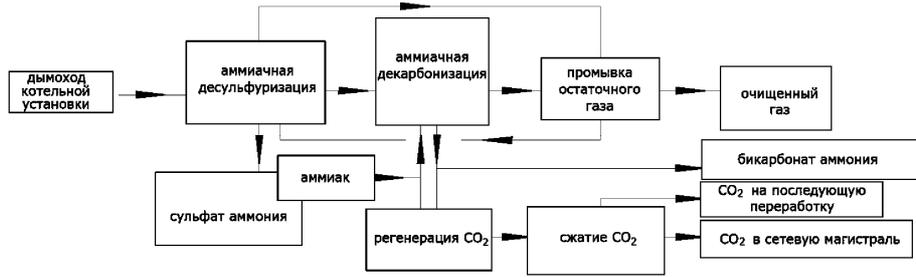
давление регенерации в нижней части колонны находится в интервале 0,2-0,7 МПа, предпочтительно 0,3-0,5 МПа; и

скорость газа в колонне регенерации в интервале 0,2-3 м/с, предпочтительно 0,3-2 м/с;

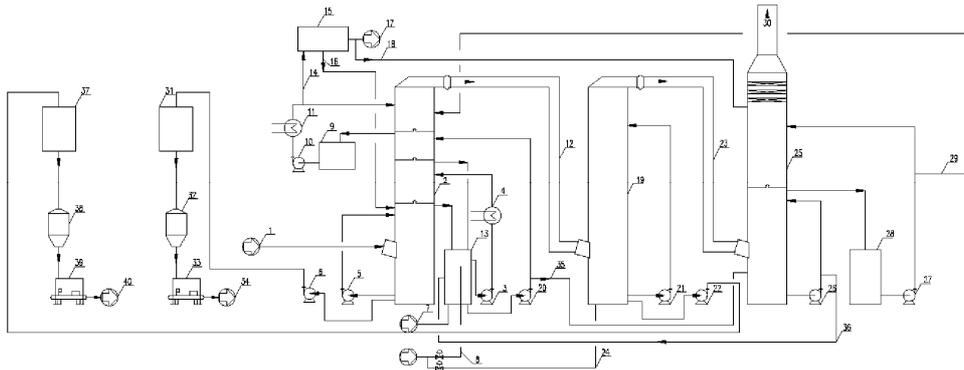
предпочтительно в установке дополнительно предусмотрен вход для технологической воды, расположенный в верхней части колонны регенерации;

предпочтительно газообразный CO_2 , отведенный из колонны регенерации, используют для производства продуктов последующей переработки, включающих мочевины, карбонат натрия, бикарбонат натрия, поликарбонат, CO_2 для использования в пищевой промышленности, удобрение из CO_2 , бикарбонат калия; или используют для повышения нефтеотдачи, приготовления напитков или сварки, или CO_2 направляют на захоронение в океан или подземные геологические формации;

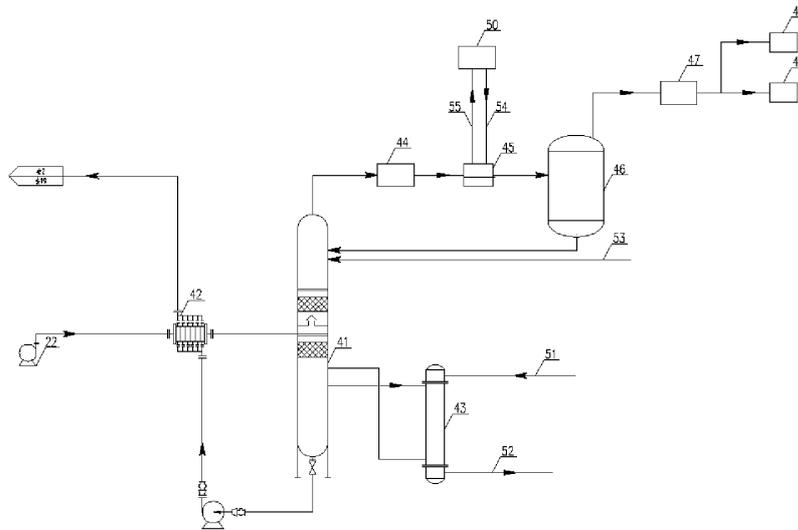
предпочтительно установка дополнительно содержит теплообменник раствора, ребойлер, охладитель с циркулирующей водой, охладитель с охлажденной водой, буферную ёмкость для CO_2 , компрессор для сжатия CO_2 , и при функционировании установки циркуляционный насос процесса декарбонизации направляет часть полученного раствора через теплообменник раствора в колонну регенерации CO_2 , из верхней части которой отводят газообразный CO_2 ; отведенный CO_2 охлаждают с помощью охладителей, затем направляют в буферную ёмкость для CO_2 и после сжатия в компрессоре CO_2 удаляют за пределы установки.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3