(19) Евразийское патентное ведомство

(21) 202392171 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.11.30

(22) Дата подачи заявки
2023.03.24

(51) Int. Cl. ***B01D 53/62*** (2006.01)
B01D 53/78 (2006.01)

(54) УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ПОСТАДИЙНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ АММИАКА

(31) **202210553874.4**
(32) **2022.05.19**
(33) **CN**
(86) **PCT/CN2023/083689**

(71) Заявитель:
ЦЗЯННАНЬ ЭНВАЙРОНМЕНТАЛ ТЕКНОЛОДЖИ ИНК (US)

(72) Изобретатель:
Чжан Цзюнь, Ци Лифан, Ван Циньюн, Луо Цзин (CN)

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

(57) Предложена постадийная абсорбционная декарбонизация на основе аммиака с использованием циркулирующей абсорбционной жидкости, содержащей соли аммония, для удаления диоксида углерода из газа и регулирования выделения аммиака при реализации эффективной декарбонизации за счет постадийного регулирования состава раствора и регулирования условий реакции. Постадийное регулирование состава раствора может включать в себя регулирование градиента концентрации карбоната аммония, бикарбоната аммония, карбамата аммония, аммиака или их комбинаций, которое может характеризоваться молярным отношением общего количества аммиака к общему количеству CO_2. Регулирование условий реакции может включать в себя регулирование температуры, регулирование pH и регулирование давления. Дымовой газ может поступать в колонну для декарбонизации, и за счет постадийной абсорбции, установления концентрации, температуры и многоточечного добавления аммиака можно повысить эффективность декарбонизации, снизить эксплуатационные затраты на декарбонизацию и регулировать выделение аммиака.

202392171 A1

202392171 A1

УСТРОЙСТВО И СПОСОБ ПОСТАДИЙНОЙ АБСОРБЦИОННОЙ ДЕКАРБОНИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ АММИАКА

Перекрестная ссылка на родственную заявку

Настоящая заявка претендует на преимущества китайской патентной заявки № CN202210553874.4, поданной 19 мая 2022 года, которая включена в данный документ во всей своей полноте путем ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится, в общем, к области охраны окружающей среды и, в частности, к устройству и способу постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака.

Уровень техники

Потепление климата является проблемой, которая влияет на развитие всего человечества. CO_2 вносит основной вклад в потепление климата. Промышленный газ, образующийся в результате производственной деятельности химической промышленности, содержит большое количество CO_2.

Способ химической абсорбции с использованием аммиака в качестве абсорбционной жидкости обладает такими характеристиками, как высокая абсорбционная способность, низкая коррозия, низкое потребление энергии для регенерации, низкие затраты на ремонт, непростое разложение другими компонентами дымовых газов и одновременное удаление различных кислотных газовых загрязнений и т.д. По этому поводу было проведено много исследований китайскими и зарубежными учеными.

В публикации патентной заявки CN108144428A предложен процесс секционного регулирования и многоточечного добавления аммиака, который в основном разделен на секцию предварительной промывки, абсорбционную секцию и секцию контроля мелких частиц, каждая из которых снабжена несколькими слоями распыления. Секция предварительной промывки охлаждает дымовой газ, одновременно концентрируя циркулирующую промывочную жидкость в секции предварительной промывки, и абсорбционная секция поглощает и удаляет диоксид серы из дымового газа. Выделение аммиака и образование аэрозолей в каждой секции регулируются. Аналогичным образом, в этом способе также отсутствует регулирование выбросов для удаления CO_2 из промышленных газов.

В патенте CN101524621B представлена система декарбонизации дымовых газов с постадийной абсорбцией и регенерацией, которая состоит из абсорбционной системы,

регенерационной системы и теплообменной системы и имеет более низкое энергопотребление, чем традиционные технологии. Однако данная система применима к системам с этаноламином в качестве десульфуратора, в которых эффект энергосбережения достигается за счет управления системой многостадийного возврата и абсорбции регенерационной жидкости.

В патентной заявке CN200880122376.2 раскрыта система многостадийного удаления CO_2 и способ очистки потока дымовых газов, в которой используется абсорбционная камера, поток дымовых газов приводят в контакт с ионным раствором, содержащим аммиак, при низкой температуре 0-20°C, при этом раствор на первой стадии абсорбции имеет более высокую температуру и более низкое отношение аммиака к углероду, чем у раствора на третьей стадии абсорбции. Выделение аммиака можно уменьшить путем регулирования при низкой температуре и наличия более низкой температуры на третьей стадии, но более высокое отношение аммиака к углероду на третьей стадии увеличивает выделение аммиака. Этот процесс имеет низкую эффективность декарбонизации, высокое энергопотребление и значительное выделение аммиака.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 показано иллюстративное устройство в соответствии с принципами изобретения.

Технологический газ 1, зона 2 для выработки бикарбоната аммония, циркуляционный насос 3 зоны для выработки бикарбоната аммония, теплообменник 4 зоны для выработки бикарбоната аммония, аммиак 5, абсорбционная зона 6 для декарбонизации, абсорбционная зона 7 для декарбонизации на первой стадии, жидкостный коллектор 8, абсорбционная зона 9 для декарбонизации на второй стадии, жидкостный коллектор 10, абсорбционная зона 11 для декарбонизации на третьей стадии, циркуляционный насос 12 абсорбционной зоны для декарбонизации на первой стадии, теплообменник 13 абсорбционной зоны для декарбонизации на первой стадии, циркуляционный насос 14 абсорбционной зоны для декарбонизации на второй стадии, теплообменник 15 абсорбционной зоны для декарбонизации на второй стадии, циркуляционный насос 16 абсорбционной зоны для декарбонизации на третьей стадии, теплообменник 17 абсорбционной зоны для декарбонизации на третьей стадии, система 18 регулирования выделения аммиака, система регулирования выделения аммиака, зона 19 водной промывки системы регулирования выделения аммиака, жидкостный коллектор 20, зона 21 кислотной промывки системы регулирования выделения аммиака,

циркуляционный насос 22 зоны водной промывки системы регулирования выделения аммиака, возврат 23 циркуляционной жидкости для десульфурации, циркулирующая жидкость 24 из системы десульфурации на основе аммиака, выпуск 25 дымовых газов, насос 26 для выпуска бикарбоната аммония, кристаллизатор 27, оборудование 28 для разделения твердое-жидкость, упаковочная машина 29 и твердый бикарбонат аммония 30.

Подробное описание изобретения

Предложен способ постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, в котором используют циркулирующую абсорбционная жидкость, содержащую соли аммония, для удаления диоксида углерода из газа и регулируют выделение аммиака при реализации эффективной декарбонизации посредством постадийного регулирования состава раствора и регулирования условий реакции.

При температуре 10-30°С и постоянном атмосферном давлении CO_2 и аммиак реагируют с образованием карбамата аммония и карбоната аммония в качестве основных продуктов, и эта реакция является обратимой реакцией.

