

5

10 **Sposób odzyskiwania ditlenku węgla do wzbogacania**
strumieni gazowych stosowanych w wytwarzaniu węglanu sodu
i wodorowęglanu sodu metodą Solvaya

Opis wynalazku

15 Dziedzina wynalazku

Przedmiotem niniejszego wynalazku są udoskonalenia w zintegrowanym procesie wytwarzania węglanu sodu metodą Solvaya. W szczególności wynalazek dotyczy sposobu stosowanego do usuwania metodą aminową ditlenku węgla z gazów procesowych i wykorzystania odzyskanego ditlenku węgla w 20 produkcji sody metodą amoniakalną Solvaya.

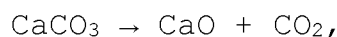
Stan techniki

Soda kalcynowana (węglan sodu, Na_2CO_3) jest używana w wielu gałęziach przemysłu - szklarskim, chemicznym 25 (detergenty), metalurgicznym, papierniczym i wielu innych. Najwięcej sody produkuje się w oparciu o metodę Solvaya.

W realizacji metody Solvaya wiele strumieni gazów procesowych zawiera nieprzereagowany ditlenek węgla. Jednym z

nich jest gaz opuszczający płuczники, czyli kolumny do płukania gazów z kolumn karbonizacyjnych, emitowany do atmosfery, zawierający 8 - 16% CO₂. Dیتlenek węgla może być wychwytywany w celu zmniejszenia emitowanego strumienia. 5 Strumień dیتlenku węgla może być też ponownie wykorzystany w procesie produkcyjnym sody w celu podniesienia wydajności procesu. Uproszczony schemat blokowy instalacji przedstawiono na Fig. 1.

Źródłem dیتlenku węgla oraz wapna palonego w procesie 10 produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej są kamień wapienny i paliwo stosowane w procesie jego rozkładu. Ciepło niezbędne dla rozkładu kamienia wapiennego pochodzi ze spalania paliw stałych ciekłych lub gazowych. Dیتlenek węgla i wapno palone powstają w wyniku reakcji rozkładu węglanu 15 wapnia, według poniższej reakcji:



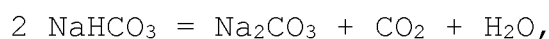
Wytworzony gaz piecowy zawierający około 40% obj. CO₂ jest podawany kolektorem **(154)** przy pomocy sprężarek **(105)** do kolumn karbonizacyjnych **(104)**. Proces wytrącenia surowego 20 wodorowęglanu sodu zachodzi podczas karbonizacji solanki amoniakalnej przy pomocy dیتlenku węgla. Ogólnie można przyjąć, że proces karbonizacji solanki amoniakalnej przebiega według następującej sumarycznej reakcji:



25 Jest to reakcja równowagowa, w której konwersja chlorku sodu na wodorowęglan sodu nie zachodzi do końca. Kolumny karbonizacyjne **(104)** zasilane są solanką amoniakalną **(152)** otrzymywaną w instalacji absorpcji amoniaku **(102)**. Strumień gazu poreakcyjnego **(155)**, z kolumn karbonizacyjnych **(104)**, 30 poddawany jest oczyszczeniu z nadmiernych nieprzereagowanego

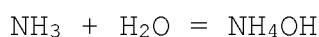
ilości CO₂ i NH₃. Proces odbywa się w szeregowo współpracujących płucznikach. Płucznik **(101)** do płukania gazów z kolumn karbonizacyjnych zraszany jest solanką oczyszczoną **(150)**, celem odzyskania amoniaku. Dytlenek węgla 5 praktycznie nie rozpuszcza się w solance oczyszczonej. Gaz **(156)** opuszczający płucznik **(101)**, emitowany do atmosfery, zawiera 8 - 16% CO₂ i śladowe ilości NH₃.

Wytrącony w kolumnach karbonizacyjnych **(104)** surowy wodorowęglan sodu (bikarbonat surowy) **(153)** po oddzieleniu na 10 filtrach (nie pokazano na Fig. 1) od roztworu macierzystego podlega rozkładowi termicznemu w kalcynatorach według reakcji:



a uzyskany węglan sodowy stanowi gotowy produkt - sodę 15 amoniakalną lekką. Soda lekka może być traktowana jako wyrób handlowy, lub po dalszej obróbce w procesach uwodnienia i suszenia, bądź densyfikacji, może być przetwarzana na sodę ciężką.

Karbonizacja solanki amoniakalnej przebiega 20 wielostopniowo i zaczyna się już w instalacji absorpcji NH₃ **(102)**. Proces nasycania solanki oczyszczonej **(150)** amoniakiem i ditlenkiem węgla zawartym w gazie **(151)** z destylacji przebiega zgodnie z poniższymi reakcjami:

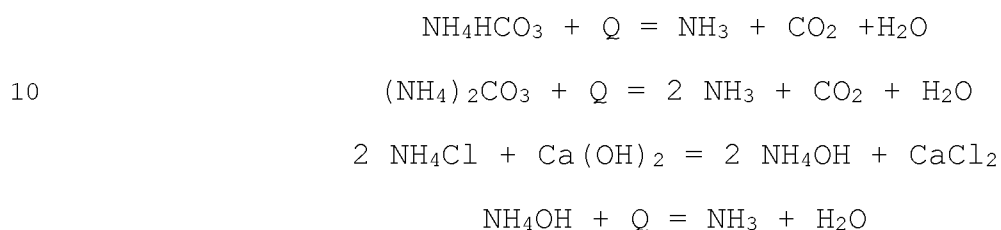


Otrzymany strumień solanki amoniakalnej **(152)** po ochłodzeniu do temperatury około 32°C w chłodnicy **(103)** przesyłany jest do instalacji karbonizacji.

Po oddzieleniu na filtrach surowego wodorowęglanu sodu, 30 pozostały ług pofiltracyjny poddawany jest procesowi

regeneracji amoniaku, określanemu mianem destylacji. Węglan i wodorowęglan amonu ulegają rozkładowi termicznemu, których produktami są amoniak i ditlenek węgla. Jako źródło ciepła stosuje się parę wodną niskociśnieniową. Amoniak zawarty w postaci chlorku amonu poddaje się rozkładowi przy pomocy mleka wapiennego (nie pokazano na Fig. 1).

