

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 201891398 (13) A1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2018.12.28(22) Дата подачи заявки  
2016.12.16(51) Int. Cl. C23F 1/14 (2006.01)  
C01B 15/08 (2006.01)  
H05K 3/38 (2006.01)  
C09G 1/00 (2006.01)

## (54) СИСТЕМА ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ ДВУОКСИ СЕРЫ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КАЛИЯ

(31) 62/273,389; 15/380,702

(32) 2015.12.30; 2016.12.15

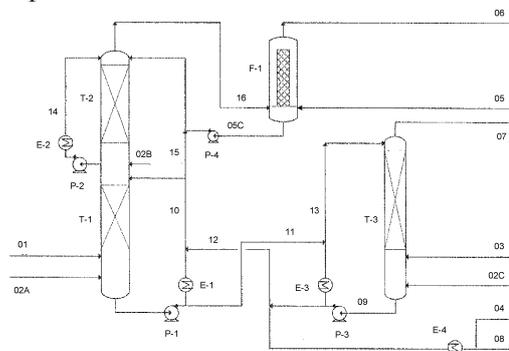
(33) US

(86) PCT/US2016/067313

(87) WO 2017/116773 2017.07.06

(71) Заявитель:  
ТЕССЕНДЕРЛО КЕРЛИ, ИНК. (US)(72) Изобретатель:  
Ходжджати Майкл Массуд, Локхарт  
Констанс Линн Фрэнк, Димитриадис  
Александрос, Кларксон Марк  
П., Комински Гарри Чарльз, Ван  
Кауэнберг Ерун, Шульц Николас С.,  
Голдсмит Адам Т. (US)(74) Представитель:  
Осипов К.В., Хмара М.В., Липатова  
И.И., Новоселова С.В., Дощечкина  
В.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С.  
(RU)

(57) Изобретение относится к способу получения тиосульфата калия, сульфита калия или бисульфита калия, включающему следующие стадии. Стадия (1a): получение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов, таких как растворенный SO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>S; стадия (1b): получение раствора, контактирующего с SO<sub>2</sub>, содержащего по меньшей мере некоторое количество сульфита калия, или бисульфита калия, или тиосульфата калия; стадия (2): получение газообразной двуокиси серы; стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ для абсорбирования газообразной SO<sub>2</sub> и образования промежуточной реакционной смеси, включающей сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь, и, при необходимости, извлечение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, и/или, возможно, с использованием стадий 4 и 5; стадия (4): добавление в реакционную смесь серы или сульфидсодержащего соединения, содержащего серу, имеющую степень окисления 0, -2 или между 0 и -2, и, возможно, гидроксида калия или карбоната калия, и осуществление взаимодействия этой смеси в подходящих условиях с образованием тиосульфата калия; и стадия (5): извлечение тиосульфата калия и, возможно, концентрирование тиосульфата калия.



A1

201891398

201891398

A1

## СИСТЕМА ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ ДВУОКИСИ СЕРЫ И СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОДУКТОВ КАЛИЯ

Перекрестная ссылка на родственные заявки

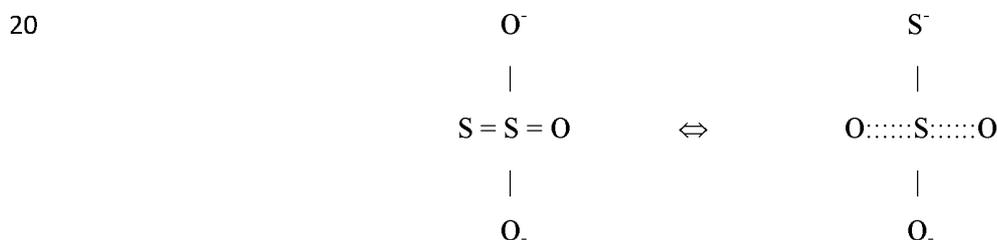
5 Эта заявка испрашивает приоритет на основании предварительной заявки США №. 62/273,389, поданной 30 декабря 2015 года, а также обычной заявки США № 15/380,702, поданной 15 декабря 2016 года, которые настоящим включены в данное описание посредством ссылки для всего, что каждая из них раскрывает.

10 Область изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения тиосульфата калия или сульфитов калия и/или бисульфитов калия.

Предшествующий уровень техники

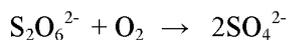
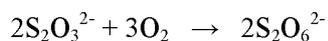
15 Ион тиосульфата  $S_2O_3^{2-}$  является структурным аналогом иона  $SO_4^{2-}$ , в котором один атом кислорода замещен одним атомом серы. Однако два атома серы в  $S_2O_3^{2-}$  не являются эквивалентными. Один из этих атомов серы является сульфидо-подобным атомом, который придает тиосульфату его восстанавливающие свойства и способность к комплексообразованию.



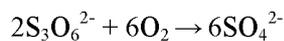
25 Тиосульфаты используются в дублении кожи, в бумажном и текстильном производстве, в десульфуризации дымовых газов, в цементных добавках, в дехлорировании, гашении озона и перекиси водорода, в стабилизаторах для покрытия, в качестве сельскохозяйственного удобрения, в качестве выщелачивающего агента в горной промышленности и т. д.

30 Из-за их способности образовывать комплексы с металлами тиосульфатные соединения также использовались в коммерческих приложениях, таких как фотография, обработка отходов и водоподготовка.

Тиосульфаты, однако, легко окисляются до дитионатов, тритионатов, тетратионатов и, наконец, до сульфатов:



5



Благодаря этому превращению тиосульфаты используются в качестве удобрений в сочетании с катионами, такими как катионы аммония, калия, магния и кальция. Тиосульфаты аммония, щелочных металлов и щелочноземельных металлов растворимы в воде. Растворимость в воде тиосульфатов снижается от тиосульфатов аммония к тиосульфатам щелочных металлов до тиосульфатов щелочноземельных металлов.

Калий (K) является основным питательным веществом растений. Калий связан с движением воды, питательных веществ и углеводов в растительной ткани. Если калия не достаточно или он не поставляется в достаточных количествах, рост замедляется, а урожайность снижается. Калий стимулирует ранний рост, увеличивает продукцию белка, повышает эффективность использования воды, является жизненно важным для стойкости в холодную погоду и повышает устойчивость к болезням и насекомым.

Удобрение тиосульфата калия содержит самый высокий процент калия в жидкой форме по сравнению с другими источниками калия, такими как хлорид калия (KCl), нитрат калия (KNO<sub>3</sub>) и сульфат калия (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Кроме того, он сочетает в себе калий и серу (17%), которая также является основным питательным веществом растений.

Предполагается, что тиосульфат калия может быть получен несколькими альтернативными способами, такими как:

- I. Реакция S и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в нейтральной или щелочной среде
- II. Реакция S<sup>2-</sup> и SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (через SO<sub>2</sub> и HSO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)
- III. Окисление гидросульфида калия (KSH)
- IV. Ионообменная реакция между тиосульфатами щелочных металлов и хлоридом или нитратом калия
- V. Солевой обмен между тиосульфатами щелочных металлов и хлоридом или нитратом калия
- VI. Окисление полисульфида калия

Однако некоторые из этих альтернатив имеют серьезные трудности или недостатки. Способы I и II являются более длительными процессами и требуют использования двуокиси серы  $SO_2$ . Оба этих способа описываются, когда требуется очистка воздуха от загрязнителя двуокиси серы. Способ III требует обращения с гидросульфидом калия в качестве сырья, который не является благоприятным из-за среды с сероводородом. Способы IV и V испытывают недостаток в том, что для ионообмена и солевого обмена требуются дорогостоящие сырьевые материалы и оборудование, а также требуется стадия окончательной очистки из-за необходимости работать с разбавленными растворами. В известном уровне техники отсутствуют успехи в получении высокочистого тиосульфата калия способом VI с низким содержанием побочных продуктов. Тиосульфаты, в общем, подвержены дальнейшей конверсии в сульфит и сульфат при неблагоприятных температурах и давлении.

#### Сущность изобретения

Здесь описаны способы, предпочтительно непрерывные, для получения тиосульфата калия в относительно высокой концентрации с относительно небольшими количествами растворимых или твердых побочных продуктов. Этот способ может быть использован для получения по существу прозрачного раствора, имеющего относительно высокий процент калия и почти нейтральный pH, что делает его очень подходящим для использования в качестве жидкого удобрения без хлора, например, в качестве удобрения для листьев, стартового удобрения, удобрения для внесения в борозды и т.п., и, возможно, в сочетании с другими удобрениями.

Также здесь описаны способы, предпочтительно непрерывные, для получения сульфита калия, бисульфита калия или их смесей в виде по существу прозрачного раствора, имеющего относительно высокий процент калия и почти нейтральный pH, что делает его подходящим для использования в качестве жидкого удобрения, например, удобрения для листьев, удобрения для внесения в борозды и тому подобного.

Как правило, способ по настоящему изобретению обеспечивает способ получения тиосульфата калия, включающий следующие стадии:

Стадия (1a): обеспечение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов;

Стадия (1b): обеспечение раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , включающего или содержащего по меньшей мере некоторое количество сульфита калия, или бисульфита калия, или тиосульфата калия;

Стадия (2): обеспечение газообразной двуокиси серы;

5 Стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ для поглощения газа  $\text{SO}_2$  и образования реакционной смеси, включающей сульфит калия, бисульфит калия или их смесь, которая может представлять собой богатый сульфитом тиосульфат калия;

10 Стадия (4): добавление в реакционную смесь серы или сульфидсодержащего соединения, содержащего серу, имеющую степень окисления 0, -2 или между 0 и -2, и, возможно, гидроксида калия или карбоната калия, и осуществление взаимодействия смеси в подходящих условиях с образованием тиосульфата калия, и

Стадия (5): извлечение тиосульфата калия и, возможно, концентрирование тиосульфата калия.