В целом формулу химический реакции можно представить следующим образом:

$$CO_2+NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$

В реальном процессе реакции существует множество промежуточных реакций. Общий процесс выглядит следующим образом:

$$CO_2+2NH_3 \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$

Гидролиз карбамата аммония выглядит следующим образом:

$$NH_2COONH_4+H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3+NH_3$$

Реакция между NH_3 и H_2O представлена следующим образом:

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

Бикарбонат аммония, полученный путем гидролиза, реагирует с аммиаком с образованием карбоната аммония:

$$NH_4HCO_3+NH_4OH \rightleftharpoons (NH_4)_2\ CO_3+H_2O$$

Карбонат аммония поглощает углекислый газ с образованием бикарбоната аммония:

$$(NH_4)_2\ CO_3+H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2NH_4HCO_3$$

Из приведенных выше реакций видно, что между диоксидом углерода и аммиаком протекают различные сложные химические реакции, причем большинство из них являются обратимыми реакциями, и состав раствора является сложным. Для повышения

эффективности реакции между CO_2 и аммиаком при одновременном снижении выделения аммиака необходимо разумное постадийное регулирование состава раствора и регулирования условий реакции.

Постадийное регулирование состава раствора может включать в себя регулирование градиента концентрации карбоната аммония, бикарбоната аммония, карбамата аммония, аммиака или их комбинаций, которое может характеризоваться молярным отношением общего количества аммиака к общему количеству CO_2.

Регулирование условий реакции может включать в себя регулирование температуры, регулирование pH и регулирование давления.

Охлажденный дымовой газ может последовательно контактировать с жидкостью, вырабатывающей бикарбонат аммония, и абсорбционной жидкостью для декарбонизации для реализации синергетического регулирования выработки бикарбоната аммония, кристаллизации бикарбоната аммония, абсорбции диоксида углерода и выделения аммиака, где:

жидкость для выработки бикарбоната аммония может быть обеспечена по меньшей мере одной стадией газожидкостного контакта, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе может находиться в диапазоне 1-3, предпочтительно 1-2; общее количество аммиака может включать в себя аммиак и радикалы аммония; и общее количество CO_2 может включать в себя свободный CO_2 и карбонизированный CO_2; и

циркулирующая абсорбционная жидкость для декарбонизации может быть обеспечена по меньшей мере двумя стадиями газожидкостного контакта, и молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на первой стадии может находиться в диапазоне 1,2-4, предпочтительно 1,4-3,5, более предпочтительно 1,6-3 и наиболее предпочтительно 1,8-2,5. Молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворах между первой стадией и заключительной стадией может находиться в диапазоне 1,5-4,5, предпочтительно 1,8-4 и более предпочтительно 2-3,5, и молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на заключительной стадии может находиться в диапазоне 1-3, предпочтительно 1,2-2,8, более предпочтительно 1,5-2,5 и наиболее предпочтительно 1,6-2.

Вид газожидкостного контакта для жидкости для выработки бикарбоната аммония может быть предпочтительно распылительного типа, упаковочного типа и барботажного типа, и форма газожидкостного контакта для абсорбционной жидкости для

декарбонизации предпочтительно может быть распылительного типа и упаковочного типа.

Регулирование температуры позволяет снизить температуру раствора с использованием источника холода, и раствор может контактировать с дымовым газом для снижения температуры дымового газа. Для приготовления охлажденной воды в качестве источника холода можно использовать холодильник, и охлажденная вода может охлаждать раствор с использованием теплообменника или змеевика. Температуру жидкости для выработки бикарбоната аммония можно регулировать таким образом, чтобы она находилась в диапазоне 10-30°C, предпочтительно 12-28°C, более предпочтительно 15-25°C и наиболее предпочтительно 16-22°C. На первой стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть выше, чем температура жидкости для выработки бикарбоната аммония. Высокая температура раствора может быть выгодна для снижения инвестиций в охлаждающее оборудование. Температура абсорбционной жидкости для декарбонизации между первой стадией и заключительной стадией обычно выше, чем температура абсорбционной жидкости для декарбонизации на первой стадии и абсорбционной жидкости для декарбонизации на заключительной стадии. На заключительной стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть ниже температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония, что позволяет регулировать выделение аммиака. Предпочтительно температуру циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония можно регулировать таким образом, чтобы она находилась в диапазоне от 15°C до 25°C. На первой стадии температура циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть выше, чем температура циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония, и на заключительной стадии температура циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть ниже, чем температура циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония.

Регулирование pH может быть достигнут путем добавления аммиака или замены раствора между стадиями.

Аммиак в основном добавляется в абсорбционную жидкость для декарбонизации и может добавляться в абсорбционную жидкость для декарбонизации по отдельности на нескольких стадиях. Аммиак не добавляется или добавляется в малом количестве в жидкость для выработки бикарбоната аммония, и количество аммиака, добавленного к абсорбционной жидкости на заключительной стадии декарбонизации, может быть ниже, чем на предыдущей стадии, или аммиак не добавляют. Предпочтительно, аммиак

добавляется в циркулирующие абсорбционные жидкости для декарбонизации на первой стадии и второй стадии, и количество аммиака, добавленного в циркулирующую абсорбционную жидкость для декарбонизации на второй стадии, может составлять 80-50 мас.% (массовых процентов) от общего количества добавленного аммиака, предпочтительно 75-55 мас.%, более предпочтительно 72%-57 мас.% и наиболее предпочтительно 60-65 мас.%. Аммиак не добавляется в циркулирующую абсорбционную жидкость на заключительной стадии декарбонизации и в циркулирующую жидкость для выработки бикарбоната аммония. За счет многостадийного добавления аммиака можно использовать регулирование состава раствора, регулирование значения pH раствора и регулирование выделения аммиака, обеспечивая при этом эффективность абсорбции для декарбонизации. Аммиак не добавляется или добавляется в малом количестве в жидкость для выработки бикарбоната аммония для того, чтобы обеспечить производство бикарбоната аммония. Количество аммиака, добавленного в абсорбционную жидкость на заключительной стадии декарбонизации, может быть ниже, чем на предыдущей стадии, или аммиак не добавляют, что позволяет регулировать выделение аммиака.

Замену раствора можно проводить путем перелива по трубе или путем транспортировки насосом для транспортировки раствора с предыдущей стадии на следующую стадию, что позволяет регулировать состав раствора и значение pH. Значение pH жидкости для выработки бикарбоната аммония может быть ниже, чем значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации, и содержание бикарбоната аммония в ней может быть больше, чем в абсорбционной жидкости для декарбонизации.

Значение pH в абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть $\geq$ 8,0, предпочтительно $\geq$ 8,2, более предпочтительно $\geq$ 8,5 и наиболее предпочтительно $\geq$ 9,0.

Регулирование давления может быть достигнуто, например, путем установки регулирующих клапанов или жидкостных уплотнений в системе декарбонизации на основе аммиака. Регулирующий клапан или устройство жидкостного уплотнения могут быть выполнены на газовой трубе после абсорбционной зоны для декарбонизации или после системы регулирования выделения аммиака для поддержания внутреннего давления системы при необходимости.

Устройство для декарбонизации на основе аммиака может поддерживать нормальное (атмосферное) давление ± 50 кПа, предпочтительно нормальное давление ± 40 кПа, более предпочтительно нормальное давление ± 30 кПа и наиболее предпочтительно нормальное давление ± 25 кПа.

Предложено устройство для постадийной абсорбционной декарбонизации на

основе аммиака, которое может включать в себя систему декарбонизации, систему регулирования выделения аммиака, систему обработки бикарбоната аммония, систему подачи аммиака и систему охлаждения.

Система декарбонизации может включать в себя регулирование по зонам, включая зону для выработки бикарбоната аммония и абсорбционную зону для декарбонизации, причем зона для выработки бикарбоната аммония предусмотрена по меньшей мере на одной стадии газожидкостного контакта, абсорбционная зона для декарбонизации предусмотрена по меньшей мере на двух стадиях газожидкостного контакта, и между зонами и стадиями предусмотрены оборудование/компоненты, которые позволяют пропускать только газ..