Procesy rozkładu soli amonowych przebiegają według reakcji:



Reakcje te wymagają ciepła Q , które dostarczane jest do procesu w postaci pary wodnej.

15 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 o specjalnej konstrukcji i polega na nasyceniu gazowym ditlenkiem węgla wodnego roztworu węglanów sodowych. Powstaje 20 soda oczyszczona w myśl reakcji:



Absorpcja ditlenku węgla w kolumnie nie przebiega do końca i uwarunkowana jest stężeniem węglanu i kwaśnego 25 węglanu w warunkach prowadzenia procesu. W efekcie czego z kolumn karbonizacyjnych emitowany jest gaz zawierający do 30% obj. CO_2 .

Praca instalacji pieców wapiennych i parametry osiągnęte przez tę instalację mają kluczowe znaczenie dla ekonomiki 30 całego procesu produkcyjnego. Szczególnie ważnym parametrem

jest stężenie CO₂ w wytwarzanym gazie piecowym, które z reguły zawiera się w przedziale 30 - 42% obj. Stężenie CO₂ ma istotny wpływ na zużycie energii na transport i sprężanie strumieni gazowych do kolumn karbonizacyjnych w procesie 5 produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej. Wpływa również na wydajność procesu karbonizacji, na wielkość kryształów wytwarzanego bikarbonatu sodu i jego wilgotność, a co z tym związane, ma zasadnicze znaczenie dla energochłonności i zużycia surowców w procesie produkcyjnym.

10 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 jest kamień wapienny, 15 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 20 prowadzenia procesu karbonizacji w produkcji sody amoniakalnej i w produkcji sody oczyszczonej jest niekorzystne, ponieważ prowadzi do zwiększenia zużycia energii i zużycia surowców.

Podsumowując, źródłami emisji ditlenku węgla do 25 atmosfery w procesie produkcji są: (1) nadmiarowy strumień gazu z rozkładu kamienia wapiennego, oraz zawierające nieprzereagowany ditlenek węgla strumienie gazów odlotowych z procesów (2) karbonizacji solanki amoniakalnej, i (3) karbonizacji roztworu węglanu i wodorowęglanu sodu w procesie 30 produkcji sody amoniakalnej i sody oczyszczonej. Niecałkowite

przereagowanie ditlenku 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 ditlenku węgla do atmosfery, a wśród nich takie, które polegają na odzysku ditlenku 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 usuwania 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.

Metoda absorpcji CO₂ wykorzystująca absorbenty aminowe została opracowana do usuwania z gazu ziemnego składników kwaśnych, takich jak H₂S i CO₂. Następnie przystosowano ją do pozyskiwania ditlenku węgla ze spalin. Technologia absorpcji CO₂ pozwala na usunięcie około (75 - 96%) CO₂ i uzyskanie bardzo czystego strumienia CO₂ (>99% obj.).

Proces absorpcji i desorpcji CO₂ w metodzie aminowej może być prowadzony w zależności od parametrów oczyszczanego gazu oraz od przeznaczenia pozyskanego gazu w zakresie ciśnień od 0,15 bar(abs) do 6 bar(abs).

5 Jak zilustrowano na Fig. 2, układ procesowy usuwania ditlenku węgla za pomocą roztworów aminowych składa się zasadniczo z dwóch części - kolumny absorpcyjnej, w której ditlenek węgla usuwany jest ze spalin, oraz kolumny desorpcyjnej, gdzie następuje desorpcja CO₂ i regeneracja
10 absorbentu. Roztwory amin absorbują ditlenek węgla, tworząc związki chemiczne o nietrwałych wiązaniach. Proces absorpcji CO₂ przebiega w kolumnie absorpcyjnej **(201)**, do której od dołu wprowadzane są schłodzone gazy zawierające CO₂ **(251)**, a od góry ochłodzony wodny roztwór amin **(252)** o niskim stopniu
15 nasycenia CO₂. Oczyszczone w kolumnie absorpcyjnej CO₂ **(201)** gazy, przed jej opuszczeniem, w sekcji górnej **(202)** dodatkowo przemywane są wodą **(253)**, co ogranicza emisję związków lotnych z gazem oczyszczonym **(254)**. Nasycony ditlenkiem węgla absorbent opuszcza kolumnę **(201)** i podgrzewany jest w
20 wymienniku ciepła **(204)** kierowany jest do kolumny desorpcyjnej **(205)**. W kolumnie desorpcyjnej **(205)** następuje termiczna desorpcja CO₂ (w temperaturze 110 - 130°C) z nasyconego roztworu **(255)**. Desorpcja i zarazem regeneracja roztworu w kolumnie desorpcyjnej **(205)** następuje przez
25 dostarczanie ciepła w postaci pary w wyparce **(206)**, znajdującej się w części dolnej kolumny desorpcyjnej **(205)**. Gazowy CO₂ z niewielką ilością pary wodnej **(256)** jest wyprowadzany ze szczytu kolumny desorpcyjnej **(205)** przez skraplacz **(207)**, celem maksymalnego wykroplenia pary wodnej.

Część strumienia roztworu zregenerowanego **(259)** może być skierowana w postaci strumienia **(261)** do reclaimera **(208)**, gdzie następuje proces reclaimingu roztworu **(261)**. Reclaiming polega na usuwaniu z roztworów absorpcyjnych aminowych zanieczyszczeń różnego pochodzenia przez dostarczanie ciepła. 5 W efekcie procesu reclaimingu redukuje się: zużycie amin, koszty filtracji, ilość osadu w wymiennikach ciepła, co ogólnie pomniejsza koszty operacyjne instalacji aminowej.

Częściowe lub całkowite zapotrzebowanie na ciepło reclaimingu w procesie zateżania CO₂ może być pokryte przez 10 zastosowanie odpadowych strumieni z innych procesów technologicznych zakładu, gdzie jest prowadzony proces absorpcji CO₂.