15 Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения сульфита калия, бисульфита калия или их смеси, включающему следующие стадии:

Стадия (1a): обеспечение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов;

20 Стадия (1b): обеспечение раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , включающего по меньшей мере сульфит калия;

Стадия (2): обеспечение газообразной двуокиси серы;

Стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ с образованием реакционной смеси, содержащей сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь, и извлечение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси.

25

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение способа согласно варианту осуществления изобретения.

30 Фиг. 2 представляет собой схематическое изображение способа согласно еще одному варианту осуществления изобретения.

Подробное описание изобретения

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения тиосульфата калия путем реакции промежуточного соединения с композицией сульфита и бисульфита, в котором используют относительно недорогие исходные материалы, такие как сера, вода, двуокись серы и сероводород, и в котором может  
5 быть получен тиосульфат калия относительно высокой чистоты. Другими исходными материалами, которые могут быть использованы в этом подходе, являются гидроксид калия, или карбонат калия, или полисульфид калия, или сульфид калия, или бисульфид калия.

Другой задачей настоящего изобретения является получение  
10 концентрированного раствора тиосульфата калия.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия с относительно низким содержанием остаточных примесей побочных продуктов, в частности растворимых или твердых побочных продуктов.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата  
15 калия посредством непрерывного способа.

Еще одной задачей настоящего изобретения является получение тиосульфата калия с использованием отходящих газов, таких как сероводород, и превращение отходящего газа в серу или двуокись серы, или для прямого поглощения для этой операции.

Еще одной задачей настоящего изобретения является использование двуокиси  
20 серы в виде свежеполученного газа в результате сжигания серы с кислородом, или использование двуокиси серы из операций с отработанными хвостовыми газами, или из операций с коксом, или дымовых газов, содержащих двуокись серы.

Еще одной задачей настоящего изобретения является разработка способа,  
25 который позволяет получать стабильный продукт тиосульфата калия с рН, близким к нейтральному, и сроком годности, достаточным для коммерческого использования.

Одна или более задач, как описано выше, решены с помощью способов, описанных ниже. Кроме того, одна или более задач, как описано выше, решены с помощью устройства, описанного ниже.

Одна или более задач, как описано выше, решены с помощью способа согласно  
30 настоящему изобретению, которое описывает (предпочтительно непрерывные) способы получения тиосульфата калия в относительно высокой концентрации с

относительно низким количеством растворимых примесей, таких как сульфит и сульфат.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения параметры, определяющие процесс, такие как молярное соотношение исходных материалов, pH, температура, концентрация и состав промежуточного сульфита и бисульфита калия, могут приводить к получению предпочтительного прозрачного раствора с высоким содержанием калия в жидкой форме. Эта жидкость может иметь почти нейтральный pH, что делает ее пригодной в качестве жидкого удобрения, такого как удобрение для листьев. Тиосульфат калия может быть использован как таковой или в смеси с другими совместимыми удобрениями, микроэлементами, добавками и/или тому подобным.

Одна или более задач, как описано выше, решены с помощью способов, описанных в настоящем изобретении, которые описывают получение тиосульфата калия из промежуточного продукта богатого сульфитом и предпочтительно в подходящих условиях, и с использованием предпочтительных молярных соотношений исходных материалов, с получением жидкого раствора тиосульфата калия в относительно высокой концентрации с относительно небольшим количеством твердых или растворимых побочных продуктов.

В целом, способ получения тиосульфата калия по настоящему изобретению включает следующие стадии:

Стадия (1a): обеспечение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов;

Стадия (1b): обеспечение раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , включающего или содержащего по меньшей мере некоторое количество сульфита калия или тиосульфата калия;

Стадия (2): обеспечение газообразной двуокиси серы;

Стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ (т.е. гидроксида калия или карбоната калия, раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , газообразного  $\text{SO}_2$ ) с получением реакционной смеси, включающей сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь. Эта реакционная смесь может представлять собой богатый сульфитом тиосульфат калия;

Стадия (4): добавление в реакционную смесь (i) серы, и/или (ii) сероводорода, и/или (iii) полисульфида калия, и/или (iv) сульфида калия, и/или (v) бисульфида калия и

осуществление взаимодействия смеси в подходящих условиях с образованием тиосульфата калия, и

Стадия (5): извлечение тиосульфата калия и, возможно, концентрирование тиосульфата калия.

5 Извлечение тиосульфата калия означает выделение тиосульфата калия из реакционной смеси с получением продукта, который можно хранить, транспортировать и продавать.

Способ получения тиосульфата калия обеспечивает предпочтительно непрерывную нерегенерируемую систему очистки от двуокиси серы и способ получения 10 калиевых продуктов, включая тиосульфат калия.

Вышеописанные стадии 1-3 способа также могут быть использованы для получения сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси. Извлечение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси означает выделение указанного продукта из реакционной смеси с получением продукта, который можно хранить, 15 транспортировать и продавать.

SO<sub>2</sub>, предусмотренный в этом способе, может происходить из любого источника, который включает, например: сжигание серы с кислородом; двуокись серы из хвостового газа, операции с коксом, или превращение сероводорода в двуокись серы, или из отходящих газов других процессов, содержащих SO<sub>2</sub>.

20 В дополнение к получению калиевых продуктов, система очистки и абсорбции газа SO<sub>2</sub> может использоваться в качестве установки очистки хвостовых газов (TGTU – от англ. Tail Gas Treating Unit) или в качестве системы десульфуризации дымовых газов (FGD – от англ. Flue Gas Desulfurization) для контроля выбросов путем обработки и очистки газовых потоков, содержащих кислотные серные компоненты и другие 25 кислотные газообразные компоненты, перед их выбросом в атмосферу.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение, используемое в качестве установки для десульфуризации дымовых газов (FGD) и/или в качестве установки очистки хвостовых газов (TGTU), относится к непрерывному способу и системе извлечения двуокиси серы (SO<sub>2</sub>), содержащегося в потоках газообразных 30 продуктов сгорания, для ограничения выбросов газа SO<sub>2</sub> и для получения продуктов, содержащих серу и калий.

SO<sub>2</sub>, который подвергается взаимодействию, не регенерируется в виде SO<sub>2</sub>, а выделяется в виде смеси сульфита и бисульфита калия, и/или тиосульфата калия,

продуктов в растворе, содержащих серу и калий; эти продукты могут использоваться в качестве сельскохозяйственных удобрений или могут использоваться для других целей.

Этот способ может включать в себя контроль за генерацией и производством газа  $\text{SO}_2$  для контроля скорости производства продуктов для удовлетворения рыночного спроса и контроля концентраций  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{NO}_x$  в газе  $\text{SO}_2$  для получения низкого содержания сульфатов и низкого уровня выбросов газов.

Способ может включать в себя дополнительные стадии для удаления избыточной воды в башенном охладителе газа  $\text{SO}_2$  и/или в испарителе/концентраторе, предпочтительно в конце процесса, таком как, например, испаритель/концентратор для концентрирования тиосульфата калия, если необходимо.

Небольшие количества сульфата в виде  $\text{SO}_3$ , образующегося при процессах сжигания, в которых образуется газ  $\text{SO}_2$ , могут быть частично удалены вместе с избыточной водой в башенном охладителе газа  $\text{SO}_2$  в виде разбавленной серной кислоты; серную кислоту затем можно использовать в другом технологическом процессе, таком как регулирование pH градирни, или ее можно нейтрализовать и удалить в виде сточной воды.

Дополнительное удаление сульфата из сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, и/или продуктов тиосульфата калия, если необходимо, может быть выполнено на стадии фильтрации продукта для удаления твердых кристаллов сульфата калия, которые имеют низкую растворимость в концентрированном растворе сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, и/или продукта тиосульфата калия.

При правильном проектировании и управлении системой сжигания и системой извлечения  $\text{SO}_2$  можно ограничить окисление  $\text{SO}_2$  и сульфита в извлеченных продуктах  $\text{SO}_2$ , что приводит к получению продуктов с низким содержанием сульфата. Примеси газового потока  $\text{SO}_2$ , которые могут быть полностью или частично устранены или удалены, включают, но не ограничиваются ими:  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и летучую золу.

В качестве щелочного сырья для реакций способа, контроля pH и источника калия для способа и получаемых продуктов калия используют гидроксид калия или другой источник основания калия, такой как карбонат калия (стадия 1a). Гидроксид калия является предпочтительным щелочным сырьем и источником калия для способа.

Основание калия используют для нейтрализации кислотообразующих компонентов, таких как  $\text{SO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ .

Основание калия предпочтительно используют в виде раствора, такого как, например, раствор с молярностью от 0,1 до 13,5. Предпочтительно такой раствор имеет молярную концентрацию приблизительно от 5 до 13,5. Возможно, исходный раствор основания калия получают путем объединения сухого или твердого гидроксида калия или карбоната калия с водой. Сухой или твердый гидроксид калия или карбонат калия может быть в любой подходящей форме, такой как шарики, хлопья или гранулы.