Один или несколько слоев каплеуловителей могут быть предусмотрены после заключительной стадии абсорбционной зоны для декарбонизации, и при необходимости в остальных слоях предусмотрены один или несколько слоев каплеуловителей или они отсутствуют, и каплеуловитель имеет вид перегородки, гребня, насадки и экрана или их комбинации.

Система регулирования выделения аммиака может включать в себя многостадийную промывочную циркуляцию и может быть снабжена по меньшей мере одним слоем промывки кислотным раствором.

Система охлаждения может использоваться для понижения температуры циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония и циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации.

Система обработки бикарбоната аммония может включать в себя оборудование для кристаллизации бикарбоната аммония и оборудование для разделения твердое-жидкость.

Содержание CO_2 в технологическом газе перед декарбонизацией может находиться в диапазоне 6-50 об.% (объемных процентов); предпочтительно 8-40%; и более предпочтительно 10-30 об.%.

Содержание CO_2 в газе после постадийной абсорбционной обработки на основе аммиака может находиться в диапазоне 0-10 об.%; предпочтительно 0-8%; и предпочтительно 0-6 об.%.

Чистый дымовой газ может иметь $SO_2 \leq 10$ мг/Нм^3, предпочтительно ≤ 5 мг/Нм^3 и более предпочтительно ≤ 2 мг/Нм^3.

Выделение аммиака из чистых дымовых газов может составлять ≤ 20 частей на миллион (ppm), предпочтительно 15 ppm и более предпочтительно 10 ppm.

Эффективность удаления CO_2 может составлять $\geq 60\%$, предпочтительно $\geq 70\%$ и

более предпочтительно ≥ 80%.

Способы могут включать в себя использование циркулирующей абсорбционной жидкости, содержащей соли аммония, для удаления диоксида углерода из газа. Эти способы могут включать в себя ограничение выделения аммиака за счет применения регулируемых составов циркулирующей жидкости к газу на разных стадиях. Каждая стадия может иметь регулируемые условия реакции.

Регулируемые составы могут характеризоваться молярным отношением общего количества аммиака к общему количеству CO_2. Регулируемые составы могут включать в себя карбонат аммония. Регулируемые составы могут включать в себя бикарбонат аммония. Регулируемые составы могут включать в себя карбамат аммония. Регулируемые составы могут включать в себя аммиак.

Способы могут включать в себя охлаждение дымового газа. Способы могут включать в себя, после охлаждения, последовательный контакт дымового газа с циркулирующей жидкостью, вырабатывающей бикарбонат аммония. Способы могут включать в себя, после охлаждения, последовательный контакт дымового газа с циркулирующей абсорбционной жидкостью для декарбонизации. Жидкость для выработки бикарбоната аммония может участвовать по меньшей мере в одной стадии газожидкостного контакта. После этой стадии молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в жидкости для выработки бикарбоната аммония может находиться в диапазоне 1-3. Абсорбционная жидкость для декарбонизации может быть использована по меньшей мере на двух стадиях газожидкостного контакта. После первой из стадий молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в абсорбционной жидкости для декарбонизации может находиться в диапазоне 1,2-4. После заключительной стадии молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в жидкости для выработки бикарбоната аммония может находиться в диапазоне 1-3. После любой стадии, которая происходит между первой стадией и заключительной стадией, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в абсорбционной жидкости для декарбонизации может находиться в диапазоне 1,5-4,5. Общее количество аммиака может включать в себя аммиак и радикалы аммония. Общее количество CO_2 может включать в себя свободный CO_2 и карбонизированный CO_2.

Газожидкостный контакт жидкости для выработки бикарбоната аммония может быть распылительного типа, упаковочного типа или барботажного типа. Газожидкостный контакт для абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть распылительного

или упаковочного типа.

Значение pH жидкости для выработки бикарбоната аммония может быть ниже, чем значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации. Содержание бикарбоната аммония в жидкости для выработки бикарбоната аммония может быть больше, чем содержание бикарбоната абсорбционной жидкости для декарбонизации.

Значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации может быть больше 8,0.

Способы могут включать в себя добавление в жидкость для выработки бикарбоната аммония первого количества аммиака. Способы могут включать в себя добавление в абсорбционную жидкость для декарбонизации второго количества аммиака, которое превышает первое количество. При добавлении в абсорбционную жидкость для декарбонизации возможно, что в абсорбционную жидкость для декарбонизации на заключительной стадии добавлено меньшее количество аммиака, чем то, которое добавлено в абсорбционную жидкость для декарбонизации на стадии декарбонизации перед заключительной стадией.

Добавление в абсорбционную жидкость для декарбонизации второго количества аммиака может включать в себя распределение второго количества аммиака только на несколько стадий по отдельности.

Контакт дымового газа с циркулирующей абсорбционной жидкостью для декарбонизации может включать в себя выполнение контактирования при нормальном давлении ± 50 кПа.

Способы могут включать в себя регулирование условий реакции. Условия реакции могут включать в себя одно или несколько из следующих условий: температура, pH и давление.

Способы могут включать в себя последовательный контакт дымового газа с циркулирующей жидкостью для выработки бикарбоната аммония и циркулирующей абсорбционной жидкостью для декарбонизации. Регулирование может включать в себя использование источника холода для снижения температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония. Регулирование может включать в себя использование источника холода для снижения температуры абсорбционной жидкости для декарбонизации.

Регулирование может включать в себя, между стадиями, добавление аммиака или замену жидкости в жидкости для выработки бикарбоната аммония для регулирования pH жидкости для выработки бикарбоната аммония. Регулирование может включать в себя, между стадиями, добавление аммиака или замену жидкости абсорбционной жидкости для декарбонизации для регулирования pH абсорбционной жидкости для декарбонизации.

Регулирование может включать в себя, между стадиями, поддержание нормального давления контакта дымового газа с абсорбционной жидкостью для декарбонизации с использованием регулирующего клапана или жидкостного затвора и без использования регулирующего клапана. Контактирование позволяет снизить температуру дымового газа.

Способы могут включать в себя поддержание температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония в диапазоне 10-30°C.

Способы могут включать в себя, на первой стадии контактирования газа с абсорбционной жидкостью для декарбонизации, поддержание температуры абсорбционной жидкости для декарбонизации, которая выше температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония. Способы могут включать в себя, на заключительной стадии контактирования газа с абсорбционной жидкости для декарбонизации, поддержание абсорбционной жидкости для декарбонизации при температуре, которая выше температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония.

Способы могут включать в себя выпуск газа в состоянии, при котором концентрация SO_2 в газе составляет $\leq$ 10 мг/Нм^3. Способы могут включать в себя выпуск газа в состоянии, при котором выделение аммиака составляет $\leq$ 20 ppm.

CO_2 может быть удален с эффективностью удаления $CO_2 \geq 60\%$.

Содержание CO_2 в технологическом газе перед декарбонизацией может находиться в диапазоне 6-50 об.% (объемных процентов). Содержание CO_2 в газе после очистки может находиться в диапазоне 0-10 об.%.

Способы могут включать в себя приема газа из процесса десульфурации на основе аммиака.

Устройство может включать в себя устройство для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака.

Устройство может включать в себя систему декарбонизации. Устройство может включать в себя систему регулирования выделения аммиака. Устройство может включать в себя систему обработки бикарбоната аммония. Устройство может включать в себя систему подачи аммиака. Устройство может включать в себя систему охлаждения.