Roztwór zregenerowany **(252)** przed zawróceniem do kolumny 15 absorpcyjnej CO₂ **(201)** jest schładzany do temperatury 30 - 50°C, co najczęściej realizowane jest przez wymiennik ciepła **(204)** (w kontakcie z zimnym roztworem nasyconym) i chłodnicę **(203)**. Pozyskany ditlenek węgla (strumień **258**), może być wykorzystany w procesie sodowym (patrz Fig. 3) do zasilenia 20 gazu piecowego (strumień **154**) lub gazu procesowego w instalacji karbonizacji sody oczyszczonej, lub może zostać zmagazynowany w zbiorniku **(303)**.

Japońskie zgłoszenie patentowe nr JP2011162404 dla Tokuyama Corp., z datą zgłoszenia 10.02.2010, ujawnia sposób 25 wytwarzania sody metodą Solvaya z wapienia o dużej zawartości zanieczyszczeń, gdzie gaz piecowy słaby pochodzący z obrotowych pieców wapiennych poddaje się procesowi zateżania ditlenku węgla tak, że osiąga on stężenie 40% obj. lub więcej. Zateżanie ma zachodzić przez kontakt z cieczą 30 absorbującą selektywnie ditlenek węgla, taką jak glikol

trietylenowy, węglan propylenu, wodny roztwór aminy, w szczególności wodny roztwór monoetanolaminy (MEA), oraz wodny roztwór węglanu potasu, a następnie desorpcję CO₂.

Patent europejski nr EP1781400 dla Alstom Technology Ltd., z datą pierwszeństwa 06.08.2004, ujawnia sposób 5 oczyszczania spalin i absorpcji ditlenku 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 10 ditlenku węgla następuje po sprężeniu wspomnianego roztworu lub zawiesiny amoniakalnej pompą wysokociśnieniową, korzystnie do ciśnienia 10 - 28 bar, i ogrzaniu do 100 - 150°C. Prowadzenie w niskiej temperaturze absorpcji CO₂ stężonym roztworem amoniaku (28% wag.) poprawia skuteczność 15 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 20 mediów), a ponadto tendencja do zarastania instalacji przez wytrącające się osady.

Patent USA nr US9469547 dla Alstom Technology Ltd., z datą pierwszeństwa 17.01.2013, ujawnia zintegrowany sposób usuwania ditlenku węgla i wytwarzania sody amoniakalnej. 25 Ditlenek węgla usuwa się ze strumienia gazu procesowego przez absorpcję w roztworze amoniakalnym, po czym desorbuje w regeneratorze, otrzymując strumień gazu bogaty w ditlenek węgla i roztwór amoniakalny ubogi w ditlenek węgla. Wspomniany strumień gazu, korzystnie bezpośrednio, kieruje 30 się z regeneratora do karbonizatora, gdzie następuje

karbonizacja solanki amoniakalnej ditlenkiem węgla. Natomiast wytworzony w procesie wytwarzania sody amoniakalnej płyn zawierający amoniak zawraca się do absorpcji ditlenku węgla ze wspomnianego strumienia gazu procesowego.

5 Publikacja zgłoszenia międzynarodowego nr WO2016/102568A1 dla Solvay S.A., z datą pierwszeństwa 22.12.2014, ujawnia sposób wytwarzania węglanu/wodorowęglanu sodu. W tym dokumencie opisano zateżanie ditlenku węgla ze słabego gazu piecowego przy użyciu modułu zateżającego
10 zmiennotemperaturowego lub przy użyciu modułu zateżającego metodą aminową. Opisano też wykorzystanie do zateżania CO₂ w module zateżającym energii cieplnej pary wodnej pod ciśnieniem względnym nie przekraczającym 10 bar oraz energii strumieni procesowych mających temperaturę od 35 do 100°C.

15 Patent europejski nr EP2910295 dla General Electric 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 ditlenku węgla z gazem
20 odlotowego w karbonizatorze przy użyciu tlenku wapnia z wytworzeniem węglanu wapnia i uwalnianiu ditlenku węgla z węglanu wapnia w kalcynatorze. Ten proces zintegrowany jest z procesem wytwarzania sody amoniakalnej metoda Solvaya.

Twórcy niniejszego wynalazku, podejmując się
25 modernizacji produkcji przez powiązanie istniejącej instalacji do wytwarzania sody amoniakalnej, sody oczyszczonej i wapna nawozowego z procesem odzysku ditlenku węgla, nieoczekiwanie stwierdzili, że taka ścisła integracja procesów umożliwia równoczesne osiągnięcie wielu korzyści, w
30 szczególności obejmujących: poprawę wykorzystania surowców,

zmniejszenie obciążenia środowiska emisją ditlenku węgla, zmniejszenie wielkości strumieni procesowych, zmniejszenie zużycia energii na sprężanie, przetłaczanie i ogrzewanie lub chłodzenie, możliwość wykorzystania strumieni procesowych o
5 niższych stężeniach ditlenku węgla, możliwość wykorzystania kamienia wapiennego gorszej jakości, większą elastyczność pracy instalacji i możliwość przyjmowania strumieni zawierających odpadowy ditlenek węgla spoza instalacji.

Definicje

10 Poniżej zestawiono definicje pojęć użytecznych dla zrozumienia ujawnienia zawartego w niniejszym opisie. Należy jednak podkreślić, że w sytuacji konfliktu ze znaczeniami spotykanymi w literaturze przedmiotu, pierwszeństwo mają
15 znaczenia wskazane niniejszym. Stosowane zwyczajowo określenia **metoda**, **proces** i **sposób** mają znaczenia równoważne.

Absorbent - roztwór używany do wychwytu CO₂ z gazów procesowych, występujący w procesie wydzielania/odzysku CO₂

Absorpcja CO₂ - proces jednostkowy w procesie wydzielania/odzysku CO₂ polegający na pochłanianiu ditlenku
20 węgla za pomocą absorbentu.

Absorpcja NH₃ - proces jednostkowy w procesie sody amoniakalnej, gdzie prowadzone jest nasycanie solanki oczyszczonej amoniakiem zawartym w gazie amoniakalnym z destylacji. W procesie tym powstaje **solanka amoniakalna**.

