

5

10

**Sposób wytwarzania węglanu sodu zintegrowany
z wychwytem dwutlenku węgla metodą amoniakalną**

Opis wynalazku

Dziedzina wynalazku

15

Przedmiotem niniejszego wynalazku są udoskonalenia w zintegrowanym procesie wytwarzania węglanu sodu metodą Solvaya. W szczególności wynalazek dotyczy sposobu i układu stosowanego do usuwania metodą amoniakalną dwutlenku węgla z gazów procesowych i wykorzystania usuniętego dwutlenku węgla w produkcji sody metodą amoniakalną Solvaya.

20

Metoda Solvaya rozwijana jest od ponad 150 lat, ale nadal istnieje pole do udoskonalania procesu produkcyjnego. Przy światowej skali produkcji rzędu milionów ton rocznie nawet drobne udoskonalenia dotyczące wykorzystania surowców, ograniczania zużycia energii i ograniczania ilości odpadów przekładają się na bardzo poważne korzyści dotyczące zarówno ekonomiki jak i obciążenia środowiska. Z uwagi na uwarunkowania prawne,

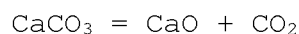
25

ekonomiczne i ekologiczne, aktualnie bardzo istotnym aspektem staje się ograniczanie emisji dwutlenku węgla.

Stan techniki

5 Źródłem dwutlenku węgla oraz wapna palonego w procesie produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej są kamień wapienny i paliwo stosowane do jego rozkładu. Ciepło niezbędne dla rozkładu kamienia wapiennego pochodzi ze spalania paliw stałych ciekłych lub gazowych.

10 Dwutlenek węgla i wapno palone powstają w wyniku reakcji rozkładu węglanu wapnia, według poniższej reakcji:

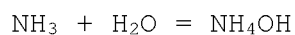


Podczas karbonizacji solanki amoniakalnej (nasycania dwutlenkiem węgla) zachodzi wytrącenie surowego wodorowęglanu sodu. Ogólnie można przyjąć, że proces karbonizacji solanki amoniakalnej przebiega według następującej sumarycznej reakcji:

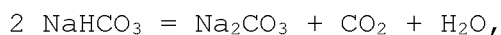


Jest to reakcja równowagowa, w której konwersja chlorku sodu na wodorowęglan sodu nie zachodzi do końca.

20 Karbonizacja solanki amoniakalnej przebiega wielostopniowo i zaczyna się już w węźle absorpcji. Proces nasycania solanki oczyszczonej amoniakiem i dwutlenkiem węgla przebiega zgodnie z poniższymi reakcjami



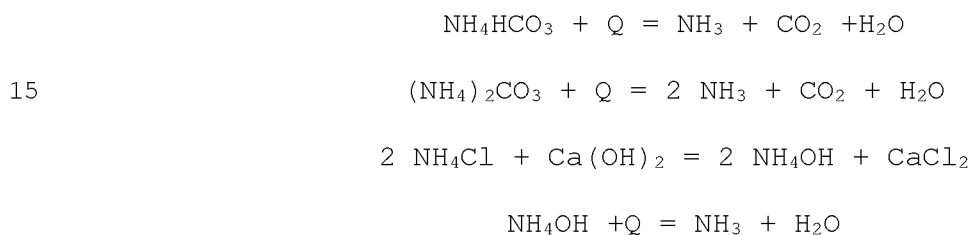
25 Wytrącony w kolumnach karbonizacyjnych surowy wodorowęglan sodu po oddzieleniu na filtrach od roztworu macierzystego poddaje się rozkładowi termicznemu w kalcynatorach zgodnie z reakcją:



a uzyskany węglan sodowy stanowi sodę amoniakalną lekką. Soda lekka może być traktowana jako gotowy wyrób handlowy, lub po dalszej obróbce w procesach uwodnienia i suszenia, bądź
5 densyfikacji, może być przetwarzana na sodę ciężką.

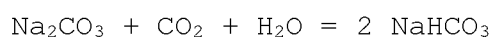
Po oddzieleniu na filtrach surowego wodorowęglanu sodu, pozostały ług pofiltracyjny poddawany jest procesowi regeneracji amoniaku, określanemu mianem destylacji. Węglan i wodorowęglan amonu ulegają rozkładowi termicznemu, którego produktami są
10 amoniak i dwutlenek węgla. Jako źródło ciepła stosuje się parę wodną niskociśnieniową. Amoniak zawarty w postaci chlorku amonu uwalnia się przy pomocy mleka wapiennego i ogrzewania.

Procesy rozkładu soli amonowych przebiegają według reakcji:



Reakcje te wymagają ciepła, które dostarczane jest do procesu przy użyciu pary wodnej.

20 Soda amoniakalna może być surowcem do wytwarzania sody oczyszczonej. Główny etap wytwarzania sody oczyszczonej stanowi proces karbonizacji roztworu węglanu sodu i wodorowęglanu sodu. Zachodzi on w kolumnie karbonizacyjnej specjalnej konstrukcji i polega na nasyceniu gazowym dwutlenkiem węgla wodnego roztworu
25 węglanów sodowych. Powstaje soda oczyszczona w myśl reakcji:



Absorpcja dwutlenku węgla w kolumnie nie przebiega do końca i uwarunkowana jest stężeniem węglanu i kwaśnego węglanu sodu w warunkach prowadzenia procesu. W efekcie z kolumn karbonizacyjnych emitowany jest gaz zawierający do 30% obj. CO₂.

5 Praca instalacji pieców wapiennych i parametry osiągane przez tę instalację mają kluczowe znaczenie dla ekonomiki całego procesu produkcyjnego. Szczególnie ważnym parametrem jest stężenie CO₂ w wytwarzanym gazie piecowym, które z reguły zawiera się w przedziale 30 - 42% obj. Ten parametr ma istotny wpływ na zużycie
10 energii na transport i sprężanie strumieni gazowych do kolumn karbonizacyjnych w procesie produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej, na wydajność procesu karbonizacji, na wielkość kryształów wytwarzanego bikarbonatu sodu i jego wilgotność, a co z tym związane, ma zasadnicze znaczenie dla energochłonności i
15 zużycia surowców w procesie produkcyjnym. Poziom technologiczny pracy pieców wapiennych (w tym stężenie CO₂ w gazie piecowym) zależny jest, między innymi, od jakości stosowanych surowców w procesie, tj. kamienia wapiennego i paliwa. Wśród potencjalnych możliwości obniżenia kosztu zużycia podstawowego surowca, jakim
20 jest kamień wapienny, jest między innymi zastosowanie drobnego kamienia wapiennego o granulacji z przedziału 10 - 40 mm. Stosowanie drobnego kamienia wapiennego w procesie wypalania wapna wiąże się jednak z obniżeniem stężenia CO₂ w uzyskiwanym gazie piecowym do poziomu 25 - 35% obj., co z punktu widzenia warunków
25 prowadzenia procesu karbonizacji w produkcji sody amoniakalnej i w produkcji sody oczyszczonej jest niekorzystne, ponieważ prowadzi do zwiększenia zużycia energii i surowców.