В качестве первого промывного раствора для  $\text{SO}_2$  (стадия 1b) в абсорбере  $\text{SO}_2$  для очистки и поглощения  $\text{SO}_2$  из газового потока, содержащего  $\text{SO}_2$ , с получением промывного раствора, содержащего сульфит/бисульфит калия, можно использовать либо раствор сульфита калия, либо бисульфита калия, либо их смесь, либо раствор тиосульфата калия (или смесь, содержащую тиосульфат калия с сульфитом калия и/или бисульфитом калия).

Первый промывной раствор для  $\text{SO}_2$  обычно представляет собой концентрированный рециркулирующий раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, полученный в результате добавления  $\text{SO}_2$ , гидроксида калия и разбавленного сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или воды из других технологических потоков.

Альтернативно, концентрированный тиосульфат калия из реактора, расположенного ниже по потоку, может быть рециркулирован в абсорбционную колонну, если горячий газ  $\text{SO}_2$  используется для испарения избыточной воды, или в случае избыточной щелочности тиосульфата калия в реакторе, расположенном ниже по потоку, который можно переносить в абсорбционную колонну, или в случае, когда требуется пониженное окисление до сульфата.

Вторая стадия очистки от  $\text{SO}_2$  в скруббере  $\text{SO}_2$  2-й стадии может быть использована для дополнительного поглощения и извлечения  $\text{SO}_2$ . Возможно, конечная стадия обработки газа с использованием волокнистых газовых фильтров может быть использована для фильтрации частиц, содержащих серу, для дополнительного контроля выбросов газов в вентиляционные трубы.

В одном варианте осуществления изобретения, когда в первый промывной раствор для  $\text{SO}_2$  добавляют разбавленный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси из других мест в технологическом процессе, получают

концентрированный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси. Этот концентрированный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси может продаваться в виде калиевого продукта или может быть дополнительно обработан для получения продукта тиосульфата калия.

5           Общая концентрация калиевой соли в этом концентрированном растворе сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси составляет предпочтительно приблизительно 35-41 мас.% сульфита калия, бисульфита калия и сульфата калия, еще более предпочтительно приблизительно 38-40 мас.%, от общей концентрации солевого раствора. рН предпочтительно составляет от приблизительно 7 до  
10           приблизительно 8,5.

          В другом варианте осуществления изобретения раствор тиосульфата калия может быть использован в качестве первого промывного раствора для SO<sub>2</sub> для очистки и абсорбции SO<sub>2</sub> с получением раствора богатого сульфитом тиосульфата калия, который может быть дополнительно обработан для получения раствора продукта  
15           тиосульфата калия, который имеет низкое содержание сульфита и сульфата. Этот раствор богатого сульфитом тиосульфата калия содержит сульфит калия, бисульфит калия и тиосульфат калия; причем относительное количество сульфита калия и бисульфита калия зависит от рН.

          Данный способ может включать в себя стадии взаимодействия промежуточных  
20           продуктов сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или богатого сульфитом тиосульфата калия в серном реакторе, в контакторе/реакторе газа H<sub>2</sub>S или в реакторе полисульфида, сульфида или гидросульфида калия с получением тиосульфата калия с низким содержанием сульфита.

          В одном варианте осуществления изобретения (вариант i) в серный реактор  
25           может быть добавлена сера для превращения продукта извлечения SO<sub>2</sub> (продукта сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, полученного после стадии 3) в продукт тиосульфата калия.

          В другом варианте осуществления изобретения (вариант ii) сера также может  
30           быть добавлена в виде H<sub>2</sub>S из потоков кислого газа H<sub>2</sub>S и в виде H<sub>2</sub>S из потоков углеводородного газа, обычно образующихся на нефтеперерабатывающих и газоперерабатывающих заводах. Компонент H<sub>2</sub>S в этих газовых потоках можно приводить в контакт, абсорбировать и вводить в реакцию также с получением продукта тиосульфата калия. При контактировании, абсорбировании и реакции H<sub>2</sub>S,

содержащегося в потоках углеводородного газа, настоящее изобретение может быть использовано в качестве замены установок аминовой очистки, обычно используемых для удаления и извлечения  $H_2S$ .

В следующем варианте осуществления изобретения серу используют в виде сульфида, как в варианте (iii) в виде полисульфида калия; в варианте (iv) в виде сульфида калия; или в варианте (v) в виде бисульфида калия, где любое из этих соединений серы приводят в контакт с раствором сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или с раствором тиосульфата калия, содержащим сульфит, для взаимодействия полисульфида, сульфида или бисульфида с сульфитом с получением дополнительного тиосульфата.

Как правило, превращение промежуточного соединения сульфита/бисульфита (то есть сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси) с получением продукта тиосульфата калия осуществляют при атмосферном давлении в серном реакторе, или в контакторе  $H_2S$  при давлении контактирующего газа  $H_2S$ , или в жидкость-жидкостном реакторе, поскольку сульфид обычно является жидким.

В оборудование для сжигания серы/сульфидов можно добавить дополнительную серу, чтобы увеличить производство  $SO_2$ .

Продукт тиосульфата калия особенно подходит в качестве не содержащего хлора калиевого питательного вещества растений с очень высокой концентрацией калия в жидкой форме, которое можно применять посредством всех типов ирригационных систем без закупорки капельных линий. Жидкость также можно превратить в кристаллический твердый тиосульфат калия. Однако тиосульфат калия предпочтительно используют в жидкой форме.

Калиевый продукт, полученный способом, описанным выше, предпочтительно представляет собой продукт удобрения и, более предпочтительно, продукт жидкого удобрения.

Настоящее изобретение предлагает способ получения высококонцентрированного раствора тиосульфата калия ( $K_2S_2O_3$ ) с концентрацией, как правило, приблизительно 40-56 мас.%, предпочтительно приблизительно 48-56 мас.% и наиболее предпочтительно приблизительно 50-56 мас.%.

Тиосульфат может быть относительно высокой чистоты, а количество продуктов, отличных от тиосульфата калия и воды, составляет приблизительно 5 мас.% или менее, предпочтительно приблизительно 2 мас.% или менее. Конкретными примесями

предпочтительно являются следующие: как правило, количество сульфата составляет приблизительно 1 мас.% или менее (измеряется в виде сульфата калия), предпочтительно приблизительно 0,8 мас.% или менее и даже более предпочтительно приблизительно 0,4 мас.% или менее. Как правило, сульфит присутствует в количестве

5 приблизительно 1 мас.% или менее, предпочтительно приблизительно 0,7 мас.% или менее (измеряется в виде сульфита калия). Как правило, натрий присутствует в количестве приблизительно 1 мас.% или менее.

Предпочтительно, способ выполняют таким образом, чтобы можно было получить описанные продукты такого хорошего качества.

10 Относительно низкое количество других продуктов позволяет тиосульфату калия иметь хорошую стабильность при хранении. Предпочтительная стабильность при хранении составляет по меньшей мере полгода или более, предпочтительно 1 год или более и еще более предпочтительно 2 года или более при температуре окружающей среды. Стабильность при хранении означает, что жидкость остается прозрачной, то

15 есть кристаллы или осаждение не видны невооруженным глазом.

Предпочтительно промежуточный продукт смесь сульфита и бисульфита образуется при таком значении pH, что состав промежуточных продуктов благоприятствует наличию большого количества сульфита. В одном варианте осуществления промежуточный сульфит/бисульфит калия получают при высоком pH,

20 который максимизирует поглощение SO<sub>2</sub>, но является достаточно низким, чтобы предотвратить поглощение двуокси углерода, если он присутствует в этих потоках отходящего газа SO<sub>2</sub>.

Высокое количество серы и калия как в промежуточном сульфите калия, так и в бисульфите калия или их смеси, и в продукте тиосульфата калия контролируется путем

25 регулирования концентраций раствора. Концентрации раствора контролируются путем регулирования содержания воды в растворах продукта. Содержание воды в растворах продукта контролируется путем управления одной или несколькими из трех переменных управления процессом. Одна из них – прямой контроль добавления воды в процесс. Вторая - удаление воды из процесса путем конденсации воды из газового

30 потока SO<sub>2</sub>. Количество общей серы в пересчете на сульфит калия в сульфите калия, или бисульфите калия, или их смеси, или в растворе богатого сульфитом тиосульфата калия который выводится из промывной секции для реакции с серой или сульфидом, обычно составляет приблизительно между 20 мас. % и 41 мас.%, предпочтительно

приблизительно между 30 мас.% и 41 мас.%. Третья переменная управления процессом для контроля содержания воды - это концентрирование путем испарения/выкипания воды из продуктов. Концентрирование предпочтительно осуществляют на конечном продукте тиосульфата калия, но также может быть  
5 проведено на сульфите калия, или бисульфите калия, или их смеси.

Эта нерегенерируемая система абсорбции и извлечения  $\text{SO}_2$  является менее сложной и менее дорогостоящей для сборки и эксплуатации, чем другие, регенерируемые процессы извлечения  $\text{SO}_2$  или другие TGTU, такие как SCOT (от англ. Shell-Claus Off-Gas Treatment - процесс Шелла-Клауса обработки хвостов при  
10 газификации). Это связано с тем, что нет необходимости в обработке для регенерации  $\text{SO}_2$  или абсорбента  $\text{SO}_2$ , используемого для абсорбции  $\text{SO}_2$ , или для превращения в  $\text{H}_2\text{S}$  для аминовой абсорбции, регенерации и рециркуляции, как это делают в SCOT TGTU.  $\text{SO}_2$  и адсорбент калия включают в продукты, содержащие серу и калий, которые  
15 имеют рыночную ценность в первую очередь в качестве сельскохозяйственных удобрений, предпочтительно жидких удобрений, таких как предпочтительно удобрение для листового распыления.