25 **Amina pierwszorzędowa** - amina mająca jeden podstawnik na aminowym atomie azotu.

Amina trzeciorzędowa - amina mająca trzy podstawniki na aminowym atomie azotu.

Bikarbonat oczyszczony - półprodukt w procesie wytwarzania
30 sody oczyszczonej.

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

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

Chłodziarka absorpcyjna (sprężarka chemiczna) - urządzenie którego zadaniem jest obniżenie temperatury środowiska chłodzonego, kosztem doprowadzonej energii. W chłodziarkach absorpcyjnych energia dostarczana jest w postaci ciepła.

Ciecze jonowe - sole, których temperatury topnienia są niższe od 100°C , a duża część przedstawicieli tej klasy wykazuje stan ciekły już w temperaturze pokojowej. Ze względu na swoje bardzo zróżnicowane i unikalne właściwości fizyko-chemiczne, substancje te wykorzystywane są do jako absorbenty do procesu absorpcji CO_2 .

Chłodnica ociekowa - wymiennik ciepła gazowo-cieczowy, którego jedna z powierzchni wymiany ciepła jest zraszana strumieniem ciekłym, powodującym obniżenie temperatury do temperatury termometru wilgotnego (jest to najniższa temperatura, do której przy danej wilgotności (i ciśnieniu atmosferycznym) można ochłodzić ciało przy pomocy parowania).

Czynnik chłodzący - czynnik termodynamiczny, który uczestniczy w wymianie ciepła w urządzeniu chłodniczym, mający niższą temperaturę niż czynnik chłodzony. W szczególności użytecznymi czynnikami chłodzącymi jest woda chłodząca lub inne strumienie procesowe stosowane przy produkcji sody, takie jak: strumień solanki surowej o temperaturze $15\text{--}30^\circ\text{C}$, strumień roztworu macierzystego pofiltrowego otrzymany po oddzieleniu bikarbonatu sodu o

temperaturze 15-40°C, czy też strumień ścieków zasolonych o temperaturze 20-35°C.

Degradacja roztworu absorpcyjnego - pogorszenie właściwości absorpcyjnych roztworu absorpcyjnego (absorbentu), co
5 wpływa ujemnie na absorpcję CO₂.

Densyfikacja - zwiększenie gęstości otrzymanego produktu.

Desorpcja CO₂ - proces jednostkowy w procesie wydzielania CO₂, polegający na wydzielaniu ditlenku węgla z roztworów aminowych lub wodnych roztworów amoniaku.

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

Ditlenek węgla/dwutlenek węgla/CO₂ - związek chemiczny, w metodzie Solvaya wytwarzany z wypalania kamienia wapiennego i
20 spalania koksu; stosuje się też inne paliwa zawierające węgiel, takie jak antracyt, gaz, pył węglowy.

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

25 **Gaz dolny/gaz mieszany** - gaz procesowy, o stężeniu ditlenku 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).

Gaz górny - gaz procesowy, zwykle o stężeniu ditlenku węgla w granicach 30 - 42% obj., podawany do środkowej części kolumny karbonizacyjnej (proces Solvaya).

5 **Gaz karbonatorowy** - gaz procesowy, zwykle o stężeniu ditlenku węgla w granicach 30 - 42% obj., podawany do dolnej części kolumny karbonizacyjnej będącej w fazie przemywania (proces Solvaya).

Gaz oczyszczony - gaz procesowy absorpcji CO₂, opuszczający kolumnę absorpcyjną CO₂.

10 **Gaz odlotowy/resztkowy z procesu sody amoniakalnej** - gaz odlotowy z karbonizacji, z procesu produkcji sody amoniakalnej zawierający 8 - 16% obj. CO₂.

15 **Gaz odlotowy/resztkowy z procesu sody oczyszczonej** - gaz odlotowy 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 wynoszącym 25 - 35% obj.

20 **Gazy słabe/rozcieńczone** - gazy odlotowe z procesów produkcji sody amoniakalnej, produkcji sody oczyszczonej oraz gaz piecowy słaby.

Instalacja separacji/odzysku CO₂ - instalacja do wydzielenia ditlenku węgla ze strumienia gazu.

25 **Kamień wapienny** - podstawowy surowiec kopalny do produkcji sody amoniakalnej.

Karbonizacja (w odniesieniu do instalacji sody amoniakalnej) - część instalacji/procesu sody amoniakalnej, gdzie w kolumnie karbonizacyjnej następuje nasycanie solanki

amoniakalnej gazami zawierającymi CO₂. Powstaje zawiesina bikarbonatu surowego.

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

Kolumna absorpcyjna CO₂ – aparat w procesie wydzielania CO₂, służący do wychwytu CO₂, gdzie następuje wiązanie ditlenku węgla w roztworze absorbentu.

Kolumna desorpcyjna – aparat w procesie wydzielania CO₂, służący do desorpcji CO₂, gdzie za pomocą dostarczonej energii cieplnej następuje uwolnienie CO₂ z roztworu absorpcyjnego (absorbentu).

Kolumna mycia wodnego – aparat ograniczający emisję amoniaku i innych niepożądanych składników z gazem odlotowym do atmosfery oraz doczyszczająca uzyskany strumień ditlenku węgla.

Kondensat amoniakalny – ciecz procesowa, będąca kondensatem powstającym w wyniku schładzania oparogazów z procesu destylacji NH₃.

Kondensat oddestylowany – ciecz procesowa, będąca kondensatem po odpędzeniu amoniaku.

Kondensaty procesowe z kalcynacji – roztwory procesowe, będące roztworami wodnymi soli amonowych i sody amoniakalnej powstałymi w procesie oczyszczania i schładzania oparogazów z kalcynatorów.

Krystalizacja/suszenie – część instalacji/procesu sody amoniakalnej, który polega na krystalizacji i wysuszeniu

monohydratu węgla sodu. Powstaje soda amoniakalna/kalcynowana ciężka.

Krzyżowy wymiennik ciepła - aparat w procesie wydzielenia CO₂, będący wymiennikiem ciepła, w którym następuje 5 przeponowa wymiana ciepła pomiędzy roztworem nasyconym i zregenerowanym.