Dwutlenek węgla zawarty w strumieniu gazu piecowego o stężeniu 30 - 42% obj. (gaz górny, gaz karbonatorowy) oraz

strumieniu gazu dolnego (gaz mieszany) o stężeniu 60 - 85% obj.,
kierowanych do instalacji karbonizacji solanki amoniakalnej w
procesie produkcji sody amoniakalnej nie jest wykorzystywany w
całej ilości (z powodu ograniczeń równowagowych przebiegających
5 reakcji) i jego część, po uprzednim oczyszczeniu strumienia gazu z
amoniaku, zostaje emitowana do atmosfery. W instalacji sody
amoniakalnej strumień gazu poreakcyjnego z kolumn
karbonizacyjnych, zawierający nieprzereagowane ilości dwutlenku
węgla i amoniaku, poddawany jest oczyszczeniu z nadmiernych ilości
10 tych gazów. Odbywa się to w szeregowo współpracujących płucznikach
mających za zadanie obniżenie stężenia dwutlenku węgla i amoniaku
w gazach odlotowych z produkcji. Gaz opuszczający płuczniki,
emitowany do atmosfery, zawiera 8-16% obj. CO₂ i śladowe ilości
amoniaku.

15 W procesie produkcji sody oczyszczonej, do karbonizacji
roztworu węglanu i wodorowęglanu sodu stosowany jest gaz piecowy o
zawartości 30 - 42% obj. CO₂. Warunki równowagowe procesu
absorpcji dwutlenku węgla z reakcją chemiczną nie pozwalają na
pełne wykorzystanie dwutlenku węgla. Jego część w mieszaninie z
20 inertami gazowymi i parą wodną jest emitowana do atmosfery. Gaz
odlotowy z kolumn karbonizacyjnych instalacji sody oczyszczonej
przed upustem do atmosfery kierowany jest do płucznika zraszanego
roztworem sody, gdzie zachodzi oczyszczanie i absorpcja części
dwutlenku węgla. Strumień uwalniany do atmosfery zawiera 15 - 30%
25 obj. CO₂.

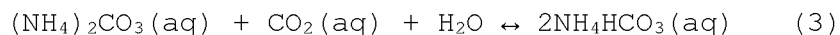
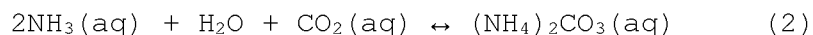
Podsumowując, źródłami emisji dwutlenku węgla do atmosfery w
procesie produkcji są: nadmiarowy strumień gazu z rozkładu
kamienia wapiennego, oraz zawierające nieprzereagowany dwutlenek
węgla strumienie gazów odlotowych z procesu karbonizacji solanki

amoniakalnej przy produkcji sody amoniakalnej i karbonizacji roztworu węglanu i wodorowęglanu sodu w procesie produkcji sody oczyszczonej. Niecałkowite przereagowanie dwutlenku węgla wynika z warunków równowagowych zachodzących reakcji chemicznych w kolumnach karbonizacyjnych. Zoptymalizowany przebieg operacji procesu produkcyjnego zapewnia emisję w ilości 0,2 - 0,4 tony 100% CO₂/tonę sody (źródło: *Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry*, sierpień 2007, dokument Komisji Europejskiej).

Istnieją liczne metody mające na celu ograniczanie emisji dwutlenku węgla do atmosfery, a wśród nich takie, które polegają na wychwytywaniu dwutlenku węgla i zwracaniu do procesu produkcyjnego. Są to, w szczególności, metody absorpcji chemicznej, metoda adsorpcji zmiennotemperaturowej (ang. *temperature swing adsorption*, TSA), metoda adsorpcji zmiennociśnieniowej (ang. *pressure swing adsorption*, PSA), metoda destylacji kriogenicznej i metoda membranowa.

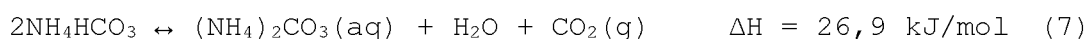
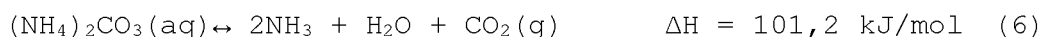
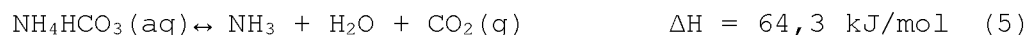
Najczęściej stosowanymi metodami wychwytu CO₂ z gazów przemysłowych są metody absorpcji chemicznej. Jako absorbenty stosuje się roztwory amin, na przykład monoetanolaminy (MEA), dietanolaminy (DEA), diglikoloaminy (DGA), N-metylodietanolaminy (MDEA), 2-amino-2-metylopropanolu (AMP), lub piperazyny (PZ). Poza roztworami amin można stosować wodne roztwory amoniaku.

W przypadku zastosowania metod absorpcji chemicznej (zarówno aminami jak i amoniakiem), poddawany oczyszczaniu gaz kontaktuje się w przeciwprądzie ze strumieniem absorbentu w kolumnie absorpcyjnej. Podczas kontaktu amoniaku z dwutlenkiem węgla zachodzą następujące reakcje (1)-(4):



W roztworze wodnym amoniak i dwutlenek węgla tworzą: węglan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, wodorowęglan amonu NH_4HCO_3 oraz karbaminian amonu $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$. Reakcje (1)-(4) są odwracalne, a ich kierunek zależy od ciśnienia, temperatury i stężeń w układzie. Wszystkie te reakcje
5 są egzotermiczne, stąd też w niższych temperaturach ich równowaga przesuwana się w prawą stronę. Dlatego też zalecane jest stosowanie niskich temperatur w przypadku absorpcji, natomiast proces regeneracji, czyli przekształcenie wodorowęglanu oraz karbaminianu amonu w węglan amonu z uwolnieniem zaabsorbowanego CO_2 zachodzi
10 w przypadku dostarczenia energii cieplnej.