Система декарбонизации может включать в себя зону для выработки бикарбоната аммония. Система декарбонизации может включать в себя абсорбционную зону для декарбонизации. Зона для выработки бикарбоната аммония может включать в себя по меньшей мере одну стадию газожидкостного контакта. Абсорбционная зона для декарбонизации может включать в себя по меньшей мере две стадии газожидкостного контакта.

Между зонами могут быть расположены компоненты, пропускающие только газ. Между стадиями могут быть расположены компоненты, пропускающие только газ.

Устройство может включать в себя один или несколько слоев каплеуловителей после заключительной стадии абсорбционной зоны для декарбонизации. Устройство может включать в себя по меньшей мере один слой промывки кислотным раствором.

Система регулирования выделения аммиака может включать в себя регулирование цикла многостадийной промывки. Система охлаждения может быть выполнена с возможностью снижения температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония. Система охлаждения может быть выполнена с возможностью снижения температуры абсорбционной жидкости для декарбонизации. Система обработки бикарбоната аммония может включать в себя оборудование для кристаллизации бикарбоната аммония. Система обработки бикарбоната аммония может включать в себя оборудование для разделения твердое-жидкость.

Обрабатываемый газ в способе настоящего изобретения представляет собой любой подходящий газ, предпочтительно технологический газ после десульфурации на основе аммиака.

При использовании способа абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, согласно настоящему изобретению, значительно снижается содержание CO_2 в газе. В частности, содержание CO_2 в технологическом газе перед декарбонизацией составляет 6-50 об.%; предпочтительно 8-40 об.%; и более предпочтительно 10-30 об.%.

Содержание CO_2 в газе после постадийной абсорбционной обработки на основе аммиака, согласно настоящему изобретению, составляет 0-10 об.%; предпочтительно 0-8 об.%; и более предпочтительно 0-6 об.%.

Способ постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, по настоящему изобретению, предпочтительно выполняют в устройстве для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, определенной настоящим изобретением.

Положительные эффекты изобретения в основном отражаются на эффективности декарбонизации, выделении аммиака и производстве удобрений на основе бикарбоната аммония (сокращенно бикарбоната аммония). Эффективность декарбонизации, достигаемая способом согласно изобретению, составляет по меньшей мере 60%, предпочтительно по меньшей мере 70% и более предпочтительно по меньшей мере 80%. После декарбонизации выделение аммиака меньше (800-5000 ppm), что позволяет снизить нагрузку на систему регулирования выделения аммиака, тем самым снижая

инвестиционные затраты и эксплуатационные расходы. Выделение аммиака после прохождения через систему регулирования выделения аммиака составляет ≤ 20 ppm, предпочтительно 15 ppm и более предпочтительно 10 ppm. Содержание твердого бикарбоната аммония в зоне для выработки бикарбоната аммония составляет более 2 мас.%, предпочтительно более 5 мас.% и более предпочтительно более 8 мас.%. Между тем, устройство для декарбонизации может частично абсорбировать загрязняющее вещество SO_2 для получения более низкой концентрации SO_2 менее 10 мг/Нм^3, предпочтительно менее 5 мг/Нм^3 и более предпочтительно менее 2 мг/Нм^3.

Эффективность декарбонизации = (Q1*w1-Q2*w2)/(Q1*w1)*100%

Q1 – расход сухого дымового газа в стандартном состоянии на входе устройства для декарбонизации, м^3/ч; w1 – объемная доля диоксида углерода в дымовом газе на входе в устройство для декарбонизации, измеренная прибором, %; Q2 – расход сухого дымового газа в стандартном состоянии на выходе устройства для декарбонизации, м^3/ч; w1 – объемная доля диоксида углерода в дымовом газе на выходе устройства для декарбонизации, измеренная прибором, %.

Содержание SO_2 в газе можно проверить в соответствии с HJ629-2011 «Fixed Pollution Source Waste Gas - Determination of Sulfur Dioxide - Non-dispersive Infrared Absorption Method (Отработанный газ с фиксированным источником загрязнения – Определение диоксида серы – Способ недисперсионного поглощения инфракрасного излучения)»; содержание CO_2 можно проверить в соответствии с HJ 870-2017 «Fixed Pollution Source Waste Gas - Determination of Carbon Dioxide - Non-dispersive Infrared Absorption Method (Отработанный газ с фиксированным источником загрязнения – Определение диоксида углерода – Способ недисперсионного поглощения инфракрасного излучения)»; и содержание NH_3 можно проверить в соответствии с HJ 533-2009 «Determination of Ammonia in Ambient Air and Waste Gas - Nessler's Reagent Spectrophotometry (Определение аммиака в окружающем воздухе и отработанном газе – Спектрофотометрия помощью реактива Несслера)».

Иллюстративные варианты осуществления устройств и способов в соответствии с принципами изобретения будут теперь описаны со ссылкой на сопроводительные чертежи, которые составляют часть изобретения. Следует понимать, что могут быть использованы другие варианты осуществления и что могут быть сделаны конструктивные, функциональные и процедурные модификации, дополнения или исключения, и признаки иллюстративных вариантов осуществления, будь то устройство или способ, могут быть объединены, без отклонения от объема и сущности настоящего изобретения.

Устройство и способы могут включать в себя иллюстративный пример 1 и сравнительные примеры 1 и 2, которые дополнительно иллюстрируют устройство, способ и устройство для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака согласно настоящему изобретению.

На фиг.1 показан пример.

ПРИМЕР 1

Технологический газ 1 после десульфурации на основе аммиака поступает в зону 2 для выработки бикарбоната аммония, и раствор охлаждается с использованием циркуляционного насоса 3 зоны для выработки бикарбоната аммония и теплообменника 4 зоны для выработки бикарбоната аммония и вступает в реакцию с дымовым газом с образованием бикарбоната аммония. Раствор/суспензия бикарбоната аммония закачивается в кристаллизатор 27 с использованием насоса 26 для выпуска бикарбоната аммония, и затем проходит через оборудование 28 для разделения твердое-жидкость и упаковочную машину 29 для получения твердого бикарбоната аммония 30.

Газ далее поступает в абсорбционную зону 6 для декарбонизации, которая включает в себя абсорбционную зону 7 для декарбонизации на первой стадии, абсорбционную зону 9 для декарбонизации на второй стадии и абсорбционную зону 11 для декарбонизации на третьей стадии, расположенные снизу вверх, и зоны разделены жидкостными коллекторами. В жидкостном коллекторе используется конструкция на основе тарелок и газовых колпачков которая позволяет газу проходить снизу вверх и собирать циркулирующую жидкость в верхней части. В абсорбционной зоне 7 для декарбонизации на первой стадии циркулирующая жидкость охлаждается с использованием циркуляционного насоса 12 абсорбционной зоны для декарбонизации на первой стадии и теплообменника 13 абсорбционной зоны для декарбонизации на первой стадии и контактирует с дымовым газом для абсорбции диоксида углерода, и часть циркулирующей жидкости поступает в зону 2 для выработки бикарбоната аммония. Газ поступает в абсорбционную зону 9 для декарбонизации на второй стадии через жидкостный коллектор 8, и циркулирующая жидкость охлаждается с использованием циркуляционного насоса 14 абсорбционной зоны для декарбонизации на второй стадии и теплообменник 15 абсорбционной зоны для декарбонизации на второй стадии, и контактирует с дымовыми газами для абсорбции углекислого газа, и часть циркулирующей жидкости поступает в абсорбционную зону 7 для декарбонизации на первой стадии. Аммиак 5 подается в абсорбционную зону 7 для декарбонизации на первой стадии и в абсорбционную зону 9 для декарбонизации на второй стадии через трубы. Газ

поступает в абсорбционную зону 11 для декарбонизации на третьей стадии через жидкостный коллектор 10, и циркулирующая жидкость охлаждается с использованием циркуляционного насоса 16 абсорбционной зоны для декарбонизации на третьей стадии и теплообменника 17 зоны для декарбонизации на третьей стадии и контактирует с дымовым газом для абсорбции углекислого газа, и часть циркулирующей жидкости поступает в абсорбционную зону 9 для декарбонизации на второй стадии.