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

10 **Mieszalnik/chłodnica kondensatów** - urządzenie do przygotowania odpowiedniego roztworu kondensatów amoniakalnych używanych w procesie absorpcji ditlenku węgla.

Para wodna z rozprężacza płynu podestylacyjnego - opary powstałe z tytułu rozprężenia płynu wychodzącego z dolnej 15 części urządzenia 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 20 pionowe/szybowe, rzadziej poziome. Surowcami są kamień wapienny i paliwo takie jak koks, antracyt, gaz, pył węglowy.

Płucznik gazów odlotowych - część instalacji odpowiedzialna za absorpcję amoniaku z gazów odlotowych z kolumny karbonizacyjnej.

25 **Płucznik rozdziału gazów** - aparat procesu sody amoniakalnej, będący kolumną do absorpcji amoniaku w celu uzyskania oczyszczonego strumienia ditlenku węgla.

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

Pojemność absorpcyjna - miara zdolności wiązania ditlenku węgla przez roztwór absorpcyjny.

Proces odzysku CO₂ - wychwyt ditlenku węgla z gazów procesowych.

5 **Reclaimer** - urządzenie w procesie wydzielania CO₂, w którym prowadzi się proces reclaimingu roztworu aminowego biorącego udział w absorpcji CO₂.

Reclaiming - proces polegający na usuwaniu z roztworów absorpcyjnych aminowych zanieczyszczeń różnego pochodzenia
10 przez dostarczenie strumienia ciepła. Wskutek reclaimingu redukuje się zużycie amin, koszty filtracji, i ilość osadu w wymiennikach ciepła, co ogólnie pomniejsza koszty operacyjne instalacji aminowej.

Regeneracja roztworu - proces jednostkowy, w procesie
15 wydzielania CO₂, polegający na uwalnianiu zaabsorbowanego wcześniej ditlenku węgla poprzez dostarczenie do roztworu energii cieplnej.

Roztwór nasycony - ciecz absorpcyjna w procesie wydzielania CO₂, będąca nasycona ditlenkiem węgla po kolumnie
20 absorpcyjnej CO₂.

Roztwór wieloskładnikowy - mieszaniny roztworów absorpcyjnych w procesie wydzielania CO₂, obejmujące na przykład sole nieorganiczne/aminę, ciecze jonowe/aminę.

Roztwór zregenerowany - ciecz absorpcyjna w procesie
25 wydzielania CO₂, będąca cieczą wylotową z kolumny desorpcyjnej, zawierająca niską zawartość ditlenku węgla.

Sekwestracja - proces polegający na oddzieleniu i wychwyceniu ditlenku węgla z gazów procesowych w celu ograniczenia jego emisji do atmosfery, poprzez jego wykorzystanie jako surowca
30 lub składowanie.

Skraplacz - aparat występujący w procesie wydzielania CO₂, będący chłodnicą, wykraplająca wilgoć ze strumienia gazowego.

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

Soda amoniakalna/soda kalcynowana - główny składnik stanowi Na₂CO₃, produkt wytwarzany metodą Solvaya. Podstawowymi surowcami są: **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 NaHCO₃; surowce to soda amoniakalna i gaz zawierający CO₂.

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.

Sprawność wydzielania CO₂ - wskaźnik występujący w procesie wydzielania CO₂, będący procentową ilością usuniętego ditlenku węgla z strumienia gazu początkowego.

Stosunek cieczy do gazu (L/G) - wskaźnik występujący w procesie wydzielania CO₂, będący ilością gazu kierowanego na kolumnę w stosunku do strumienia absorbentu [kg cieczy/kg gazu].

Szybkość reakcji - szybkość przybywania lub ubywania reagenta w wyniku przebiegu reakcji chemicznej.

Ścieki zasolone - płyn podestylacyjny/odpadowy.

Utylizacja CO₂ - sposób zagospodarowania wychwyconego ditlenku węgla.

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

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

Wymiennik ciepła - aparat, w którym następuje przekazanie ciepła pomiędzy strumieniami roztworu.

Wyparka - aparat grzewczy roztworów, służący do wydzielenia składników gazowych z roztworów i/lub zateżenia roztworów.

10 **Wytwornica pary** - wymiennik ciepła do wytwarzania pary bez paleniska.

Związki aminokwasów lub produkty reakcji z aminokwasami - wolne aminokwasy lub sole nieorganiczne aminokwasów (na przykład potasowe lub sodowe, takie jak glicynian sodu lub glicynian potasu).

15 **Związki lotne** - związki gazowe o wysokiej prężności par emitowane do otoczenia.

Jeśli nie zaznaczono inaczej, wszystkie ciśnienia podawane w niniejszym opisie w barach są podawane w wartościach bezwzględnych.

Zwięzły opis rysunków

Wynalazek zostanie omówiony w odniesieniu do załączonych rysunków, gdzie:

Fig. 1 przedstawia uproszczony schemat blokowy istniejącej instalacji;

Fig. 2 przedstawia absorpcyjne usuwanie/wydzielenie składników kwaśnych z gazów (odzysk CO₂);

Fig. 3 przedstawia odzysk CO₂ z gazu piecowego;

Fig. 4 przedstawia odzysk CO₂ z gazu resztkowego.

Ujawnienie wynalazku

Celem wynalazku jest opracowanie niskoenergetycznego i ekonomicznie uzasadnionego sposobu odzyskiwania ditlenku węgla z wykorzystaniem metody absorpcyjnej dla poprawy
5 jakości gazu procesowego, kierowanego jako surowiec do produkcji sody.