Reakcje regeneracji roztworu wraz z entalpią danej reakcji przedstawiono poniżej:



Jak można zauważyć, najkorzystniejsze byłoby prowadzenie procesu regeneracji w obrębie rozkładu wodorowęglanu amonu na węglan amonu, gdyż reakcja ta wymaga dostarczenia najmniejszej ilości ciepła (26,9 kJ/mol). Jednak zgodnie z reakcjami (1)-(4) w nasyconym roztworze absorbentu występują nie tylko jony wodorowęglanu (HCO_3^-), ale też i karbaminianu (NH_2COO^-). Zaletami stosowania amoniaku, w odniesieniu do roztworów aminowych, są:
15

- 20 • wyższa pojemność absorpcyjna,
- mniejsze ciepło regeneracji absorbentu,

- niski koszt absorbentu,
- niska korozyjność,
- odporność absorbentu na procesy degradacji,
- możliwość jednoczesnego usuwania SO₂, NO_x i rtęci.

5

W przypadku stosowania amoniaku jako absorbentu zasadniczym problemem jest jego wysoka lotność. Wiąże się to z emisją tego gazu do atmosfery oraz z zanieczyszczeniem strumienia uzyskiwanego CO₂. W celu zminimalizowania emisji NH₃ oraz doczyszczania gazu
 10 otrzymanywanego strumienia CO₂, stosuje się kolumny mycia wodnego. Powstający w tym procesie wodny roztwór amoniaku o niskim stężeniu nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania w istniejącym układzie. Stąd też amoniak odzyskuje się przez podgrzewanie roztworu, co prowadzone jest w osobnych aparatach do regeneracji
 15 amoniaku. Niemniej jednak wymaga to zastosowania dodatkowego źródła energii.

Innym problemem, jaki występuje przy zastosowaniu amoniaku jako absorbentu, jest możliwość wytrącenia substancji stałych (węglanu, wodorowęglanu i karbaminianu amonu) w miejscach, w
 20 których występuje ochłodzenie roztworu. Najczęściej ma to miejsce w obszarze kolumny desorpcyjnej, gdzie uwolniony CO₂ może rozpuścić się w skroplonym kondensacie zawierającym nieznaczne ilości amoniaku. W takiej sytuacji często dochodzi do nasycenia roztworu węglanem amonu i jego krystalizacji. Aby tego uniknąć,
 25 stosuje się roztwory amoniaku o niskim stężeniu wynoszącym 2 - 8%.

Patent europejski nr EP1781400 dla Alstom Technology Ltd., z datą pierwszeństwa 06.08.2004, ujawnia sposób oczyszczania spalin i absorpcji dwutlenku węgla przez roztwór lub zawiesinę amoniakalną (w szczególności zawiesinę soli amonowych) w

temperaturze 0-20°C, korzystnie 0-10°C, znany pod nazwą "*chilled ammonia process*" (CAP). Uwalnianie dwutlenku węgla następuje po sprężeniu wspomnianego roztworu lub zawiesiny amoniakalnej pompa wysokociśnieniową, korzystnie do ciśnienia 10-28 bar, i ogrzaniu do 100-150°C. Prowadzenie w niskiej temperaturze absorpcji stężonym roztworem amoniaku (28% wag.) poprawia skuteczność tego procesu oraz zmniejsza emisję NH₃. Natomiast regeneracja w temperaturze >120°C i pod ciśnieniem >20 bar daje sprężony strumień CO₂ o małej zawartości pary wodnej i amoniaku. Niedogodnością tego sposobu jest konieczność stosowania wysokich ciśnień (co zwiększa zużycie energii na sprężanie mediów), a ponadto tendencja do zarastania instalacji przez wytracające się osady.

Patent USA nr US9469547 dla Alstom Technology Ltd., z datą pierwszeństwa 17.01.2013, ujawnia zintegrowany sposób usuwania dwutlenku węgla i wytwarzania sody amoniakalnej. Dwutlenek węgla usuwa się ze strumienia gazu procesowego przez absorpcję w roztworze amoniakalnym, po czym desorbuje w regeneratorze, otrzymując strumień gazu bogaty w dwutlenek węgla i roztwór amoniakalny ubogi w dwutlenek węgla. Wspomniany strumień gazu, korzystnie bezpośrednio, kieruje się z regeneratora do karbonizatora, gdzie następuje karbonizacja solanki amoniakalnej dwutlenkiem węgla. Natomiast wytworzony w procesie wytwarzania sody amoniakalnej płyn zawierający amoniak zawraca się do absorpcji dwutlenku węgla ze wspomnianego strumienia gazu procesowego.

Publikacja zgłoszenia międzynarodowego nr WO2016/102568A1 dla Solvay SA, z datą pierwszeństwa 22.12.2014, ujawnia sposób wytwarzania węglanu/wodorowęglanu sodu. W tym dokumencie opisano

zateężanie dwutlenku węgla ze słabego gazu piecowego przy użyciu modułu zateężającego zmiennotemperaturowego lub przy użyciu modułu zateężającego metodą aminową.

Patent europejski nr EP2910295 dla General Electric
5 Technology GmbH, z datą zgłoszenia 25.02.2014, ujawnia urządzenie i sposób do zintegrowanego przerobu gazów odlotowych i wytwarzania sody amoniakalnej. Rozwiązanie techniczne polega na wiązaniu dwutlenku węgla z gazu odlotowego w karbonizatorze przy użyciu tlenku wapnia z wytworzeniem węglanu wapnia i uwalnianiu dwutlenku
10 węgla z węglanu wapnia w kalcynatorze. Ten proces zintegrowany jest z procesem wytwarzania sody amoniakalnej metodą Solvaya.

Twórcy niniejszego wynalazku, podejmując się modernizacji produkcji przez powiązanie istniejącej instalacji do wytwarzania sody amoniakalnej, sody oczyszczonej i wapna nawozowego z procesem
15 wychwytu dwutlenku węgla, nieoczekiwanie stwierdzili, że taka ścisła integracja procesów umożliwia równoczesne osiągnięcie wielu korzyści, w szczególności obejmujących: poprawę wykorzystania surowców, zmniejszenie obciążenia środowiska emisją dwutlenku węgla, zmniejszenie wielkości strumieni procesowych, zmniejszenie
20 zużycia energii na sprężanie, przetłaczanie i ogrzewanie lub chłodzenie, możliwość wykorzystania strumieni procesowych o niższych stężeniach dwutlenku węgla, możliwość wykorzystania kamienia wapiennego gorszej jakości, większą elastyczność pracy instalacji i możliwość przyjmowania strumieni zawierających
25 odpadowy dwutlenek węgla spoza instalacji.