Газ продолжает поступать в систему 18 регулирования выделения аммиака. Система регулирования выделения аммиака включает в себя зону 19 водной промывки системы регулирования выделения аммиака и зону 21 кислотной промывки системы регулирования выделения аммиака, расположенные снизу вверх. Две зоны разделены жидкостным коллектором. В жидкостном коллекторе используется конструкция на основе тарелок и газовых колпачков, которая позволяет газу проходить снизу вверх и собирать циркулирующую жидкость в верхней части. В зоне 19 водной промывки системы регулирования выделения аммиака циркулирующая жидкость подается циркуляционным насосом 22 в зону водной промывки системы регулирования выделения аммиака и контактирует с дымовым газом для абсорбции свободного аммиака. Газ поступает в зону 21 кислотной промывки системы регулирования выделения аммиака через жидкостной коллектор 20, циркулирующая жидкость 24 используется из системы десульфурации на основе аммиака и контактирует с дымовым газом для абсорбции свободного аммиака, и прореагировавший раствор 23 (то есть циркулирующая жидкость для десульфурации) возвращается в систему десульфурации. После удаления аммиака дымовой газ выпускается 25.

Регулирование температуры позволяет снизить температуру циркулирующей жидкости за счет использования источника холода, и циркулирующая жидкость контактирует с дымовым газом для снижения температуры дымового газа. В качестве источника холода используется холодильник для получения охлажденной воды, и охлажденная вода охлаждает циркулирующую жидкость при помощи пластинчатого теплообменника. Циркулирующая жидкость в распыленном состоянии находится в контакте с дымовым газом, что снижает температуру дымового газа. Температуру циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония регулируют таким образом, чтобы она составляла от 20°C до 25°C и предпочтительно 22°C. На первом этапе температура циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации выше, чем температура циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония, и на заключительной стадии температура циркулирующей абсорбционной жидкости для

декарбонизации ниже, чем температура циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония.

Регулирование pH осуществляется путем добавления аммиака и замены раствора между стадиями.

Аммиак добавляется в циркулирующие абсорбционные жидкости для декарбонизации на первой стадии и второй стадии, и количество аммиака, добавленного в циркулирующую абсорбционную жидкость для декарбонизации на второй стадии, составляет 80-50 мас.% от общего количества добавленного аммиака, предпочтительно 60 мас.%. Аммиак не добавляется в циркулирующую абсорбционную жидкость для декарбонизации на третьей стадии и циркулирующую жидкость для выработки бикарбоната аммония.

Замена раствора проводится путем перелива по трубе для транспортировки циркулирующей жидкости с предыдущей стадии на следующую стадию, что позволяет регулировать состав раствора и значение pH. Значение pH циркулирующей жидкости для выработки бикарбоната аммония ниже, чем значение pH циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации, и содержание бикарбоната аммония больше, чем содержание циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации.

В циркулирующей абсорбционной жидкости для декарбонизации значение pH составляет $\geq$ 8,0, предпочтительно $\geq$ 8,2, более предпочтительно $\geq$ 8,5 и наиболее предпочтительно $\geq$ 9,0.

Система работает при нормальном давлении (фактическое давление немного выше атмосферного давления, и удельное давление указано ниже в таблице), и устройство для регулирования давления не предусмотрено.

Среди них состав раствора и условия регулирования приведены в следующей таблице:

Название параметра	Зона для выработки бикарбоната аммония	Абсорбционная зона на первой стадии декарбонизации	Абсорбционная зона на второй стадии декарбонизации	Абсорбционная зона на третьей стадии декарбонизации
Молярное отношение аммиака к общему количеству CO_2	1,7	2.3	2,5	1,8
Температура, °C	22	25	26	20
pH	9,3	9,4	9,7	9,4

Давление (давление по манометру), Па	2000	1600	1300	1000

При декарбонизации аммиака в качестве абсорбента используется 99,6% безводный аммиак, и параметры технологического газа 1 приведены ниже в таблице 1:

Таблица 1

Порядковый номер	Название параметра	Значение
1	Расход газа, $Нм^3/ч$	78710
2	Температура, °С	18
3	Содержание SO_2, $мг/Нм^3$	35
4	Содержание CO_2, об.%	13,5
5	Содержание H_2O, об.%	2,5

Основные параметры технологического газа после обработки в абсорбционной зоне 6 для декарбонизации показаны ниже в таблице 2:

Таблица 2

Порядковый номер	Название параметра	Значение
1	Расход газа на выходе колонны для декарбонизации, $Нм^3$ /ч	75333
2	Содержание CO_2 на выходе колонны для декарбонизации, об.%	5,26
3	Содержание NH_3 на выходе колонны декарбонизации, ppm	1000
4	Эффективность декарбонизации, %	60
5	Количество побочного продукта бикарбоната аммония, т/ч	22,5
6	Потребление 99,6% безводного аммиака, т/ч	4,86

Основные параметры технологического газа после обработки аммиачным скруббером 18 приведены в следующей таблице:

Порядковый номер	Название параметра	Значение
1	Расход газа на выходе аммиачного скруббера, $Нм^3$ /ч	77754
2	Содержание CO_2 на выходе аммиачного скруббера, об.%	526
3	Содержание NH_3 на выходе	10

	аммиачного скруббера, ppm	
4	Содержание SO_2 на выходе аммиачного скруббера, мг/Нм^3	5

Сравнительный пример 1

По сравнению с примером 1 отличие состоит только в регулировании температуры. Регулирование температуры в абсорбционных зонах для декарбонизации на первой стадии и второй стадии является таким же, как и на третьей стадии, и во всех зонах установлена температур на уровне 20°C.

Так как регулирование температуры в абсорбционных зонах для декарбонизации на первой стадии и второй стадии является относительно низким, и разность температур относительно источника холода уменьшена, требуемая площадь теплообмена теплообменника 13 и теплообменника 14 увеличивается, что увеличивает инвестиционные затраты на оборудование. Более того, когда температура окружающей среды составляет 20°C, источники холода теплообменников 13 абсорбционной зоны для декарбонизации на первой и второй стадиях и теплообменников 15 в примере 1 могут использовать охлаждение воздушными охладителями с использованием низкотемпературного окружающего воздуха для экономии эксплуатационных расходов. В сравнительном примере 1, так как температура окружающей среды является такой же, как и целевая температура, и обе температуры установлены на уровне 20°C, невозможно добиться охлаждения с использованием воздушного охладителя, и для охлаждения можно использовать только охлажденную воду с высоким потреблением энергии.

Сравнительный пример 2

Сравнительный пример 2 по сравнению с примером 1 отличается только добавлением аммиака. Аммиак добавляется в зону для выработки бикарбоната аммония и в первую, вторую и третью абсорбционные зоны для декарбонизации в эквивалентных количествах.