W najogólniejszym aspekcie wynalazku, sposób odzyskiwania ditlenku węgla do wzbogacania strumieni gazowych stosowanych w wytwarzaniu węglanu sodu i wodorowęglanu sodu
10 metodą Solvaya obejmuje:

kontaktowanie w kolumnie absorpcyjnej **(201)** strumieni gazów procesowych i/lub resztkowych występujących w procesie wytwarzania węglanu sodu i wodorowęglanu sodu metodą Solvaya, obejmujących:

- 15 - część lub całość strumienia gazu piecowego **(154)** pochodzącego z wypalania kamienia wapiennego prowadzonego w szybowych piecach wapiennych z nadmuchem,
- strumień gazu odlotowego/resztkowego **(156)** z instalacji karbonizacji sody amoniakalnej,
- 20 - strumień gazu odlotowego/resztkowego (nie pokazano) z instalacji karbonizacji sody oczyszczonej,
- i ewentualnie jeden lub więcej spośród strumieni spalin lub innych gazów zawierających ditlenek węgla, pochodzących ze spalania paliw stałych, ciekłych, lub
25 gazowych w celu wytwarzania energii cieplnej lub elektrycznej na potrzeby produkcji metodą Solvaya,
- i ewentualnie jeden lub więcej spośród strumieni spalin lub innych gazów zawierających ditlenek węgla, pochodzących od dostawcy zewnętrznego

z ochłodzonym strumieniem wodnego roztworu absorbentu
zregenerowanego (252),
z wytworzeniem wodnego roztworu absorbentu (255)
wzbogaconego w ditlenek węgla,
5 ogrzewanie wodnego roztworu absorbentu wzbogaconego w
ditlenek węgla (255), w aparacie wyparnym (206),
desorpcję gazowego ditlenku węgla z regeneracją wodnego
roztworu absorbentu w kolumnie desorpcyjnej (205),
chłodzenie zregenerowanego wodnego roztworu absorbentu
10 (252) w aparacie (203) i ponowne wprowadzanie go do
wspomnianej kolumny absorpcyjnej (201), i
odprowadzenie CO₂ z kolumny desorpcyjnej (205) i chłodzenie
(207) strumienia (256) o wysokiej zawartości ditlenku węgla
do wykorzystania w procesie wytwarzania węglanu sodu i
15 wodorowęglanu sodu metodą Solvaya.

Wykorzystanie ditlenku węgla ze strumieni gazów
procesowych i resztkowych do wzbogacania strumieni gazowych w
ditlenek węgla (CO₂) do poziomu 35 - 50% objętościowych w
przeliczeniu na stan suchy prowadzi do obniżenia zużycia
20 surowca i/lub pozwala zastąpić go surowcem o gorszych
parametrach. Poprawienie ekonomiki procesu produkcji sody
zależy nie tylko od ilości i jakości zastosowanego surowca,
ale i od ilości paliwa wykorzystanego do jego obróbki.

Wzbogacanie strumieni gazowych w CO₂ odbywa się przy
25 pomocy strumienia gazowego o wysokiej zawartości CO₂ (50 -
99% obj.), pozyskanego ze strumieni gazów procesowych i/lub
resztkowych, występujących w procesie produkcji sody, takich
jak gaz piecowy, słaby gaz piecowy, gaz odlotowy/resztkowy z
instalacji karbonizacji sody surowej, i/lub gaz

odlotowy/resztkowy z instalacji karbonizacji sody oczyszczonej.

Dostępny jest strumień gazu piecowego **(154)** (patrz Fig. 3) pod ciśnieniem w zakresie 0,9 - 5 bar(abs) ze strony ssawnej i/lub tłocznej sprężarek **(105)**, kierujących gaz piecowy do kolumn karbonizacyjnych **(104)**. Gaz piecowy może być pobierany za pomocą dodatkowej sprężarki gazu **(301)**. Zawartość CO₂ w gazie **(154)** wynosi od 30% do 42% obj., temperatura gazu mieści się w zakresie 20 - 50°C. W przypadku uzyskiwania gazu piecowego z surowca gorszej jakości, zawartość CO₂ w tym słabym gazie piecowym **(154)** wynosi od 25 do 35% obj.

Możliwe jest rozdzielanie całkowitego strumienia gazu piecowego **(154)** na strumień główny i pomocniczy. Strumień pomocniczy, stanowiący od 1 do 60% wielkości strumienia całkowitego, kierowany jest do układu pozyskiwania CO₂ i stanowi źródło CO₂ dla zateżenia strumienia głównego **(154)**, w którym docelowa wartość stężenia CO₂ wynosi 35 - 45% obj.

Kolejnym źródłem CO₂ jest gaz odlotowy/resztkowy **(156)** (patrz Fig. 4) z płuczników szeregowych **(101)**, służących do oczyszczania nieprzereagowanego gazu poreakcyjnego **(155)**, pochodzącego z kolumn karbonizacyjnych **(104)**. Gaz odlotowy/resztkowy **(156)** opuszczający płuczniki **(101)**, dawniej emitowany do atmosfery, zawiera 8 - 16% CO₂ i śladowe ilości amoniaku. Temperatura gazu mieści się w zakresie 20 - 50°C, ciśnienie w zakresie 1 - 2 bar(abs).

Dalszym źródłem CO₂ jest gaz odlotowy, pochodzący z instalacji sody oczyszczonej (nie pokazano). Gaz ten jest produktem procesu nasycania (karbonizacji) roztworu sody kalcynowanej za pomocą CO₂. Gaz odlotowy zawiera znaczne

ilości CO₂, ze względu na ograniczenia wynikające z warunków równowagowych procesu absorpcji ditlenku węgla i zachodzących reakcji chemicznych. Zawartość CO₂ w gazie wynosi od 15 do 30% obj., temperatura gazu mieści się w zakresie 60 – 90°C, a
5 ciśnienie w zakresie 1 – 2 bar(abs).

Źródłem CO₂ mogą być również spaliny i/lub inne gazy zawierające CO₂, wytworzone na terenie zakładu, pochodzące ze spalania paliw ciekłych, stałych lub gazowych w celu produkcji ciepła i/lub energii elektrycznej na potrzeby
10 produkcji procesu sodowego. Zawartość CO₂ w gazie wynosi od 6 do 18% obj., temperatura gazu w zakresie 20 – 90°C. Ciśnienie w zakresie 1 – 4 bar(abs).