Definicje

Poniżej zestawiono definicje pojęć używanych w niniejszym opisie, włącznie z niektórymi synonimami. W sytuacji konfliktu ze znaczeniami spotykanymi w literaturze przedmiotu, pierwszeństwo

mają znaczenia wskazane niniejszym. Stosowane zwyczajowo określenia **metoda**, **proces** i **sposób** mają znaczenia równoważne.

Absorber dwutlenku węgla - instalacja do absorpcji dwutlenku węgla z gazów słabych.

- 5 **Absorpcja** - część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie prowadzone jest nasycanie solanki oczyszczonej amoniakiem zawartym w gazie amoniakalnym z destylacji. Powstaje **solanka amoniakalna**.

Bikarbonat surowy - półprodukt w procesie wytwarzania sody amoniakalnej. Główny składnik stanowi NaHCO_3 (ok. 80% wag.) z
10 domieszkami soli amonowych i wody.

Chlorek wapnia - główny składnik stanowi CaCl_2 , produkt uboczny wytwarzany z klarownego płynu podestylacyjnego.

Desorber dwutlenku węgla - instalacja desorpcji dwutlenku węgla z roztworu nasyconego absorbentu po absorberze.

- 15 **Destylacja/regeneracja amoniaku** - część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie amoniak zawarty w postaci soli amonowych w ługu pofiltracyjnym odzyskuje się i zawraca do absorpcji w postaci gazowej. W tej fazie procesu powstają odpady w postaci zawiesiny węglanu wapnia i innych substancji nierozpuszczalnych w roztworze
20 wodnym chlorku wapnia i chlorku sodu, zwane **płynem podestylacyjnym/odpadowym**.

Dwutlenek węgla/ditlenek węgla/ CO_2 - w metodzie Solvaya wytwarzany z wypalania kamienia wapiennego i spalania koksu; stosuje się też inne paliwa zawierające węgiel, takie jak antracyt, gaz, pył
25 węglowy.

Filtracja - część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie osad bikarbonatu surowego oddzielany jest od **ługu pofiltracyjnego**/roztworu macierzystego.

- Gaz dolny/gaz mieszany** - gaz o stężeniu dwutlenku węgla najczęściej w granicach 60 - 85% obj., po zmieszaniu strumieni gazu piecowego i gazu z kalcynacji (>95% obj. CO₂). Podawany do dolnej części kolumny karbonizacyjnej (proces Solvaya).
- 5 **Gaz górny** - gaz piecowy, zwykle o stężeniu dwutlenku węgla w granicach 30 - 42% obj., podawany do środkowej części kolumny karbonizacyjnej (proces Solvaya).
- Gaz karbonatorowy** - gaz piecowy, zwykle o stężeniu dwutlenku węgla w granicach 30 - 42% obj., podawany do dolnej części kolumny
- 10 karbonizacyjnej będącej w fazie przemywania (proces Solvaya).
- Gaz odlotowy/resztkowy z procesu sody amoniakalnej** - gaz odlotowy z karbonizacji z procesu produkcji sody amoniakalnej zawierający 8 - 16% obj. CO₂ .
- Gaz odlotowy/resztkowy z procesu sody oczyszczonej** - gaz odlotowy
- 15 z karbonizacji z procesu produkcji sody oczyszczonej zawierający 15 - 30% obj. CO₂.
- Gaz piecowy** - gaz produkowany w piecach wapiennych, zwykle zawierający 30 - 42% obj. CO₂.
- Gaz piecowy słaby** - gaz piecowy o stężeniu CO₂ 25 - 35% obj.
- 20 **Gazy słabe/rozcieńczone** - gazy odlotowe z procesów produkcji sody amoniakalnej, produkcji sody oczyszczonej oraz gaz piecowy słaby.
- Kamień wapienny** - podstawowy surowiec kopalny do produkcji sody amoniakalnej. Typowo w procesie produkcyjnym sody stosuje się frakcję o zakresie granulacji 80 - 150 mm.
- 25 **Karbonizacja** (instalacja sody amoniakalnej) - część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie następuje nasycanie solanki amoniakalnej gazami zawierającymi CO₂. Powstaje zawiesina bikarbonatu surowego. Proces zachodzi w kolumnie karbonizacyjnej.

Karbonizacja (instalacja sody oczyszczonej) – część instalacji/procesu sody oczyszczonej, gdzie następuje nasycanie dwutlenkiem węgla oczyszczonego roztworu węglanu i wodorowęglanu sodu. Powstaje zawiesina bikarbonatu oczyszczonego. Proces zachodzi w kolumnie karbonizacyjnej.

Kondensat amoniakalny – kondensat powstający w wyniku schładzania oparogazów z procesu destylacji.

Kondensat oddestylowany – kondensat po odpędzeniu amoniaku.

Kondensaty procesowe z kalcynacji – roztwór wodny soli amonowych i sody amoniakalnej powstały w procesie oczyszczania i schładzania oparogazów z kalcynatorów.

Krystalizacja/suszenie – część instalacji/procesu sody amoniakalnej, który polega na krystalizacji i wysuszeniu monohydratu węglanu sodu. Powstaje soda amoniakalna/kalcynowana ciężka.

Lasowanie wapna palonego – część procesu sody amoniakalnej, która polega na gaszeniu wapna palonego wodą, w wyniku czego powstaje mleko wapienne potrzebne do regeneracji amoniaku.

Mieszalnik/chłodnica kondensatów – urządzenie do przygotowania odpowiedniego roztworu kondensatów amoniakalnych używanych w procesie absorpcji dwutlenku węgla.

Para wodna z rozprężacza płynu podestylacyjnego – opary powstałe z tytułu rozprężenia płynu wychodzącego z dolnej części aparatu do destylacji, w której panuje ciśnienie na poziomie 1,5 -1,6 bar.

Piece wapienne – część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie produkuje się wapno palone i gaz zawierający CO₂. W przemyśle sodowym najczęściej stosowane są piece pionowe/szybowe, rzadziej poziome. Surowcami są kamień wapienny i paliwo takie jak koks, antracyt, gaz, pył węglowy.