Описание дополнительных предпочтительных вариантов осуществления изобретения

20 Фиг. 1 представляет собой схематическое изображение технологического процесса согласно способу настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет собой еще одно схематическое изображение технологического процесса в соответствии с настоящим изобретением.

Схемы, представленные на фиг. 1 и 2, будут описаны в подробном описании  
25 ниже. Номера линий и устройств имеют следующее значение, причем одинаковые номера на фиг. 1 и 2 имеют одинаковое значение:

Технологические устройства обозначены следующими номерами на двух схемах:

- 30 T1: Скруббер газа, содержащего  $\text{SO}_2$   
T2: Второй скруббер газа, содержащего  $\text{SO}_2$ , поступающего из T1  
T3: Насадочный абсорбер для реакции бисульфита калия с полисульфидом, сульфидом, гидросульфидом, серой или  $\text{H}_2\text{S}$   
F1: Волокнистый газовый фильтр

R3: Серный реактор для реакции жидкой серы с бисульфитом калия/тиосульфатом калия

E1, E2, E3, E4: Теплообменники

P1, P2, P3, P4: Насосы

- 5 Следующие номера линий представляют трубопроводы на обеих схемах:
- 01: газ, содержащий  $\text{SO}_2$
- 02A, 02B, 02C: раствор гидроксида калия или карбоната калия
- 03: подача потока элементарной серы, или газа  $\text{H}_2\text{S}$ , или полисульфида, или сульфида, или гидросульфида
- 10 04: поток выпаренной воды
- 05: подача воды
- 05C: технологическая вода из F1
- 06: поток отходящего газа
- 07:  $\text{CO}_2$ , выводимый из реактора
- 15 08: концентрированный тиосульфат калия или бисульфит калия
- 09: раствор тиосульфата калия
- 10: абсорбционный раствор бисульфита калия или тиосульфата калия с  $\text{SO}_2$
- 11: раствор смеси сульфита калия и бисульфита калия
- 12: абсорбционный раствор бисульфита калия или тиосульфата калия с  $\text{SO}_2$
- 20 13: рециркуляционный поток для абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$
- 14: рециркуляционный поток для абсорбции  $\text{SO}_2$
- 15: абсорбционный раствор бисульфита калия или тиосульфата калия с  $\text{SO}_2$
- 16: поток отходящего газа

25 Предпочтительный вариант осуществления изобретения включает многостадийный способ превращения двуокиси серы в конечный продукт тиосульфата калия.

30 Необязательная предварительная стадия включает предварительную обработку потока поступающего газа сгорания с двуокисью серы в башенном охладителе для охлаждения газа, конденсации избыточной воды и удаления некоторых других кислотных компонентов газа, таких как серная и соляная кислота.

Первые стадии включают абсорбцию и реакцию газообразного компонента двуокиси серы из потока газа сгорания (стадия 2) в растворе, содержащем сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь, или тиосульфат калия (стадия 1b), при

использовании гидроксида калия или карбоната калия в качестве щелочного абсорбента (стадия 1а) с получением продукта сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси (стадия 3).

5 Следующая стадия (стадия 4) включает реакцию сульфита ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), который может присутствовать в виде бисульфита ( $\text{HSO}_3^-$ ), с серой, сероводородом, полисульфидом калия, сульфидом калия или гидросульфидом калия в качестве альтернативного источника серы.

10 Образовавшийся продукт реакции представляет собой тиосульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), как описано на 5 стадии. Тиосульфат калия представляет собой высоко водорастворимую соль калия, содержащую два атома серы, что обеспечивает раствор тиосульфата калия высоким содержанием серы. При необходимости, раствор тиосульфата калия может быть сконцентрирован путем кипячения или выпаривания избытка воды из раствора с получением концентрированного раствора тиосульфата калия или сухого продукта тиосульфата калия.

15 Поступающий газ  $\text{SO}_2$ , образованный в предшествующем процессе перед процессом тиосульфата калия, может быть из нескольких различных источников, включая, но не ограничиваясь этим: (i) сжигание отходящего газа Клауса из установок по переработке серы (SRU – от англ. sulfur recovery unit) на нефте- и газоперерабатывающих заводах, (ii) сжигание серосодержащих твердых веществ, жидкостей или газов, в том числе газовых потоков  $\text{H}_2\text{S}$ /кислота, (iii) потоки  $\text{SO}_2$  из регенерирующих процессов извлечения  $\text{SO}_2$ , (iv) чистый или концентрированный  $\text{SO}_2$  из других процессов образования  $\text{SO}_2$  и (v)  $\text{SO}_2$  в дымовых газах из другого процесса горения или сжигания. Общее количество  $\text{SO}_2$  в поступающем газе  $\text{SO}_2$  определяет количество продукта тиосульфата калия, которое может быть получено.

25 В предпочтительном варианте осуществления изобретения в предшествующий процесс сжигания может быть добавлено дополнительное серосодержащее сырье с целью контроля и увеличения производительности, чтобы удовлетворить рыночный спрос на полученные продукты тиосульфата калия и/или сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси. Предпочтительно, процесс сжигания осуществляют в технологическом оборудовании для сжигания и утилизации отработанного тепла, которое контролирует и ограничивает количество избыточного кислорода в газовом потоке  $\text{SO}_2$  (01). Ограничение избыточного кислорода уменьшает дальнейшее окисление  $\text{SO}_2$  и превращение поглощенного  $\text{SO}_2$  в виде сульфита в сульфат.

Предпочтительно на предварительной стадии способа SO<sub>2</sub> предварительно обрабатывают. При такой предварительной обработке исходный газ SO<sub>2</sub> охлаждают и конденсируют избыточную воду. Кроме того, предпочтительно SO<sub>2</sub> очищают, чтобы удалить кислотные компоненты и/или компоненты в виде частиц из горячего газа SO<sub>2</sub>.

5 Хотя эта стадия способа является предпочтительной, она не является необходимым условием способа. В случае применения этой стадии ее предпочтительно выполняют в башенном охладителе, используя разбавленный раствор кислоты, образованный в результате конденсации водяного пара, присутствующего в поступающем газе SO<sub>2</sub> вместе с кислотными компонентами, которые также могут присутствовать.

10  $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$  (серная кислота) в растворе кислоты в охладителе

$H_2O + HCl$  (газ)  $\rightarrow$  HCl (водн.) (соляная кислота) в растворе кислоты в охладителе

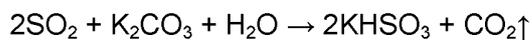
В башенном охладителе обычно используют циркуляционный насос для циркуляции раствора разбавленной кислоты через теплообменник и в зону контакта газ/жидкость внутри башенного охладителя для обеспечения контакта, промывки и  
 15 охлаждения поступающего газа SO<sub>2</sub>. Башенный охладитель может альтернативно быть любым видом оборудования для контактирования газа и жидкости, включая, но не ограничиваясь этим, оросительную, насадочную или тарельчатую колонну, промышленный скруббер, встроенный распылитель или встроенный статический смеситель. Как было описано, целью способа является охлаждение горячего газа  
 20 сжигания с SO<sub>2</sub>, конденсация избыточной воды и очистка газа от кислотных компонентов газа, таких как серная и соляная кислоты, которые добавили бы нежелательные компоненты к конечному продукту тиосульфата калия и/или сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси. В тех случаях, когда в поступающем газе SO<sub>2</sub>, который должен быть сконденсирован, имеется слишком мало или вообще  
 25 отсутствует избыток водяного пара, может быть добавлена технологическая вода. Технологическая вода также может быть добавлена для уменьшения концентрации кислоты в башенном охладителе для снижения коррозии.

Предпочтительно газ SO<sub>2</sub> охлаждают до примерно 50 °C (120 °F) или менее, но более высокие температуры могут быть приемлемыми в зависимости от желаемого  
 30 распределения и баланса воды в процессе. Образовавшаяся разбавленная кислота может быть использована из-за содержания в ней кислоты в другом применении или может быть нейтрализована и удалена в виде сточной воды. SO<sub>2</sub> в поступающем газе с SO<sub>2</sub> является слабо растворимой в образовавшейся разбавленной кислоте и

представляет собой очень незначительную потерю  $\text{SO}_2$  для остальной части процесса. При желании, это незначительное количество  $\text{SO}_2$  может быть извлечено из разбавленной кислоты с использованием процесса отгонки для извлечения  $\text{SO}_2$ .

5 Что касается поступающего газа  $\text{SO}_2$ , образующегося при сжигании концентрированного источника серы, такого как элементарная сера, образуется очень мало или совсем не образуется водяного пара, и в башенном охладителе не будет конденсироваться вода. В этом случае, если требуется охлаждение и очистка, вода может быть добавлена. Башенный охладитель также может включать газовые фильтры для дополнительного удаления частиц кислых паров. В любом случае, операцию  
10 охлаждения можно исключить в пользу альтернатив последующего технологического процесса для охлаждения и удаления избытка воды и загрязнений.

На следующей стадии способа выделяют компонент  $\text{SO}_2$  из газового потока  $\text{SO}_2$  (01) с образованием раствора, состоящего из смеси растворов сульфита калия и бисульфита калия (11), который здесь называют сульфитом калия, или бисульфитом  
15 калия, или их смесью. Соотношение сульфита и бисульфита зависит от pH раствора, регулируемого добавлением гидроксида калия или карбоната калия из потока (02A).