Так как количество аммиака, добавленного в зону для выработки бикарбоната аммония, достигает 25 мас.%, бикарбонат аммония не может вырабатываться в растворе, и кристаллы бикарбоната аммония не могут быть получены. Количество аммиака, добавленного в абсорбционную зону для декарбонизации на третьей стадии, достигает 25 мас.%, что приводит к значительному увеличению выделения аммиака при декарбонизации, и выделение аммиака из технологического газа после обработки в абсорбционной зоне 6 для декарбонизации достигает 6000 ppm.

Как видно из сравнения примера настоящего изобретения и сравнительных примеров, которые описаны выше, за счет постадийного регулирования состава раствора

и регулирования условий реакции посредством обработки с использованием способа и устройства настоящего изобретения можно добиться эффективной декарбонизации при одновременном регулировании выделения аммиака, тем самым достигая отличных технических и экономических эффектов.

ДРУГИЕ ИЛЛЮСТРАТИВНЫЕ ВАРИАНТЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

1. Способ постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, в котором для удаления диоксида углерода из газа используется циркулирующая абсорбционная жидкость, содержащая соли аммония, и выделение аммиака регулируется при реализации эффективной декарбонизации путем постадийного регулирования состава раствора и регулирования условий реакции.

2. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором постадийное регулирование состава раствора характеризуется молярным отношением общего количества аммиака к общему количеству CO_2, и состав раствора включает карбонат аммония, бикарбонат аммония, карбамат аммония, аммиак или их комбинации.

3. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором регулирование условий реакции включает регулирование температуры, регулирование pH и регулирование давления.

4. Способ согласно варианту 2 осуществления, в котором охлажденный дымовой газ последовательно контактирует с циркулирующей жидкостью для выработки бикарбоната аммония и циркулирующей абсорбционной жидкостью для декарбонизации для реализации синергетического регулирования выработки бикарбоната аммония, кристаллизации бикарбоната аммония, абсорбции диоксида углерода и выделения аммиака, где

жидкость для выработки бикарбоната аммония подвергают по меньшей мере одной стадии газожидкостного контакта, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе составляет 1-3, предпочтительно 1-2; общее количество аммиака содержит аммиак и радикалы аммония; и общее количество CO_2 содержит свободный CO_2 и карбонизированный CO_2; и

абсорбционная жидкость для декарбонизации подвергают по меньшей мере двум стадиям газожидкостного контакта, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на первой стадии составляет 1,2-4, предпочтительно 1,4-3,5, более предпочтительно 1,6-3, и наиболее предпочтительно 1,8-2,5, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворах между первой стадией и заключительной стадией составляет 1,5-4,5, предпочтительно 1,8-4 и

более предпочтительно 2-3,5, и молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на заключительной стадии составляет 1-3, предпочтительно 1,2-2,8, более предпочтительно 1,5-2,5 и наиболее предпочтительно 1,6-2.

5. Способ согласно варианту 4 осуществления, в котором вид газожидкостного контакта для жидкости для выработки бикарбоната аммония представляет собой предпочтительно распылительный тип, заливку или барботажный тип, и вид газожидкостного контакта для абсорбционной жидкости для декарбонизации предпочтительно представляет собой распылительный тип или заливку.

5. Способ согласно варианту 4 осуществления, в котором значение pH жидкости для выработки бикарбоната аммония ниже, чем значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации, и содержание в ней бикарбоната аммония больше, чем в абсорбционной жидкости для декарбонизации.

6. Способ согласно варианту 4 осуществления, в котором значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации больше 8,0, предпочтительно $\geq$ 8,2, более предпочтительно $\geq$ 8,5 и наиболее предпочтительно $\geq$ 9,0.

7. Способ согласно варианту 4 осуществления, в котором аммиак в основном добавляется в абсорбционную жидкость для декарбонизации, аммиак не добавляется или добавляется в малом количестве в жидкость для выработки бикарбоната аммония, и количество аммиака, добавленного в абсорбционную жидкость для декарбонизации на заключительной стадии, ниже, чем на предыдущей стадии, или аммиак не добавляют.

8. Способ согласно варианту 7 осуществления, в котором аммиак добавляется в абсорбционную жидкость для декарбонизации по отдельности на нескольких стадиях.

9. Способ согласно варианту 3 осуществления, в котором температура жидкости для выработки бикарбоната аммония, составляет 10-30°C, предпочтительно 12-28°C, более предпочтительно 15-25°C и наиболее предпочтительно 16-22°C; на первой стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации выше, чем температура жидкости для выработки бикарбоната аммония, и на заключительной стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации ниже, чем температура жидкости для выработки бикарбоната аммония.

10. Способ согласно варианту 4 осуществления, в котором устройство для декарбонизации на основе аммиака поддерживает нормальное (атмосферное) давление ± 50 кПа, предпочтительно нормальное давление ± 40 кПа, более предпочтительно нормальное давление ± 30 кПа и наиболее предпочтительно нормальное давление ± 25

кПа.

11. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором чистый дымовой газ содержит SO_2 в количестве ≤ 10 мг/Нм^{3,} предпочтительно ≤ 5 мг/Нм^3 и более предпочтительно менее 2 мг/Нм^3.

12. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором выделение аммиака из чистого дымового газа составляет ≤ 20 ppm, предпочтительно 15 ppm и более предпочтительно 10 ppm.

13. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором эффективность удаления CO_2 составляет ≥ 60% и предпочтительно ≥ 80%.

14. Устройство для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, включающее в себя систему декарбонизации, систему регулирования выделения аммиака, систему обработки бикарбоната аммония, систему подачи аммиака и систему охлаждения.

15. Устройство согласно варианту 14 осуществления, в котором система декарбонизации использует регулирование по зонам, включая зону для выработки бикарбоната аммония и абсорбционную зону для декарбонизации, причем зона для выработки бикарбоната аммония предусмотрена по меньшей мере на одной стадии газожидкостного контакта, абсорбционная зона для декарбонизации предусмотрена по меньшей мере на двух стадиях газожидкостного контакта, и между зонами и стадиями предусмотрены оборудование/компоненты, которые позволяют пропускать только газ.

16. Устройство согласно варианту 14 осуществления, в котором один или несколько слоев каплеуловителей предусмотрены после заключительной стадии абсорбционной зоны для декарбонизации, и при необходимости в остальных слоях предусмотрены один или несколько слоев каплеуловителей или слои каплеуловителей не предусмотрены, и каплеуловитель имеет вид перегородки, гребня, насадки и экрана или их комбинации.

17. Устройство согласно варианту 14 осуществления, в котором система регулирования выделения аммиака использует регулирование цикла многостадийной промывки и предусмотрен по меньшей мере один слой промывки кислотным раствором.

18. Устройство согласно варианту 14 осуществления, в котором система охлаждения используется для снижения температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония и абсорбционной жидкости для декарбонизации.

19. Устройство согласно варианту 14 осуществления, в котором система обработки бикарбоната аммония включает в себя оборудование для кристаллизации бикарбоната

аммония и оборудование для разделения твердое-жидкость.