Płucznik rozdzielu gazów - płucznik do absorpcji amoniaku w celu uzyskania dwutlenku węgla.

Płucznik końcowy - płucznik do końcowego oczyszczania dwutlenku węgla z amoniaku.

- 5 **Solanka amoniakalna** - produkt nasycania solanki oczyszczonej gazem amoniakalnym z destylacji. W zależności od fazy procesu absorpcji różni się stężeniem amoniaku.

Soda amoniakalna/soda kalcynowana - główny składnik stanowi Na_2CO_3 , produkt wytwarzany metodą Solvaya. Podstawowymi surowcami są:

- 10 **solanka oczyszczona i kamień wapienny.**

Soda lekka, soda ciężka - asortymenty sody amoniakalnej różniące się granulacją i ciężarem nasypowym.

- Soda oczyszczona/bikarbonat oczyszczony/wodorowęglan sodu oczyszczony** - główny składnik stanowi NaHCO_3 ; surowce do produkcji to soda amoniakalna i gaz zawierający CO_2 .

Solanka oczyszczona - roztwór soli kamiennej po oczyszczeniu z soli wapnia i magnezu.

Sól kamienna - główny składnik stanowi NaCl , podstawowy surowiec kopalny do produkcji sody amoniakalnej.

- 20 **Ścieki zasolone** - płyn podestylacyjny/odpadowy.

Wapno palone - produkt termicznego rozkładu kamienia wapiennego, służy do wytwarzania mleka wapiennego.

- Wapno posodowe** - części stałe zawarte w płynie podestylacyjnym przetwarzane na nawóz wapniowy (wapno nawozowe) stosowany w rolnictwie.

Zwięzły opis rysunku

Fig. 1 przedstawia schemat zintegrowanego sposobu wychwytu CO_2 i produkcji sody. Dla czytelności schematu nie wszystkie przebiegi

strumieni procesowych zostały pokazane, ale są one określone w treści ujawnienia wynalazku.

Ujawnienie wynalazku

Niniejszy wynalazek postuluje ulepszenia w procesie produkcji
5 sody amoniakalnej i/lub w procesie produkcji sody oczyszczonej
polegające na:

- zintegrowaniu procesu wychwytu dwutlenku węgla z procesem produkcyjnym sody amoniakalnej przez wykorzystanie strumieni rozcieńczonych gazów procesowych zawierających dwutlenek węgla,
10 strumieni kondensatów amoniakalnych i oddestylowanych, ługu pofiltracyjnego, rozcieńczonej solanki amoniakalnej z płuczników filtrowych/kalcynacji/absorpcji i solanki oczyszczonej;
- wykorzystaniu części lub całego strumienia kondensatów amoniakalnych z procesu destylacji do absorpcji dwutlenku węgla z
15 gazów odlotowych z procesu produkcji sody amoniakalnej i/lub procesu produkcji sody oczyszczonej i/lub słabego gazu pochodzącego z pieców wapiennych szybowych opalanych paliwem stałym lub paliwem gazowym;
- wykorzystaniu ługu pofiltracyjnego i rozcieńczonej solanki
20 amoniakalnej do rozdzielania mieszaniny gazów dwutlenku węgla i amoniaku z regeneracji roztworu absorbującego;
- odzyskaniu dwutlenku węgla emitowanego z gazem odlotowym z procesu karbonizacji sody amoniakalnej i/lub odzyskaniu dwutlenku węgla emitowanego z gazem odlotowym z procesu karbonizacji sody
25 oczyszczonej, a następnie wykorzystaniu go w procesie produkcji sody amoniakalnej i/lub w procesie produkcji sody oczyszczonej;
- zwiększeniu stężenia dwutlenku węgla w gazie słabym wytwarzanym w procesie wypalania wapna w piecach szybowych;

- wykorzystaniu odzyskanego dwutlenku węgla do poprawy własności fizykochemicznych płynu odpadowego emitowanego z procesu destylacji w instalacji sody amoniakalnej i do poprawy własności wapna nawozowego; i
- 5 - zastosowaniu jako absorbentu dwutlenku węgla mieszaniny kondensatu amoniakalnego i kondensatu oddestylowanego z destylacji i kondensacji gazów z instalacji sody amoniakalnej i/lub kondensatu po częściowej desorpcji dwutlenku węgla z kolumny desorpcyjnej.
- 10 Aby umożliwić odzysk dwutlenku węgla z gazów słabych emitowanych z procesów produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej, a także zastosowanie tańszego drobnego kamienia wapiennego w procesie wypalania wapna, niezbędne jest wprowadzenie zmian w procesie produkcyjnym sody przez zastosowanie nowej
- 15 instalacji służącej do wychwytu i zatężania dwutlenku węgla, połączonej technologicznie z procesem produkcji sody amoniakalnej następującymi strumieniami: kondensatów amoniakalnych, kondensatów oddestylowanych, ługu pofiltracyjnego po filtracji surowego wodorowęglanu sodu, solanki oczyszczonej i rozcieńczonej solanki
- 20 amoniakalnej. Instalacja taka stanie się integralną częścią instalacji produkcyjnej sody amoniakalnej, a prowadzony w niej proces odzysku i zatężania dwutlenku węgla będzie częścią obecnie realizowanego procesu produkcyjnego.

Omawiane wyżej strumienie odpadowe gazu procesowego będą

25 źródłem pełnowartościowego dwutlenku węgla, który zostanie odzyskany i zawrócony do procesu produkcyjnego. Tym samym powstana możliwość wyprodukowania dodatkowych ilości sody oczyszczonej bez powiązania z dodatkową produkcją wapna ponad potrzeby procesu sody amoniakalnej. Zwiększenie stężenia dwutlenku węgla w gazach

procesowych stosowanych w procesach karbonizacji wpłynie korzystnie na obniżenie zużycia energii potrzebnej do ich sprężania. Stworzone zostaną także możliwości do oszczędności w zużyciu kamienia wapiennego i paliwa stosowanego w piecach wapiennych.

Odzyskany dwutlenek węgla z gazów odlotowych z instalacji karbonizacji sody amoniakalnej i/lub z instalacji sody oczyszczonej będzie zawracany do procesu produkcji sody amoniakalnej i/lub do procesu produkcji sody oczyszczonej i/lub będzie wykorzystany do karbonizacji części bądź całego strumienia płynu odpadowego z procesu produkcji sody amoniakalnej.