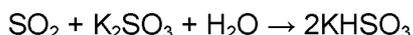
20 pH раствора сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси можно регулировать в широком диапазоне от примерно 5 до примерно 10 с помощью гидроксида калия, но предпочтительно этот раствор имеет pH примерно от 7 до 9 и более предпочтительно, между примерно 8,0 и 8,5 для повышения эффективности абсорбции  $\text{SO}_2$ , устранения абсорбции  $\text{CO}_2$  и увеличения растворимости в растворе.  
25 Если  $\text{CO}_2$  не присутствует, можно устанавливать pH до примерно 10 для максимальной концентрации раствора, что позволяет получать тиосульфат калия путем реакции с серой в R-3 в виде концентрированного тиосульфата калия без использования испарителя E-4.

30 Если используют карбонат калия, pH предпочтительно ограничивают до менее, чем примерно 9, более предпочтительно менее примерно 8,5, чтобы обеспечить возможность выделения  $\text{CO}_2$  из карбоната в растворе. Однако существует возможность выделить некоторое количество оставшегося  $\text{CO}_2$ , если таковое имеется, на третьей и четвертой стадиях способа.

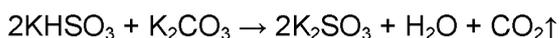
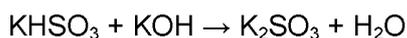
Газ SO<sub>2</sub> приводят в контакт с раствором сульфита калия, или бисульфита калия, или их смесью, или с раствором тиосульфата калия в абсорбере SO<sub>2</sub> (Т-1), где контакт газа/жидкости приводит к абсорбции и реакции SO<sub>2</sub> из газового потока SO<sub>2</sub>, в Т-1 обычно используют циркуляционный насос Р1 для циркуляции сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или раствора тиосульфата калия через теплообменник Е-1 и в зону контакта газ/жидкость для контакта и абсорбции SO<sub>2</sub> из потока поступающего газа SO<sub>2</sub> (01).

Абсорбер SO<sub>2</sub> может альтернативно быть любым видом оборудования для контактирования газа/жидкости, включая, но не ограничиваясь этим, оросительную, насадочную, тарельчатую или колпачковую колонну, промышленный скруббер, встроенный распылитель или встроенный статический смеситель.

Как при абсорбции, так и при реакции SO<sub>2</sub> с раствором сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или с раствором тиосульфата калия выделяется тепло, которое удаляют в охладителе абсорбера SO<sub>2</sub> (Е-1). Эта реакция в основном происходит с более щелочным компонентом сульфита калия в сульфите калия, или в бисульфите калия, или в их смеси, или в растворе тиосульфата калия с образованием дополнительного бисульфита калия при более низком рН раствора:



рН раствора сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или раствора тиосульфата калия регулируют путем добавления гидроксида калия или карбоната калия из потока (2А), который добавляет щелочности в раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси для получения дополнительного сульфита калия:



Охлаждение можно контролировать для работы Т-1 при любой температуре процесса в диапазоне приблизительно 10-95 °С (50-200 °F) в зависимости от выбранных целей процесса.

Предпочтительно температуру регулируют до приблизительно 60 °С (140 °F) или менее для снижения количества водяного пара в потоке отходящего газа. Снижение количества водяного пара в газе уменьшает паровой шлейф (конденсированный водяной пар) в конечном отходящем газе, который обычно выпускают в атмосферу через вентиляционную трубу. Если образование парового шлейфа из теплого водяного пара, насыщенного отходящим газом, смешивающимся с более прохладным

атмосферным воздухом, не является проблемой окружающей среды, тогда могут использоваться более высокие рабочие температуры T-1, чтобы позволить избыточной воде покинуть процесс с отходящим газом. Это может исключить использование башенного охладителя для удаления избыточной воды и даже устранить  
5 необходимость в требованиях к охлаждению E-1 и E-2. В этом случае температуру процесса контролируют путем охлаждения в результате естественного испарения воды в виде водяного пара из раствора сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или раствора тиосульфата калия. Это также помогло бы получить более концентрированный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или  
10 раствора тиосульфата калия с сульфитом.

В этом способе в раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси (или тиосульфата калия с сульфитом) в T-1 можно добавлять технологическую воду из потока (05), которую подают в T-2, а затем в T-1. T-1 может представлять собой любое подходящее технологическое оборудование для контактирования газа/жидкости, но  
15 предпочтительно представляет собой обеспечивающую контакт оросительную или насадочную колонну.

Может потребоваться добавление газового контактора второй стадии, скруббера SO<sub>2</sub> (T-2) для пролонгированного контакта газового потока SO<sub>2</sub> для дополнительного извлечения и удаления SO<sub>2</sub>. Это позволяет обеспечить очень малые потери SO<sub>2</sub> с  
20 отходящим газом, так что в отходящем газе, выбрасываемом в атмосферу, достигаются очень низкие выбросы SO<sub>2</sub>. T-2 работает как контактор газ/жидкость таким же образом, как и T-1.

В одном варианте осуществления изобретения промывной раствор представляет собой разбавленный или слабый раствор сульфита калия, или  
25 бисульфита калия, или их смеси. pH раствора можно регулировать путем добавления гидроксида или карбоната калия из потока (02B) в широком диапазоне pH примерно от 5 до 10, но предпочтительно примерно от 7 до 9 и более предпочтительно примерно от 8,0 до 8,5 для повышения эффективности абсорбции SO<sub>2</sub> и устранения абсорбции CO<sub>2</sub>. Полученный разбавленный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их  
30 смеси проходит в T-1 и становится частью раствора сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси в T-1. Полученный в T-1 раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси считается промежуточным продуктом, который подвергают дальнейшей обработке на третьей стадии способа с получением тиосульфата калия.

Однако сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь также можно удалить из процесса в виде отдельного продукта.

В другом варианте осуществления изобретения промывной раствор содержит тиосульфат калия и, возможно, некоторое количество сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси. Предпочтительные значения pH, как описано в предыдущем абзаце, применяются в равной степени.

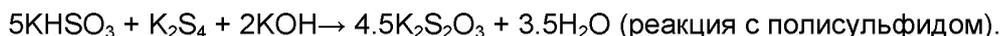
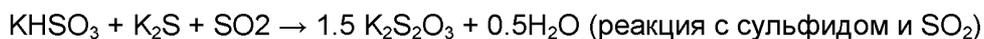
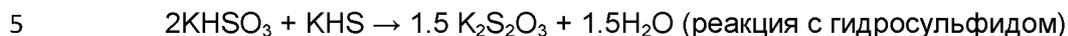
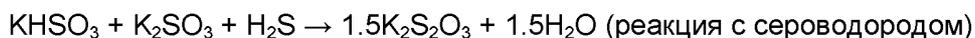
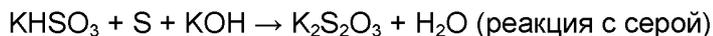
В следующем варианте осуществления изобретения последняя технологическая операция стадии извлечения  $\text{SO}_2$  и очистки газа перед выбросом в атмосферу заключается в фильтрации газа через волокнистый газовый фильтр (F-1). Этот газовый фильтр оказался полезным в дополнение к контактированию газа в башенном охладителе T-1 и T-2 из-за наличия остаточных субмикронных частиц кислотного дыма, оставшихся в газовом потоке, которые не поглощаются раствором. Эту разбавленную кислоту, собираемую газовым фильтром, можно направлять далее с технологической водой, как показано на схемах 1 и 2, или же альтернативно можно отводить отдельно для использования в качестве разбавленной кислоты, или нейтрализовать для удаления в виде сточных вод.

Следующая стадия способа (стадия 4) включает превращение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси (которая также может быть богатым сульфитом тиосульфатом калия), которые получены на стадии абсорбции  $\text{SO}_2$ , в тиосульфат калия путем реакции с дополнительной серой.

Дополнительная сера может представлять собой элементарную серу с химической валентностью 0. Дополнительной серой может также быть сероводородная сера с химической валентностью -2 в виде газа или в виде жидкости в растворе на основе калия в виде сульфида калия и/или гидросульфида калия. Дополнительная сера может также представлять собой смесь элементарной и сероводородной серы с гидроксидом калия в виде полисульфида калия, которая может иметь среднюю валентность между 0 и -2.

Дополнительный гидроксид калия или карбонат калия может быть добавлен по мере необходимости для поддержания pH продукта реакции тиосульфата калия и в случае, когда продукт реакции тиосульфата калия имеет повышенный pH с избытком KOH из реакции с сульфидом калия, тиосульфат калия можно рециркулировать в T-1 для реакции с  $\text{SO}_2$ , чтобы снизить pH и поглотить избыток KOH.

Химические реакции для получения тиосульфата калия могут быть представлены химическими уравнениями:



В одном варианте осуществления изобретения (вариант i) на этой стадии способа (стадии 4) сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь, или богатый сульфитом тиосульфат калия подвергают взаимодействию с дополнительной элементной серой. Эта стадия может быть выполнена в любом технологическом оборудовании, которое обеспечивает контакт реакционной смеси с элементарной серой. Реактор тиосульфата калия/серы (R-3) предпочтительно представляет собой реактор с непрерывным перемешиванием (CSTR – от англ. Continuously Stirred Tank Reactor).

Поток (03) поступающей элементарной серы может представлять собой либо твердую, либо жидкую/расплавленную серу, но предпочтительно расплавленную серу, так что перемешивающее действие в реакторе разбивает поток расплавленной серы, когда она охлаждается, с образованием мелких твердых частиц серы. Мелкие частицы серы преимущественно имеют большую общую площадь поверхности, доступную для реакции с раствором тиосульфата калия в реакторе.