Kolejnym źródłem CO₂ może być przeznaczony do sekwestracji strumień gazu (nie pokazano) od dostawcy
15 zewnętrznego, pozyskany w zakładzie przemysłowym z branży energetycznej, metalurgicznej, chemicznej, cementowej i/lub spożywczej. Wykorzystanie takiego strumienia CO₂ jest uzasadnione ze względu na obecną politykę Unii Europejskiej w sprawie ograniczenia emisji i gazów cieplarnianych (zyski z
20 utylizacji CO₂ w związku z wprowadzeniem systemu handlu uprawnieniami do emisji gazów cieplarnianych).

Z wyżej wymienionych strumieni gazowych można pozyskiwać CO₂ metodą absorpcji chemicznej.

W jednym z wariantów realizacji wynalazku stosuje się
25 absorpcję CO₂ z użyciem wodnego roztworu aminowego, który zawiera:

aminę pierwszorzędową (z wykluczeniem MEA) w ilości 15 – 40%, korzystnie 20 – 30% wag., z dodatkiem

2 - 10% wag. aminy o wysokiej stałej szybkości reakcji z
ditlenkiem węgla (to jest o stałej szybkości reakcji większej
lub równej $4500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ w temperaturze 25°C), i/lub
aminę trzeciorzędową w ilości 15 - 40% wag., korzystnie 20 -
5 30% wag., z dodatkiem

2 - 10% wag. aminy o wysokiej stałej szybkości reakcji z
ditlenkiem węgla (o stałej szybkości reakcji większej lub
równej $4500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ w temperaturze 25°C).

W innym wariantcie realizacji wynalazku jako składniki
10 roztworu do absorpcji CO_2 można stosować sole potasowe, na
przykład K_2CO_3 w ilości 20 - 40% wag., korzystnie 30% wag.,
i/lub inne sole nieorganiczne aktywujące reakcję CO_2 do
karbaminianu, z dodatkiem 2 - 10% wag. aminy o wysokiej
stałej szybkości reakcji z ditlenkiem węgla (o stałej
15 szybkości reakcji większej lub równej $4500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$ w
temperaturze 25°C).

W jeszcze innym wariantcie realizacji wynalazku jako
składnik roztworu do absorpcji CO_2 wykorzystuje się ciecze
jonowe w ilości 1 - 50% wag. Jako składniki roztworu do
20 absorpcji CO_2 można też wykorzystywać związki aminokwasów,
jak diglicynian potasu, i/lub wodne lub bezwodne roztwory
wieloskładnikowe obejmujące mieszaniny: sole
nieorganiczne/amina pierwszorzędowa (z wykluczeniem MEA),
ciecze jonowe/amina pierwszorzędowa (z wykluczeniem MEA)
25 i/lub sole nieorganiczne/związki aminokwasów.

Zastosowanie roztworów soli nieorganicznych, cieczy
jonowych, lub związków aminokwasów niesie szereg korzyści w
porównaniu do klasycznych metod absorpcji aminowej.
Proponowane układy absorpcyjne cechują się mniejszą
30 lotnością, co skutkuje istotnym zmniejszeniem wężła

oczyszczania gazów odlotowych z instalacji separacji CO₂ (zarówno gazu resztkowego jak i czystego CO₂ kierowanego z powrotem do instalacji produkcji sody). Dodatkowo degradacja roztworów opartych o wymienione powyżej absorbenty zachodzi w 5 znacznie mniejszym stopniu w warunkach zarówno absorpcji jak i desorpcji CO₂. Wpływa to na czystość uzyskiwanego CO₂ jak i na zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych. Roztwory tego typu powinny również wykazywać niższą energochłonność od na przykład metod absorpcji aminowej.

10 Wyżej wymienione metody absorpcyjne wymagają chłodzenia strumienia zregenerowanego roztworu absorpcyjnego do temperatur rzędu 10 - 60°C, korzystnie do 10 - 40°C, korzystniej do 30 - 40°C, oraz chłodzenia strumienia pozyskanego CO₂ do poziomu 20 - 40°C w celu wykondensowania 15 zawartej w nim wilgoci. Do chłodzenia roztworu absorpcyjnego i/lub wykondensowania wilgoci zawartej w odlotowym strumieniu CO₂, proponuje się wykorzystanie:

- solanki surowej (temperatura około 15 - 30°C);
- roztworu macierzystego pofiltracyjnego (temperatura 30°C);
- 20 - ścieków zasolonych (temperatura około 20 - 35°C).

Ponadto wyżej wymienione metody absorpcyjne pozyskiwania CO₂ z mieszanin gazowych wymagają znacznych ilości ciepła w celu regeneracji roztworu absorpcyjnego. Nośnikiem ciepła może być para lub kondensaty procesowe i inne strumienie o 25 wysokiej temperaturze powyżej 120°C. Źródłem energii do regeneracji mogą być wewnętrzne strumienie procesowe z produkcji sody lub strumienie pochodzące z obiektów zewnętrznych.

Jednym ze źródeł ciepła jest strumień gazu piecowego, 30 pochodzący z procesu wypalania wapienia (temperatura około

270°C), który jest chłodzony przed skierowaniem do sprężarki i/lub kolumn karbonizacyjnych (20 - 50°C). Przy właściwym wykorzystaniu strumienia ciepła odzyskanego z gazu piecowego do procesu zateżniania CO₂ można dostarczyć około 20 - 25% 5 całościowego zapotrzebowania cieplnego procesu absorpcji CO₂. Wpływa to w istotny sposób na poprawę ekonomiki procesu absorpcji CO₂.

W celu obniżenia kosztów czynnika grzewczego, częściowe zapotrzebowanie na ciepło regeneracji można pokryć przez 10 zastosowanie jednego lub więcej spośród następujących strumieni:

- pary wodnej z kotłów/turbin o ciśnieniu 2 - 3 bar(abs);
- pary wodnej pochodzącej z rozprężania kondensatów z kalcynatorów i suszarek sody lekkiej, sody ciężkiej i sody 15 oczyszczonej o ciśnieniu do 4 bar(abs);
- pary wodnej z rozprężania płynu podestylacyjnego o ciśnieniu do 1,6 bar(abs) i temperaturze do 110°C;
- oparów z suszarek sody kalcynowanej (kalcynatorów), sody ciężkiej i sody oczyszczonej o temperaturze do 130°C;
- 20 - oparów z procesu destylacji o temperaturze do 90°C;
- płynu odpadowego z produkcji sody amoniakalnej oraz kondensatów procesowych z kalcynacji, destylacji o temperaturze do 115°C;
- wody z chłodnic procesowych absorpcji NH₃, karbonizacji i 25 kalcynacji;
- oparów z instalacji chlorku wapnia o temperaturze około 120°C; i/lub
- kondensatów procesowych z instalacji stacji wyparnej o temperaturze około 80°C.