Instalacja odzysku i zateżania dwutlenku węgla będzie w sposób zintegrowany współpracować z instalacją sody amoniakalnej przez połączenie z instalacją destylacji i instalacją absorpcji w celu pozyskania absorbentu CO₂ i/lub uzupełnienia strat amoniaku, rozdziału mieszaniny gazów amoniaku i dwutlenku węgla i końcowego oczyszczenia z amoniaku strumienia gazu emitowanego do atmosfery, a także przez dostarczanie do procesów karbonizacji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej dodatkowych ilości odzyskanego dwutlenku węgla.

Kondensat amoniakalny **(5)** z instalacji destylacji sody amoniakalnej **(35)** o temperaturze 60 - 70°C, o stężeniu amoniaku 120 - 180 mval/20, tj. 6,0 - 9,0 M i stężeniu dwutlenku węgla 70 - 120 mval/20, tj. 1,8 - 3,0 M, w całości albo jako część strumienia wytwarzanego w procesie, kieruje się do mieszalnika **(1)**, do którego dodaje się także kondensat oddestylowany **(6)** z instalacji destylacji sody amoniakalnej **(35)** w ilości takiej, by uzyskać kondensat zmieszany **(7)** o stężeniu amoniaku w zakresie 3,0 - 5,0 M, korzystnie 3,8 - 4,5 M, jeszcze korzystniej 4,0 M.

Ten kondensat zmieszany (7) przygotowany w mieszalniku (1) ochładza się do temperatury w zakresie 20 - 50°C, korzystniej do temperatury 30 - 40°C, a następnie kieruje się do procesu absorpcji dwutlenku węgla (2) z gazu słabego (9a, 9b, 46), który
5 polega na absorpcji fizycznej i chemicznej dwutlenku węgla w roztworze soli amonowych. Proces absorpcji prowadzony jest pod ciśnieniem 1 - 5 bar(abs). W wyniku zachodzących procesów następuje karbonizacja strumienia kondensatów amoniakalnych (7). Zwiększa się stężenie dwutlenku węgla w fazie ciekłej (8) przy
10 jednoczesnym obniżeniu stężenia dwutlenku węgla i wzroście zawartości amoniaku w fazie gazowej (18, 19) po absorpcji (2).

Do instalacji absorpcji dwutlenku węgla (2) kierowany jest jeden lub dwa lub trzy strumienie gazu słabego, to jest: gaz odlotowy z produkcji sody amoniakalnej (9a), gaz odlotowy z
15 produkcji sody oczyszczonej (9b), gaz z pieców wapiennych (46).

Strumień gazu odlotowego (18, 19) z absorpcji dwutlenku węgla (2) kierowany jest do płucznika rozdziału dwutlenku węgla i amoniaku (4) i/lub do płucznika gazu z kolumn karbonizacyjnych instalacji sody amoniakalnej (25), w którym zostaje oczyszczony z
20 resztkowych ilości amoniaku przy pomocy solanki oczyszczonej (15). Pochłonięty w solance amoniak w postaci słabej solanki amoniakalnej (27) zawraca się do procesu absorpcji sody amoniakalnej (24).

Cały strumień roztworu soli amonowych (8) z absorpcji
25 dwutlenku węgla (2), lub jego część (47), kieruje się do instalacji destylacji sody amoniakalnej (35), celem przeprowadzenia procesu desorpcji dwutlenku węgla. Odzyskany strumień dwutlenku węgla w mieszaninie z amoniakiem i parą wodną

(26) przesyłany jest następnie do instalacji absorpcji sody amoniakalnej (24).

Podział strumienia roztworu soli amonowych z absorpcji dwutlenku węgla (2) na strumień (8) kierowany do desorbera dwutlenku węgla (3) i na strumień (47) kierowany do instalacji destylacji sody amoniakalnej (35) odbywa się w zakresie 0 - 100% wielkości przepływu i zależy od wielkości wychwytu dwutlenku węgla z gazu słabego. Dla skrajnie małych obciążeń instalacji i mniejszych ilości wychwyconego dwutlenku węgla, cała ilość roztworu (8) z absorbera (2) kierowana jest do instalacji destylacji sody amoniakalnej (35) strumieniem (47). Dla dużych obciążeń instalacji wychwytu dwutlenku węgla strumień roztworu soli amonowych (47) ulega zmniejszeniu aż do zera, a cała ilość roztworu (8) z absorbera (2) podawana jest do desorbera (3).

Strumień roztworu soli amonowych (8) z absorbera dwutlenku węgla (2) kierowany jest do desorbera dwutlenku węgla (3), w celu przeprowadzenia procesu desorpcji dwutlenku węgla.

Roztwór (11) z desorbera dwutlenku węgla (3), gdzie nastąpiło częściowe odpędzenie dwutlenku węgla i amoniaku, zawracany jest w całości lub w części do absorbera (2). W celu zapewnienia elastyczności współpracy instalacji wychwytu dwutlenku węgla i instalacji sodowej stosuje się upust (10) części strumienia tego roztworu do instalacji destylacji sody amoniakalnej (35).

Strumień gazów (12) z desorbera (3), stanowiący mieszaninę dwutlenku węgla, amoniaku i pary wodnej, przesyłany jest do płucznika rozdziału gazów (4), w którym przy pomocy ługu pofiltracyjnego (13) i/lub rozcieńczonej solanki amoniakalnej (14) absorbowany jest amoniak. Ług pofiltracyjny (13) pochodzi z filtracji sody amoniakalnej (22). Rozcieńczona solanka amoniakalna

(14) pochodzi z płuczników gazu filtracji i/lub kalcynacji i/lub absorpcji z procesu absorpcji sody amoniakalnej (24). Ług pofiltracyjny (16) z płucznika (4) ulega podgrzaniu i wzbogaceniu w amoniak i przesyłany jest do instalacji destylacji sody amoniakalnej (35). Rozcieńczona solanka amoniakalna (17), która zaabsorbowała amoniak zawarty w mieszaninie gazów, jest kierowana do instalacji absorpcji sody amoniakalnej (24). W płuczniku (4) zachodzi też proces ochładzania gazu.

Gaz z płucznika (4) po końcowym usunięciu amoniaku przy pomocy solanki oczyszczonej (15) zawracany jest do ponownego wykorzystania w procesie produkcyjnym. Strumień gazu (20) o zawartości >80% obj. dwutlenku węgla przesyłany jest do procesu produkcji sody amoniakalnej (23) i/lub do procesu produkcji sody oczyszczonej (37) i/lub do procesu produkcji wapna nawozowego (36). Uzyskana rozcieńczona solanka amoniakalna (17) jest przekazywana do procesu absorpcji (24) instalacji sody amoniakalnej.