Реакционная смесь представляет собой, в основном, раствор тиосульфата калия, который содержит сульфит из потока (11) сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, поступающего в реактор тиосульфата калия/серы (R-3). Имеющая место реакция происходит между сульфитным компонентом, поставляемым из сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, и элементарной серой в растворе тиосульфата калия с получением дополнительного тиосульфата калия. Накопленный тиосульфат калия предпочтительно выводят непрерывным способом из непрерывного процесса, однако реакцию можно выполнять на периодической основе, если это необходимо.

Предпочтительно серу суспендируют в реагирующем растворе с помощью перемешивания в CSTR. Альтернативно, серу можно подвергнуть взаимодействию в реакторе с псевдоожиженным слоем, где сера находится в суспензии в реагирующем

растворе тиосульфата калия, с помощью циркуляционного насоса, или крыльчатки с восходящим потоком, или импеллеров. Альтернативно, сера может находиться в статическом слое, где реагирующий раствор тиосульфата калия циркулирует через этот слой.

5 Реакцию можно проводить при любой температуре, но эта реакция является медленной, и более предпочтительной является быстрая реакция при более высоких температурах. Предпочтительно температуру реакции регулируют с помощью нагревательных катушек в диапазоне примерно от 70 до 105 °C и более  
10 предпочтительно от 93 до 99 °C (200-210 °F) для обеспечения оптимальной скорости реакции с твердыми частицами серы и для ограничения давления в реакторе R-3 до низкого или атмосферного. Также можно использовать более высокие температуры реактора, но при температурах выше примерно 121 °C (250 °F) сера находится в расплавленном/жидком состоянии и для обеспечения мелких капель расплавленной серы требуется более высокое давление и более сильное перемешивание в реакторе.

15 Значение pH реакции доводят до нейтрального или слабощелочного путем добавления гидроксида калия или карбоната калия, поток (02C). Если используется карбонат калия или если присутствует какой-либо остаточный карбонат из произведенного бисульфита калия, то из реактора в потоке (07) будет выделяться CO<sub>2</sub>.  
20 pH обычно составляет от примерно 5 до примерно 9, предпочтительно от примерно 6 до примерно 8.

В другом варианте осуществления этой стадии 4 (вариант ii) эту стадию способа выполняют с газообразным сероводородом и проводят в любом технологическом оборудовании, которое обеспечивает контакт газ-жидкость для абсорбции и реакции  
25 газа H<sub>2</sub>S с тиосульфатом калия плюс с сульфитом калия, или бисульфитом калия, или их смесью.

Предпочтительно абсорбционный раствор представляет собой, в основном, раствор тиосульфата калия или раствор богатого сульфитом тиосульфата калия содержащий некоторое количество сульфита из сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, причем pH этого раствора предпочтительно доводят до  
30 нейтрального или слабощелочного. Температуру реакции контролируют путем охлаждения предпочтительно выше приблизительно 50 °C (120 °F), чтобы свести к минимуму конденсацию углеводородов и предпочтительно ниже приблизительно 82 °C (180 °F) для ограничения влаги в неабсорбированном в T-3 отходящем газе. pH обычно

составляет от примерно 5 до примерно 9, предпочтительно от примерно 6 до примерно 8.

Предпочтительно абсорбцию и реакцию газа  $H_2S$  проводят в насадочном абсорбере, называемом колонной абсорбции сероводорода (Т-3) на фиг. 1.

5 Поступающий газовый поток  $H_2S$  (03) может представлять собой газовый поток, состоящий из от 100% газа  $H_2S$  до менее 1%  $H_2S$ . Предпочтительно газовый поток  $H_2S$  представляет собой концентрированный газовый поток  $H_2S$ , содержащий 50% или более  $H_2S$ , и называется кислым газом на газоперерабатывающих и нефтеперерабатывающих заводах, выходящим из установок аминовой очистки, используемых для удаления  $H_2S$  из углеводородных потоков. Абсорбция и реакция являются селективными для  $H_2S$  и отбрасывают  $CO_2$  и углеводороды, которые могут находиться в  $H_2S$ , поступающем потоке (03) кислого газа в Т-3.

Этот вариант осуществления способа, стадию 4, селективной абсорбции и реакции  $H_2S$  с сульфитом калия, или бисульфитом калия, или их смесью (или с богатым сульфитом тиосульфатом калия) для получения тиосульфата калия можно использовать в специальных применениях для извлечения и удаления  $H_2S$  из газовых потоков. Использование сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси в качестве селективного, нерегенерируемого абсорбента  $H_2S$  можно применять в качестве альтернативы процессу аминовой очистки потоков, содержащих  $H_2S$ . Во многих небольших и удаленных местах, не имеющих требуемых инженерных сетей и инфраструктуры для поддержки процесса аминовой очистки, сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь можно привозить или производить на месте для использования в качестве нерегенерируемого реагента для извлечения  $H_2S$  для получения тиосульфата калия. Эта технологическая стадия также может быть использована на крупных газо- и нефтеперерабатывающих заводах вместо установок аминовой очистки для разгрузки мощностей аминовой очистки, и кислый газ, полученный при аминовой очистке, поступающий в установки извлечения серы, таким образом, увеличивает общие производственные мощности аминовой очистки и извлечения серы.

30 В крупных операциях по извлечению серы, которые обычно встречаются на нефте- и газоперерабатывающих заводах, этот способ тиосульфата калия может использоваться для дополнения или замещения операций по извлечению серы, что

приводит к увеличению общей мощности по извлечению серы или альтернативных операций по извлечению серы на этих производствах.

Серосодержащий  $H_2S$ /кислый газ можно альтернативно отводить от основных установок извлечения серы Клауса (УИС Клауса) в установку для сжигания с образованием газового потока  $SO_2$ . Это эффективно разгружает основные УИС Клауса для получения более полной мощности извлечения серы для предприятия. Также, направляя  $H_2S$ /кислый газ в Т-3, абсорбер  $H_2S$  разгружает дополнительный  $H_2S$ -газ, поступающий в УИС Клауса. Обработка сжигаемого газа Клауса на стадии абсорбции  $SO_2$  способа исключает необходимость в других более требовательных к процессу регенеративных блоках обработки хвостового газа Клауса, таких как установки SCOT, которые обычно рециркулируют  $H_2S$ /кислый газ обратно в УИС Клауса, что уменьшает производственную мощность УИС Клауса.

В другом варианте осуществления изобретения (вариант iii) эту стадию (стадию 4) взаимодействия сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, или богатого сульфитом тиосульфата калия осуществляют с полисульфидом калия.

В еще одном варианте осуществления изобретения (iv) используют сульфид калия, а в варианте (v) используют бисульфид калия.

Любой из этих вариантов осуществления изобретения может быть осуществлен в технологическом оборудовании, которое способствует смешиванию реакционной смеси. Это жидкость-жидкостная реакция, которая протекает гораздо быстрее, чем с элементарной серой, которая является реакцией твердое вещество-жидкость. В случае жидкость-жидкостной реакции не требуется повышенной температуры реакции и сильного перемешивания. pH реакции доводят до нейтрального или слабощелочного путем добавления гидроксида калия или карбоната калия, поток (02C). Если используют карбонат калия или если присутствует какой-либо остаточный карбонат из сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси, то из реактора в потоке (07) будет выделяться  $CO_2$ . pH обычно составляет от примерно 5 до примерно 9, предпочтительно от примерно 6 до примерно 8.

Конечной стадией является извлечение продукта тиосульфата калия, то есть выделение тиосульфата калия из процесса с получением продукта, который можно хранить, транспортировать и продавать. Эта стадия сбора тиосульфата калия может, при необходимости, дополнительно включать концентрирование раствора тиосульфата калия. Если раствор тиосульфата калия концентрируют, это делается предпочтительно

путем кипячения или выпаривания избытка воды из раствора с получением концентрированного раствора или сухого продукта тиосульфата калия, если требуется. Раствор тиосульфата калия обычно концентрируют до приблизительно 50% или до немного более высокой концентрации, имеющей общую концентрацию серы  
5 приблизительно 17% S, с использованием испарителя или концентратора раствора (Е-4).

Степень концентрирования, требуемая для получения тиосульфата калия с концентрацией серы приблизительно 17%, зависит от количества избыточной воды, присутствующей в поступающем сульфите калия, или бисульфите калия, или их смеси,  
10 или в богатом сульфитом тиосульфате калия полученном на стадии 3, и в поступающих потоках серы, добавляемых на стадии 4 способа. Элементарная сера не содержит воды и может устранить необходимость в стадии концентрирования для получения концентрированного раствора тиосульфата калия, если поступающий на третью стадию сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь являются достаточно  
15 концентрированными. Поступающий на третью стадию газ  $H_2S$  или полисульфид добавляет воду к образуемому тиосульфату калия и обычно требует концентрирования на конечной стадии способа для удаления избытка воды.

Хотя это и не типично, концентрирование раствора тиосульфата калия можно выполнять путем ограничения охлаждения и обеспечения достаточно высокой  
20 температуры в Т-1 и Т-2, чтобы вода могла выходить с отходящим газом в вентиляцию в виде водяного пара. Это позволяет получать концентрированный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси.