20. Способ согласно варианту 3 осуществления, в котором дымовой газ последовательно контактирует с жидкостью, вырабатывающей бикарбонат аммония, и абсорбционной жидкостью для декарбонизации для реализации синергетического регулирования выработки бикарбоната аммония, кристаллизации бикарбоната аммония, абсорбции диоксида углерода и выделения аммиака, где

регулирование температуры снижает температуру жидкости для выработки бикарбоната аммония и абсорбционной жидкости для декарбонизации посредством источника холода, и жидкость для выработки бикарбоната аммония и абсорбционная жидкость для декарбонизации контактируют с дымовым газом для снижения температуры дымового газа,

регулирование pH достигается за счет добавления аммиака или замены раствора между стадиями, и

регулирование давления достигается за счет использования регулирующих клапанов или жидкостных уплотнений в системе декарбонизации на основе аммиака и подобных средствах, и устройство для регулирования давления не предусмотрено для работы под нормальным давлением.

21. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором содержание CO_2 в технологическом газе перед декарбонизацией составляет 6-50 об.%; предпочтительно 8-40 об.%; более предпочтительно 10-30 об.%; содержание CO_2 в газе после очистки составляет 0-10 об.%; предпочтительно 0-8 об.%; предпочтительно 0-6 об.%.

22. Способ согласно варианту 1 осуществления, в котором газ представляет собой технологический газ после десульфурации на основе аммиака.

Все диапазоны и параметры, раскрытые в данном документе, следует понимать как охватывающие любые диапазоны и все включенные в них поддиапазоны, каждое число между предельными значениями и предельные значения. Например, установленный диапазон от «1 до 10» следует рассматривать как включающий все без исключения поддиапазоны между (и включительно) минимальным значением 1 и максимальным значением 10; то есть все поддиапазоны, начинающиеся с минимального значения 1 или более (например, от 1 до 6,1) и заканчивающиеся максимальным значением 10 или менее (например, от 2,3 до 9,4, от 3 до 8, от 4 до 7) и, наконец, каждое число 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10, содержащееся в пределах диапазона.

Таким образом, были предложены устройство и способы для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака. Специалистам в данной области

техники будет понятно, что настоящее изобретение может быть реализовано с использованием иных вариантов осуществления, чем приведенные выше, которые представлены в целях иллюстрации, а не ограничения. Настоящее изобретение ограничено только следующей формулой изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, в котором циркулирующую абсорбционную жидкость, содержащую соли аммония, используют для удаления диоксида углерода из газа, и выделение аммиака регулируют при реализации эффективной декарбонизации путем постадийного регулирования состава раствора и регулирования условий реакции.

2. Способ по п.1, в котором постадийное регулирование состава раствора характеризуют молярным отношением общего количества аммиака к общему количеству CO_2, и состав раствора содержит карбонат аммония, бикарбонат аммония, карбамат аммония, аммиак или их комбинации.

3. Способ по п.1, в котором регулирование условий реакции включает регулирование температуры, регулирование pH и регулирование давления.

4. Способ по п.2, в котором охлажденный дымовой газ последовательно контактирует с циркулирующей жидкостью, вырабатывающей бикарбонат аммония, и циркулирующей абсорбционной жидкостью для декарбонизации для реализации синергетического регулирования выработки бикарбоната аммония, кристаллизации бикарбоната аммония, абсорбции диоксида углерода и выделения аммиака, причем

жидкость для выработки бикарбоната аммония подвергают по меньшей мере одной стадии газожидкостного контакта, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе составляет 1-3, предпочтительно 1-2; где общее количество аммиака включает аммиак и радикалы аммония; и общее количество CO_2 включает свободный CO_2 и карбонизированный CO_2; и

абсорбционную жидкость для декарбонизации подвергают по меньшей мере двум стадиям газожидкостного контакта, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на первой стадии составляет 1,2-4, предпочтительно 1,4-3,5, более предпочтительно 1,6-3, и наиболее предпочтительно 1,8-2,5, молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворах между первой стадией и заключительной стадией составляет 1,5-4,5, предпочтительно 1,8-4 и более предпочтительно 2-3,5, и молярное отношение общего количества аммиака к общему количеству CO_2 в растворе на заключительной стадии составляет 1-3, предпочтительно 1,2-2,8, более предпочтительно 1,5-2,5 и наиболее предпочтительно 1,6-2.

5. Способ по п.4, в котором вид газожидкостного контакта для жидкости для выработки бикарбоната аммония предпочтительно представляет собой распылительный тип, заливку или барботажный тип, и вид газожидкостного контакта для абсорбционной жидкости для декарбонизации предпочтительно представляет собой распылительный тип и заливку.

6. Способ по п.4, в котором значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации больше 8,0, предпочтительно ≥ 8,2, более предпочтительно ≥ 8,5 и наиболее предпочтительно ≥ 9,0.

7. Способ по п.4, в котором аммиак в основном добавляют в абсорбционную жидкость для декарбонизации, аммиак не добавляют или добавляют в малом количестве в жидкость для выработки бикарбоната аммония, и количество аммиака, добавленного в абсорбционную жидкость для декарбонизации на заключительной стадии, ниже, чем на предыдущей стадии, или аммиак не добавляют.

8. Способ по п.7, в котором аммиак добавляют в абсорбционную жидкость для декарбонизации по отдельности на нескольких стадиях.

9. Способ по п.3, в котором температура жидкости для выработки бикарбоната аммония, составляет 10-30°C, предпочтительно 12-28°C, более предпочтительно 15-25°C и наиболее предпочтительно 16-22°C; причем на первой стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации выше, чем температура жидкости для выработки бикарбоната аммония, и на заключительной стадии температура абсорбционной жидкости для декарбонизации ниже, чем температура жидкости для выработки бикарбоната аммония.

10. Способ по п.4, в котором устройство для декарбонизации на основе аммиака поддерживает нормальное давление ± 50 кПа, предпочтительно нормальное давление ± 40 кПа, более предпочтительно нормальное давление ± 30 кПа и наиболее предпочтительно нормальное давление ± 25 кПа.

11. Способ по п.1, в котором содержание SO_2 в чистом дымовом газе составляет ≤ 10 мг/Нм^3, предпочтительно ≤ 5 мг/Нм^3 и более предпочтительно менее 2 мг/Нм^3.

12. Способ по п.1, в котором выделение аммиака из чистого дымового газа составляет ≤ 20 ppm, предпочтительно 15 ppm и более предпочтительно 10 ppm.

13. Способ по п.1, в котором эффективность удаления CO_2 составляет ≥ 60% и предпочтительно ≥ 80%.

14. Устройство для постадийной абсорбционной декарбонизации на основе аммиака, включающее в себя систему декарбонизации, систему регулирования выделения

аммиака, систему обработки бикарбоната аммония, систему подачи аммиака и систему охлаждения.

15. Устройство по п.14, в котором система декарбонизации использует регулирование по зонам, включая зону для выработки бикарбоната аммония и абсорбционную зону для декарбонизации, причем зона для выработки бикарбоната аммония предусмотрена по меньшей мере на одной стадии газожидкостного контакта, абсорбционная зона для декарбонизации предусмотрена по меньшей мере на двух стадиях газожидкостного контакта, и между зонами и стадиями предусмотрены оборудование/компоненты, которые позволяют пропускать только газ.

16. Устройство по п.14, в котором один или несколько слоев каплеуловителей предусмотрены после заключительной стадии абсорбционной зоны для декарбонизации, и при необходимости предусмотрены один или несколько слоев каплеуловителей в остальных слоях или слои каплеуловителей не предусмотрены, и каплеуловитель имеет вид перегородки, гребня, насадки и экрана или их комбинации.