Podsumowując, zintegrowany proces wychwytu dwutlenku węgla i wytwarzania sody prowadzi się w warunkach umiarkowanych ciśnień i temperatur. Nowymi elementami takiego rozwiązania jest wykorzystanie kondensatów oddestylowanych i ługu pofiltracyjnego, a także rozcieńczonej solanki amoniakalnej z płuczników gazów z absorpcji i/lub z filtracji i/lub z kalcynacji. Dzięki utrzymaniu w kondensacie zmieszonym stężenia amoniaku na poziomie 4 M, i prowadzeniu wychwytywania dwutlenku węgla w temperaturze 30 - 40°C unika się problemów związanych z niepożądanym wypadaniem substancji stałych. Ponadto możliwość dzielenia strumienia roztworu soli amonowych z absorpcji (2) na strumienie (8) i (47) pozwala optymalizować pracę zależnie od obciążenia instalacji.

Zalety takiego rozwiązania technicznego obejmują, między innymi, poprawę wykorzystania surowców, zmniejszenie obciążenia środowiska emisją dwutlenku węgla, zmniejszenie wielkości strumieni procesowych, a zatem zmniejszenie zużycia energii na sprężanie, przetłaczanie i ogrzewanie lub chłodzenie, możliwość wykorzystania strumieni procesowych o niższych stężeniach dwutlenku węgla, możliwość wykorzystania kamienia wapiennego gorszej jakości, większą elastyczność pracy instalacji i możliwość przyjmowania strumieni zawierających odpadowy dwutlenek węgla spoza instalacji, na przykład pochodzących z cementowni, elektrocieplowni, metalurgii, czy spalarni odpadów.

Poza oczywistymi korzyściami dla środowiska naturalnego takie ulepszenia procesu mają istotny wymiar ekonomiczny.

Część doświadczalna

Wynalazek stanie się bardziej zrozumiały dla specjalisty po zapoznaniu się z przykładami wykonania. Mają one znaczenie jedynie ilustracyjne i nie mają służyć do ograniczania zakresu wynalazku w jakikolwiek sposób.

Przykład 1

W termostатовanym urządzeniu z pomiarem ciśnienia, służącym do pomiaru równowagi gazowo-cieczowej, umieszczono w trzech kolejnych testach roztwory do absorpcji dwutlenku węgla: kondensat amoniakalny z procesu produkcji sody stanowiący mieszaninę zawierającą 12% wag. amoniaku, 4% wag. dwutlenku węgla oraz wodę; wodę amoniakalną o stężeniu 8% wag.; 30% roztwór monoetanoloaminy w wodzie. Roztwory kontaktowano z gazowym dwutlenkiem węgla przy stałej temperaturze i zmiennym ciśnieniu dwutlenku węgla, za każdym razem po osiągnięciu stanu równowagi określając zawartość zaabsorbowanego CO₂ w roztworze absorpcyjnym. Na tej podstawie

wyznaczono zależność pojemności absorpcyjnej od ciśnienia cząstkowego dwutlenku węgla oraz obliczano stopień nasycenia jako stosunek molowy CO₂ do grup aminowych w roztworach. Przykładowe wyniki badań pojemności absorpcyjnej dla ciśnienia parcjalnego CO₂ 5 równego 30 kPa oraz temperatur absorpcji 293 i 313K podsumowano w Tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki badań pojemności absorpcyjnej CO₂ pod ciśnieniem 30 kPa

Roztwór	Pojemność absorpcyjna [mol CO ₂ /dm ³]	
	293K	313K
30% MEA	3,15	2,97
Woda amoniakalna	4,33	3,26
Kondensat amoniakalny	5,94	5,04

Przykład 2

Absorpcję dwutlenku węgla ze strumienia 1000 Nm³/h gazu 10 piecowego słabego (30% obj.), prowadzi się przy użyciu 5% wag. wodnego roztworu amoniaku. Układ składa się zasadniczo z trzech części: kolumny absorpcyjnej, w której dwutlenek węgla usuwany jest ze spalin, kolumny desorpcyjnej, gdzie następuje desorpcja CO₂ i odzysk roztworu absorbującego, oraz wymiennika ciepła, gdzie 15 zachodzi wymiana ciepła pomiędzy strumieniami krążącymi w układzie. Roztwór amoniaku, absorbując dwutlenek węgla, tworzy związki chemiczne o nietrwałych wiązaniach. Proces absorpcji CO₂ przebiega w kolumnie absorpcyjnej o wysokości 14 m i średnicy 1,1 m, do której od dołu wprowadzany jest gaz piecowy słaby, a od góry 20 wodny roztwór amoniaku. Proces przebiega pod ciśnieniem 105 kPa(abs) i w temperaturze 30-50°C. Gaz opuszczający kolumnę absorpcyjną zawiera CO₂ na poziomie ok. 4,9% obj. Nasycony dwutlenkiem węgla roztwór amoniaku opuszcza kolumnę absorpcyjną i podgrzewany jest w wymienniku ciepła, a następnie wprowadzany jest 25 do kolumny desorpcyjnej. W kolumnie desorpcyjnej o wysokości 12 m i średnicy 0,98 m przebiega proces desorpcji CO₂ z roztworu, gdzie

roztwór wprowadzany do górnej części kolumny desorbuje pod wpływem ogrzewania strumieniami pary wodnej i CO_2 powstałymi w wyparce kolumny desorpcyjnej. Proces desorpcji prowadzi się pod ciśnieniem 107 kPa(abs) i w temperaturze 87°C. Gaz opuszczający kolumnę desorpcyjną zawiera CO_2 na poziomie ok. 99% obj. w przeliczeniu na suchy gaz. Zregenerowany i podgrzany roztwór amoniaku opuszcza kolumnę desorpcyjną i oddaje ciepło w wymienniku ciepła. Schłodzony do 44°C zregenerowany roztwór jest dalej schładzany w chłodnicy do 30°C i wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej.

Natężenie strumienia roztworu wprowadzanego do kolumny absorpcyjnej wynosi 12000 kg/h. Zawartość dwutlenku węgla w roztworze nasyconym wynosi 0,696 mol CO_2 /mol NH_3 , a w roztworze zregenerowanym 0,234 mol CO_2 /mol NH_3 . Układ pracuje ze sprawnością 87,9% wydzielania CO_2 , przy zapotrzebowaniu cieplnym wynoszącym 2,8 MJ/kg CO_2 .