Кроме того, абсорбционный раствор сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси с  $SO_2$  в Т-1 и Т-2, если желательно, может быть превращен в абсорбционный  
25 раствор тиосульфата калия с  $SO_2$ , путем осуществления и контролирования рециркуляции тиосульфата калия между Т-1, Т-2 и Т-3 или R-3 посредством потоков (11, 12 и 15). При таком режиме абсорбции тиосульфат калия- $SO_2$  раствор тиосульфата калия транспортируют в систему абсорбции газа  $SO_2$  Т-1 и Т-2, откуда осуществляется испарение избыточной воды в поток отходящего газа (06, 16) в вентиляционную трубу  
30 (06, 16). В результате абсорбции  $SO_2$  раствором тиосульфата калия в Т-1, Т-2 получают раствор богатого сульфитом тиосульфата калия который возвращают обратно в Т-3 или R-3 для реакции сульфита с получением дополнительного тиосульфата калия с низким содержанием сульфита.

Дополнительным преимуществом использования раствора тиосульфата калия в Т-1 и Т-2 является низкое образование сульфата, вызванное частичным окислением сульфитного компонента в абсорбционном растворе тиосульфата калия остаточным кислородом в потоке газа сгорания с  $\text{SO}_2$  (01). Более низкое окисление реализуется 5 благодаря более низкой концентрации сульфита в растворе тиосульфата калия и, возможно, также благодаря тому, что компонент тиосульфата калия в тиосульфате калия действует как ингибитор окисления. Другим преимуществом является возможность перераспределения щелочности между технологическими растворами стадии 2 и стадии 3. Любая избыточная щелочность, поступающая на стадию 3, может 10 быть перераспределена на вторую стадию в потоке (12), где требуется массовая щелочность для абсорбции  $\text{SO}_2$ , а затем возвращена обратно на третью стадию в потоке (11).

Тиосульфат калия с более низкой концентрацией может содержать некоторое количество сульфата калия в растворе. Однако концентрированный тиосульфат калия 15 имеет низкую толерантность к сульфату калия в растворе. После концентрирования раствор тиосульфата калия можно охладить до его отправки в хранилище в потоке (08). При охлаждении любое значительное количество сульфата калия, превышающее его предел растворимости около 0,9%, будет кристаллизоваться и выпадать из раствора. Кристаллы сульфата калия, если они имеются, можно отфильтровывать из 20 концентрированного раствора тиосульфата калия и, если необходимо, обрабатывать с получением отдельного продукта.

Как описано выше, объем производства бисульфита калия и тиосульфата калия может быть увеличен путем перенаправления или добавления большего количества серосодержащих потоков сырья в оборудование сжигания  $\text{SO}_2$  или инсинератор для 25 увеличения производства  $\text{SO}_2$ . Один из потоков подаваемого газа в инсинератор поступает из выхода Т-3 неабсорбированного газа, поток (07). Избыточный газ  $\text{H}_2\text{S}$  в Т-3 помогает получать тиосульфат калия с низкой остаточной концентрацией сульфита, а избыток  $\text{H}_2\text{S}$  в потоке (07) повышает образование  $\text{SO}_2$  в газах сгорания.

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает непрерывное получение 30 тиосульфата калия посредством (А) подачи потока (01) газа, содержащего двуокись серы, и основания (02), содержащего калий, в по меньшей мере один башенный абсорбер (Т-1, Т-2), обеспечивая абсорбцию газа абсорбционным раствором, содержащим сульфит и/или тиосульфат (10, 15), который циркулирует в башенном

абсорбере (Т-1, Т-2), и (В) удаления части абсорбционного раствора с получением раствора (11), содержащего сульфит калия, для (С) взаимодействия раствора, содержащего сульфит калия, с серой, сероводородом, сульфидом калия, бисульфидом калия и/или полисульфидом калия (03) при добавлении дополнительного основания калия, если требуется (02), с получением тиосульфата калия в емкости (Т-3, R-3), извлекая тиосульфат калия (09), и (D) возможного концентрирования тиосульфата калия в теплообменнике (Е-4) с получением концентрированного тиосульфата калия (08).

Кроме того, настоящее изобретение обеспечивает непрерывное получение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси посредством (А) подачи потока (01) газа, содержащего двуокись серы, и основания (02), содержащего калий, в по меньшей мере один башенный абсорбер (Т-1, Т-2), обеспечивая абсорбцию газа абсорбционным раствором, содержащим сульфит (10, 15), который циркулирует в башенном абсорбере (Т-1, Т-2), и (В) удаления части абсорбционного раствора с получением раствора (11), содержащего сульфит калия/бисульфит калия, и (D) возможного концентрирования сульфита калия/бисульфита калия в теплообменнике (Е-4) с получением концентрированного сульфита калия/бисульфита калия (08).

Варианты осуществления и предпочтения, описанные для способа и проиллюстрированные описанием графических материалов, относятся к описанию непрерывного способа, представленному в предыдущих двух абзацах.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения тиосульфата калия, включающий следующие стадии:

5 Стадия (1a): обеспечение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов;

Стадия (1b): обеспечение раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , содержащего по меньшей мере некоторое количество сульфита калия, или бисульфита калия, или тиосульфата калия, или смеси любого одного или более из них;

Стадия (2): обеспечение газообразной двуокиси серы;

10 Стадия (3): осуществление взаимодействия растворов со стадии (1a) и стадии (1b) с газом со стадии (2) для абсорбирования газообразной  $\text{SO}_2$  и образования реакционной смеси, включающей сульфит калия, или бисульфит калия, или смесь сульфита калия или бисульфита калия, или богатого сульфитом тиосульфата калия;

15 Стадия (4): добавление в реакционную смесь серы или сульфидсодержащего соединения, содержащего серу, имеющую степень окисления 0, -2 или между 0 и -2, и, возможно, гидроксида калия или карбоната калия, и осуществление взаимодействия этой смеси в подходящих условиях с образованием тиосульфата калия, и

Стадия (5): извлечение тиосульфата калия и, возможно, концентрирование тиосульфата калия.

20 2. Способ получения сульфита калия, бисульфита калия или их смеси, включающий следующие стадии:

Стадия (1a): обеспечение раствора гидроксида калия или карбоната калия для нейтрализации кислотообразующих компонентов;

25 Стадия (1b): обеспечение раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , включающего по меньшей мере сульфит калия;

Стадия (2): обеспечение газообразной двуокиси серы;

Стадия (3): осуществление взаимодействия этих веществ с образованием реакционной смеси, содержащей сульфит калия, или бисульфит калия, или их смесь, и

Стадия (4) извлечение сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси.

30 3. Способ по п. 1 или п. 2, где газообразная двуокись серы происходит от сжигания серы с кислородом; из двуокиси серы из хвостового газа или из сжигаемого хвостового газа, из операций с коксом, или в результате превращения сероводорода в двуокись серы.

4. Способ по любому из пп. 1-3, где эффективность абсорбции  $\text{SO}_2$  обеспечивают путем добавления щелочного гидроксида калия или карбоната калия для поддержания pH раствора в диапазоне между приблизительно 5 и приблизительно 10, предпочтительно между 7 и 9.

5 5. Способ по любому из пп. 1-4, где, в случае если газ  $\text{SO}_2$  содержит  $\text{CO}_2$ , pH раствора, контактирующего с  $\text{SO}_2$ , на стадии (3) доводят до менее приблизительно 8.5.

10 6. Способ по любому из пп. 1-5, где способ используют в качестве системы очистки и абсорбции газа  $\text{SO}_2$ , в качестве установки очистки хвостовых газов (TGTU, от англ. tail gas treating unit) или в качестве системы десульфуризации дымовых газов (FGD, от англ. flue gas desulfurisation) для обработки и очистки газовых потоков, содержащих серные компоненты, перед их выбросом в атмосферу

15 7. Способ по любому из пп. 1-6, где на стадии (4) сульфитный компонент со стадии (3) подвергают реакции с серо- или сульфидсодержащими соединениями с получением дополнительного тиосульфата калия, где серо- или сульфидсодержащие соединения, которые используют для этой реакции превращения, выбирают из серосодержащих соединений, содержащих серу, имеющую степень окисления 0, -2 или между 0 и -2, которые включают элементарную серу (S), сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), сульфид калия ( $\text{K}_2\text{S}$ ), гидросульфид калия или бисульфид калия, и полисульфид калия ( $\text{K}_2\text{S}_x$ , где x более 1 до x равного 5).

8. Способ по любому из п.п. 1 или 3-7, где тиосульфат калия извлекают с концентрацией приблизительно 40 мас.% или более без стадии концентрирования.

9. Способ по любому из пп. 1-8, где способ является непрерывным способом.

25 10. Способ получения тиосульфата калия по любому из п.п. 1 или 3-9, включающий:

30 (A) подачу потока (01) газа, содержащего двуокись серы, и основания (02), содержащего калий, в по меньшей мере один башенный абсорбер (Т-1, Т-2), обеспечивая абсорбцию газа абсорбционным раствором, содержащим по меньшей мере некоторое количество сульфита, бисульфита или тиосульфата (10, 15), где абсорбционный раствор циркулирует в башенном абсорбере (Т-1, Т-2), и

(B) удаление части абсорбционного раствора с получением раствора (11), содержащего сульфит калия, для

(С) взаимодействия раствора, содержащего сульфит калия, с серой, сероводородом, полисульфидом, сульфидом и/или бисульфидом (03) при добавлении дополнительного основания калия, если требуется (02), с получением тиосульфата калия в емкости (Т-3, R-3), и извлечения тиосульфата калия (09), и

5 (D) не обязательно, концентрирование тиосульфата калия в теплообменнике (E-4) с получением концентрированного тиосульфата калия (08).