17. Устройство по п.14, в котором в системе регулирования выделения аммиака предусмотрено регулирование цикла многостадийной промывки и предусмотрен по меньшей мере один слой промывки кислотным раствором.

18. Устройство по п.14, в котором система охлаждения используется для снижения температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония и абсорбционной жидкости для декарбонизации.

19. Устройство по п.14, в котором система обработки бикарбоната аммония включает в себя оборудование для кристаллизации бикарбоната аммония и оборудование для разделения твердое-жидкость.

20. Способ по п.3, в котором дымовой газ последовательно контактирует с жидкостью, вырабатывающей бикарбонат аммония, и абсорбционной жидкостью для декарбонизации, для реализации синергетического регулирования выработки бикарбоната аммония, кристаллизации бикарбоната аммония, абсорбции диоксида углерода и выделения аммиака, где

регулирование температуры включает снижение температуры жидкости для выработки бикарбоната аммония и абсорбционной жидкости для декарбонизации посредством источника холода, и жидкость для выработки бикарбоната аммония и абсорбционная жидкость для декарбонизации контактируют с дымовым газом для снижения температуры дымового газа,

регулирование pH достигается за счет добавления аммиака или замены раствора

между стадиями, и

регулирование давления достигается за счет использования регулирующих клапанов или жидкостных уплотнений в системе декарбонизации на основе аммиака и подобных средствах, и устройство для регулирования давления не предусмотрено для работы при нормальном давлении.

21. Способ по п.1, в котором содержание CO_2 в технологическом газе перед декарбонизацией составляет 6-50 об.%; предпочтительно 8-40 об.%; более предпочтительно 10-30 об.%; содержание CO_2 в газе после очистки составляет 0-10 об.%; предпочтительно 0-8 об.%; предпочтительно 0-6 об.%.

22. Способ по п.1, в котором газ представляет собой технологический газ после десульфурации на основе аммиака.

23. Способ по п.4, в котором значение pH жидкости для выработки бикарбоната аммония ниже, чем значение pH абсорбционной жидкости для декарбонизации, и содержание в ней бикарбоната аммония больше, чем в абсорбционной жидкости для декарбонизации.

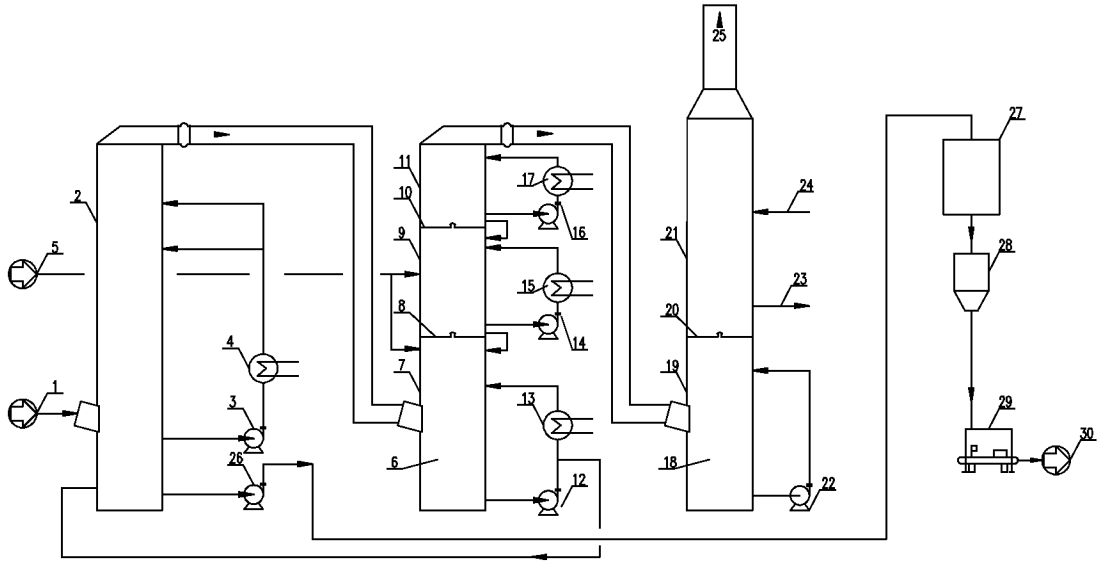
25
27
11
10
17
24
2
16
21
9
5
28
15
23
8
20
14
4
7
19
1
13
29
3
30
26
6
18
12
22

Fig. 1

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/083689

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/62(2006.01)i; B01D53/78(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, CNABS, CNTXT, CNKI: 二氧化碳, 脱碳, 吸收, 氨, 碳酸氢铵, 碳酸铵, 氨基甲基铵, 摩尔比, 温度, carbon dioxide, decarburization, absorption, ammonia, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate, aminomethylammonium, molar ratios, temperature

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115105939 A (JIANGSU NEW CENTURY JIANGNAN ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD. et al.) 27 September 2022 (2022-09-27) paragraphs 47-73	1-23
X	CN 101909720 A (ALSTOM TECHNOLOGY LTD.) 08 December 2010 (2010-12-08) description, paragraphs 36-60, and figures 2A-2C	1-23
X	CN 103889548 A (ALSTOM TECHNOLOGY LTD.) 25 June 2014 (2014-06-25) description, paragraphs 30-82, and figures 1 and 2	1-23
A	CN 113262625 A (JIANGSU NEW CENTURY JIANGNAN ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 17 August 2021 (2021-08-17) entire document	1-23
A	CN 101229475 A (WUHAN KAIDI ELECTRIC POWER ENVIRONMENTAL PROTECTION CO., LTD.) 30 July 2008 (2008-07-30) entire document	1-23

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 June 2023	**30 June 2023**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Authorized officer Telephone No.

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/083689

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 445319 A (RALPH HARPER MCKEE; ERNEST ALBERT WINTER;) 07 April 1936 (1936-04-07) entire document	1-23

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/083689

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115105939	A	27 September 2022	None			
CN	101909720	A	08 December 2010	ZA	201002803	B	27 July 2011
				EP	2203240	A1	07 July 2010
				EP	2203240	B1	08 August 2012
				RU	2010120716	A	27 November 2011
				DK	2203240	T3	29 October 2012
				PL	2203240	T3	31 December 2012
				AU	2008316968	A1	30 April 2009
				AU	2008316968	B2	22 December 2011
				WO	2009055419	A1	30 April 2009
				CA	2703208	A1	30 April 2009
				CA	2703208	C	19 February 2013
				KR	20100072359	A	30 June 2010
				KR	101216579	B1	31 December 2012
				BRPI	0819214	A2	05 May 2015
				US	2009101012	A1	23 April 2009
				US	8182577	B2	22 May 2012
				JP	2011500326	A	06 January 2011
				MX	2010004301	A	20 May 2010
				IL	205191	A0	30 December 2010
				IL	205191	A	31 October 2013
CN	103889548	A	25 June 2014	EP	2564915	A1	06 March 2013
				EP	2564915	B1	12 October 2016
				US	2014178276	A1	26 June 2014
				WO	2013030650	A1	07 March 2013
				AU	2012300552	A1	20 March 2014
				AU	2012300552	B2	14 January 2016
				CA	2847039	A1	07 March 2013
				CA	2847039	C	30 May 2017
CN	113262625	A	17 August 2021	None			
CN	101229475	A	30 July 2008	None			
GB	445319	A	07 April 1936	US	2043109	A	02 June 1936
				FR	799474	A	13 June 1936
				BE	414069	A	