Przykład 3

Analogiczny proces i w tej samej konfiguracji procesowej prowadzony jest z wykorzystaniem 5% wodnego roztworu amoniaku i dla 1000 Nm^3/h gazu resztkowego z instalacji karbonizacji sody surowej o zawartości CO_2 wynoszącej 11,5% obj. Proces absorpcji CO_2 przebiega w kolumnie absorpcyjnej o wysokości 8 m i średnicy 1 m, w temperaturze 30-40°C i pod ciśnieniem 104 kPa(abs). Proces desorpcji przebiega w kolumnie desorpcyjnej o wysokości 6 m i średnicy 0,6 m, w temperaturze 82°C i pod ciśnieniem 105 kPa(abs).

Natężenie strumienia roztworu krążącego w układzie wynosi 7375 kg/h. Zawartość dwutlenku węgla w roztworze nasyconym wynosi 0,306 mol CO_2 /mol NH_3 , a w roztworze zregenerowanym 0,193 mol CO_2 /mol NH_3 . Układ pracuje ze sprawnością 89,7% wydzielania CO_2 , przy zapotrzebowaniu cieplnym wynoszącym 2,94 MJ/kg CO_2 .

Przykład 4

Do mieszalnika kondensatów podaje się 6,5 m³/h kondensatów amoniakalnych o temperaturze 60°C i stężeniu amoniaku 6 M oraz kondensaty oddestylowane w ilości 2,2 m³/h. Po zmieszaniu uzyskuje się strumień kondensatów o stężeniu amoniaku 4,5 M, który 5 przesyłany jest do absorbera dwutlenku węgla. Do absorbera dwutlenku węgla zawracana jest część roztworu po desorpcji dwutlenku węgla, o temperaturze 75°C. Przed wejściem do absorbera strumień ten jest chłodzony do temperatury 30°C. Część strumienia 10 roztworu z desorbera w ilości 8 m³/h upuszczana jest do instalacji sody amoniakalnej. Do absorbera dwutlenku węgla od dołu wprowadzany jest gaz słaby z procesu produkcji sody oczyszczonej w ilości 5000 m³/h, zawierający 25% obj. CO₂ o temperaturze 30°C i ciśnieniu 3 bar(abs). Proces absorpcji dwutlenku węgla przebiega w 15 absorberze o średnicy 1,8 m i wysokości 15 m. Roztwór soli amonowych z absorbera, o temperaturze 40°C w ilości 31 m³/h przesyłany jest do desorbera dwutlenku węgla. Strumień gazu z absorbera, który został zubożony w dwutlenek węgla, a wzbogacony w amoniak, o temperaturze 38°C i ciśnieniu 1,5 bar(abs) kierowany 20 jest do płucznika gazu po karbonizacji do instalacji sody amoniakalnej. Do desorbera dwutlenku węgla o wysokości 15 m i średnicy 1,5 m, jako źródło ciepła podaje się parę niskoprężną o temperaturze 200°C i ciśnieniu 2 bar(abs), w ilości 1,9 t/h. Strumień mieszaniny gazów dwutlenku węgla, amoniaku i pary wodnej 25 o ciśnieniu 1,5 bar(abs), powstający w desorberze, przesyłany jest do płucznika rozdziału gazów. Do tego płucznika dla zaabsorbowania amoniaku dodawany jest ług pofiltracyjny o temperaturze 28°C, o zawartości amoniaku nieprzereagowanego 1,3 M oraz dwutlenku węgla 1 M. Ług pofiltracyjny ulega także podgrzaniu i jest zawracany do

instalacji destylacji sody amoniakalnej. W celu usunięcia resztek amoniaku zawartego w mieszaninie gazów po desorpcji, do płucznika rozdziału gazów dodaje się solankę oczyszczoną w ilości 10 m³/h o temperaturze 15°C. Solanka po płuczniku rozdziału gazów wzbogacona w amoniak przesyłana jest do instalacji sody amoniakalnej. Strumień dwutlenku węgla o wielkości 1200 Nm³/h, o zawartości CO₂ powyżej 95% obj. kierowany jest do procesu produkcyjnego sody amoniakalnej, sody oczyszczonej i wapna nawozowego.

10 Spis oznaczeń na rysunku

Numer	Opis
1	Mieszalnik kondensatów
2	Absorber dwutlenku węgla
3	Desorber dwutlenku węgla
4	Płucznik rozdziału gazów
5	Kondensat amoniakalny
6	Kondensat oddestylowany
7	Kondensat zmieszany
8	Roztwór soli amonowych po absorpcji CO ₂
9a	Gaz słaby z procesów produkcji sody amoniakalnej
9b	Gaz słaby z procesów produkcji sody oczyszczonej
10	Roztwór po desorpcji CO ₂ - upust do produkcji sody amoniakalnej
11	Roztwór po desorpcji CO ₂ - upust do absorbera dwutlenku węgla
12	Mieszanina gazów CO ₂ i NH ₃ po desorpcji
13	Ług pofiltracyjny
14	Rozcieńczona solanka amoniakalna
15	Solanka oczyszczona

Numer	Opis
16	Podgrzany ług pofiltracyjny
17	Rozcieńczona solanka amoniakalna
18	Gaz odlotowy z absorpcji dwutlenku węgla - upust do sody amoniakalnej
19	Gaz odlotowy z absorpcji dwutlenku węgla - upust do płucznika rozdziału gazów
20	Zatężony gaz z instalacji wychwytu
21	Kalcynacja
22	Filtracja
23	Karbonizacja
24	Absorpcja amoniaku
25	Płucznik gazu po karbonizacji
26	Gaz amoniakalny
27	Solanka amoniakalna do absorpcji
28	Solanka amoniakalna do karbonizacji
29	Zawiesina bikarbonatu surowego
30	Bikarbonat surowy
31	Soda amoniakalna
32	Gaz poreakcyjny z karbonizacji
33	Wypalanie wapna
34	Lasowanie wapna palonego
35	Destylacja
36	Instalacja wapna nawozowego
37	Instalacja sody oczyszczonej
38	Koks
39	Kamień wapienny
40	Wapno palone
41	Woda

<i>Numer</i>	<i>Opis</i>
42	Mleko wapienne
43	Płyn podestylacyjny
44	Wapno nawozowe
45	Soda oczyszczona
46	Gaz piecowy słaby
47	Roztwór soli amonowych - upust do destylacji sody amoniakalnej
48	Czynnik energetyczny