11. Способ получения сульфита калия, или бисульфита калия, или их смеси по любому из п.п. 2-6, включающий:

10 (A) подачу потока (01) газа, содержащего двуокись серы, и основания (02), содержащего калий, в по меньшей мере один башенный абсорбер (Т-1, Т-2), обеспечивая абсорбцию газа абсорбционным раствором, содержащим по меньшей мере некоторое количество сульфита или бисульфита (10, 15), где абсорбционный раствор циркулирует в башенном абсорбере (Т-1, Т-2), и

15 (B) удаление части абсорбционного раствора с получением раствора (11), содержащего сульфит калия, бисульфит калия или их смеси, для (D) возможного концентрирования сульфита калия, бисульфита калия или их смесей в теплообменнике (E-4)

с получением концентрированного сульфита калия, бисульфита калия или их смесей (08).

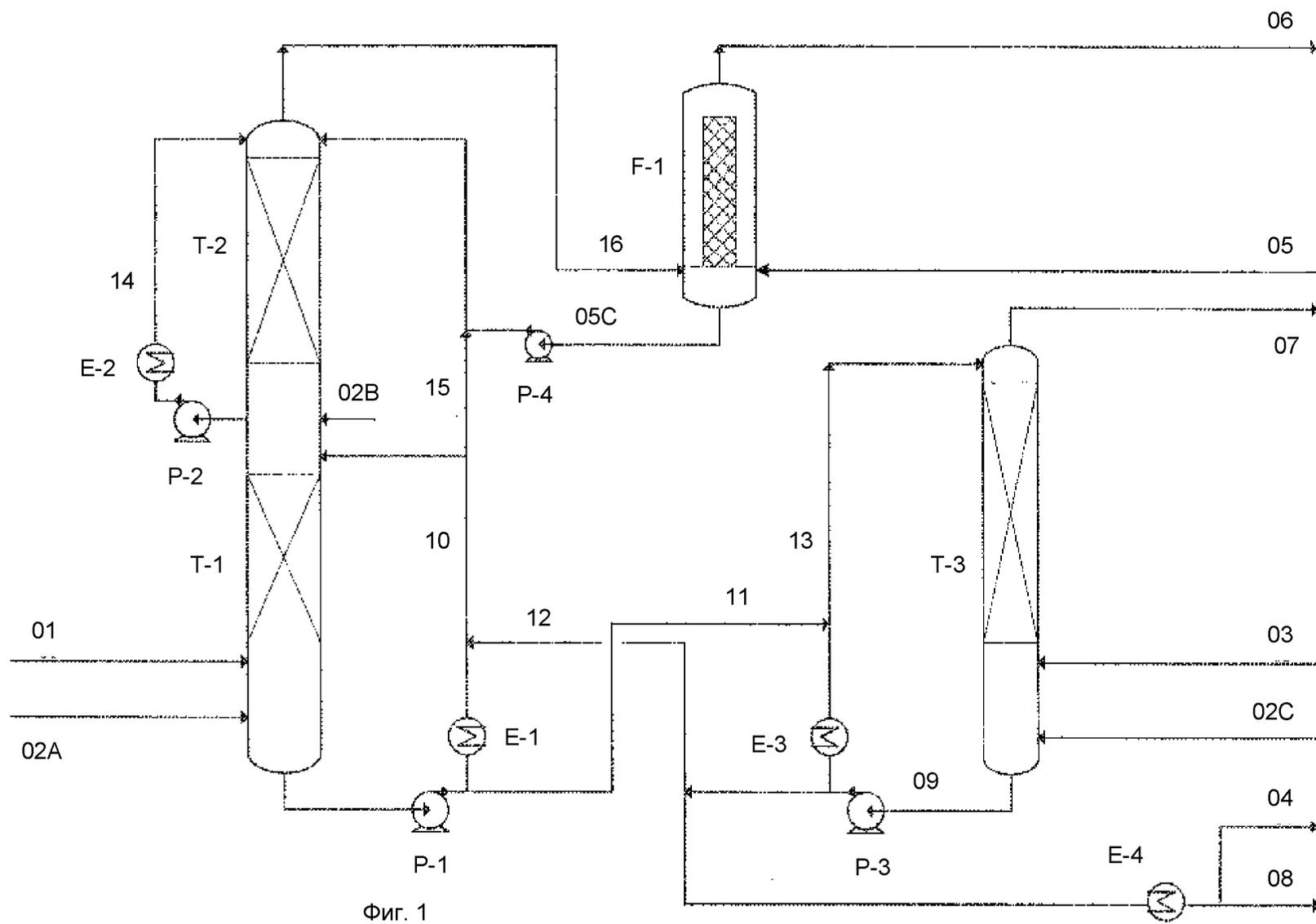
20 12. Жидкий калиевый продукт, полученный способом по любому из пп. 1-11.

13. Жидкий калиевый продукт по п. 12, где калиевый продукт представляет собой тиосульфат относительно высокой чистоты, где количество других продуктов, отличных от тиосульфата калия и воды, составляет приблизительно 5 мас.% или менее, предпочтительно приблизительно 2 мас.% или менее.

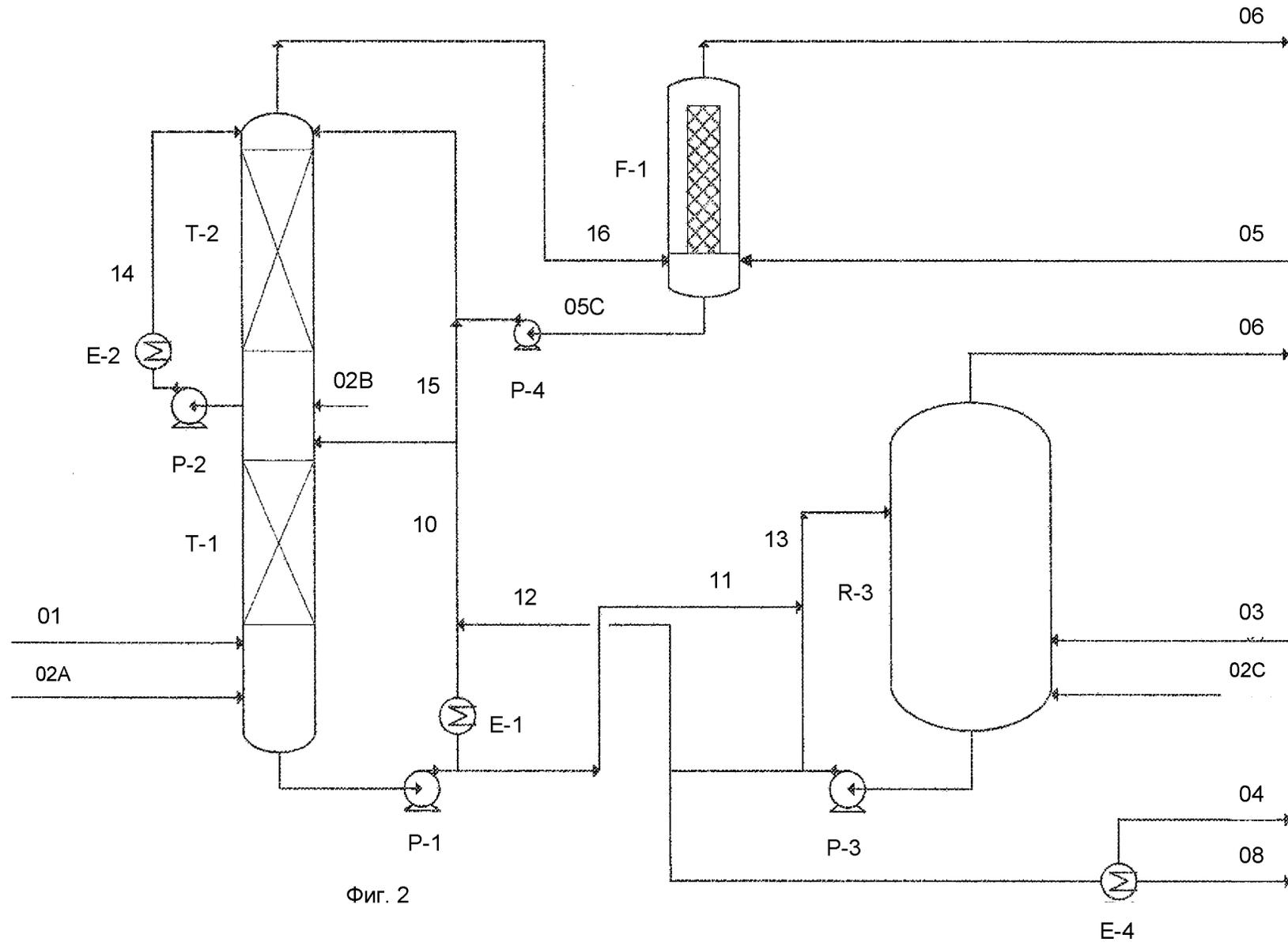
25 14. Жидкий калиевый продукт по п. 13, где примеси включают сульфат в количестве приблизительно 1 мас.% или менее (измерено в виде сульфата калия), предпочтительно приблизительно 0,8 мас.% или менее, и даже более предпочтительно приблизительно 0,4 мас.% или менее; и сульфит в количестве приблизительно 1 мас.% или менее, предпочтительно приблизительно 0,7 мас.% или менее, где количество натрия составляет приблизительно 1 мас.% или менее.

30 15. Жидкий калиевый продукт по п. 12 или 14, где продукты имеют стабильность при хранении по меньшей мере полгода или более, предпочтительно 1 год или более, и еще более предпочтительно 2 года или более при температуре

окружающей среды, где стабильность при хранении означает, что жидкость остается прозрачной, то есть кристаллы или осадение не видны невооруженным глазом.



Фиг. 1



Фиг. 2