W przypadku zastosowania metod absorpcyjnych pozyskiwania CO₂ możliwe jest kierowanie do kolumny absorpcyjnej jednocześnie, w dowolnej proporcji, strumieni:

- gazu piecowego (o zawartości CO₂ 25 - 35% obj., korzystnie 5 30% obj.); i/lub
- z instalacji karbonizacji sody oczyszczonej (zawartość CO₂ 15 - 30% obj.); i/lub
- gazu resztkowego z instalacji karbonizacji sody surowej (zawartość CO₂ 8 - 16% obj.); i/lub
- 10 - spalin (zawartość CO₂ 8 - 13% obj.)

Strumienie te są jednocześnie kierowane do kolumny lub baterii kolumn absorpcyjnych CO₂ **(201)**. Przy tym gaz o wyższej zawartości CO₂ w strumieniu (piecowy i/lub odlotowy z instalacji sody oczyszczonej) kierowany jest do części dolnej 15 kolumny/baterii kolumn **(201)**, natomiast jeden lub oba strumienie gazowe o niższej zawartości CO₂ kierowane są do środkowej części kolumny/baterii kolumn absorpcyjnych **(201)**. Układ odzysku CO₂ pracuje w systemie ciągłego procesu absorpcja-desorpcja i strumień roztworu nasyconego CO₂ może 20 być kierowany do jednej kolumny lub baterii kolumn desorpcyjnych **(205)**. Rozwiązanie takie cechuje się poprawą ogólnego modułu napędowego procesu absorpcji w całej kolumnie absorpcyjnej w stosunku do rozwiązania standardowego, gdzie strumienie gazu są mieszane przed podaniem na kolumnę 25 absorpcyjną. Dzięki temu uzyskuje się wyższą sprawność procesu absorpcji CO₂. Rozwiązanie to pozwala również na zagospodarowanie dwóch dodatkowych strumieni CO₂ znajdujących się w zakładzie oraz na znaczne obniżenie emisji ditlenku węgla i obniżenie ilości paliwa procesu produkcji sody w 30 postaci wapienia.

Sposób poboru gazu odlotowego/resztkowego i słabego gazu piecowego do kolumny absorpcyjnej CO₂, miejsce wprowadzenia gazu zatężonego **(258)** do procesu produkcyjnego, warunki ciśnieniowe procesu absorpcji CO₂ i rozwiązania konstrukcyjne kolumny absorpcyjnej stanowią wspólne zagadnienie do 5 zoptymalizowania.

Gdy źródłem CO₂ jest gaz piecowy, to pobór gazu piecowego może być realizowany ze sprężarki gazu piecowego **(105)**. W procesie produkcji sody gaz piecowy przed 10 wprowadzeniem do reaktora karbonizacji zostaje sprężony do 3,5 - 4,5 bar(abs). Jak wynika z wielu badań proces absorpcji chemicznej CO₂ zachodzi lepiej przy zwiększonym ciśnieniu, ponadto w takich warunkach łatwiej opanować emisję amoniaku (powstającego podczas degradacji aminy) z gazem oczyszczonym. 15 To rozwiązanie dodatkowo obniża nakłady inwestycyjne ze względu na wyeliminowanie sprężarki gazu do przetłaczania gazu piecowego przez układ separacji CO₂ oraz ze względu na zmniejszone gabaryty kolumny absorpcyjnej i pozostałego wyposażenia. W procesie absorpcji pod zwiększonym ciśnieniem 20 dochodzi także możliwość zastosowania absorbentów fizycznie absorbujących CO₂. Możliwe są też rozwiązania pośrednie, w przypadku, gdy sprężanie jest kilkustopniowe, gaz piecowy można pobierać pomiędzy sekcjami sprężania **(105)**. Do przestrzeni pomiędzy sprężarkami można również kierować 25 wychwycony CO₂.

Ciepło odpadowe z procesu produkcji sody metodą Solvaya można również wykorzystywać jako źródło ciepła do napędzania chłodziarek absorpcyjnych (sprężarka chemiczna) chłodzących strumienie w procesie odzysku CO₂. Obniżenie temperatur 30 procesowych strumieni w metodach absorpcji CO₂, takich jak

roztwór absorpcyjny i/lub strumienie pośrednie, wykorzystywane w układach chłodzenia kolumn, i/lub układów wymywania związków lotnych, i/lub kondensacji w CO₂ daje efekty korzystne. Są to: podwyższenie sprawności procesu absorpcji CO₂, obniżenie poziomu emisji par amoniaku powstającego wskutek degradacji absorbentu, obniżenie wilgoci zawartej w gazach odlotowych itp. Analizy literaturowa i modelowa wykazały również, że schłodzenie wyżej wymienionych strumieni nawet o kilka stopni skutkuje zmniejszeniem ilości absorbentu i przede wszystkim wody myjącej, obniża energochłonność procesu, a co za tym idzie koszty eksploatacji.

Ciepło odpadowe z procesu produkcji sody metodą Solvaya można również wykorzystywać do reclaimingu roztworów absorpcyjnych w metodach pozyskiwania CO₂. Odpowiednim źródłem ciepła całkowitego do procesu i/lub częściowego i/lub wstępnego ogrzania roztworu regenerowanego są:

- para wodna z kotłów/turbin o ciśnieniu powyżej 3 bar(abs);
- para wodna pochodząca z rozprężania kondensatów z kalcynatorów i suszarek sody lekkiej, sody ciężkiej i sody oczyszczonej;
- para wodna z rozprężania płynu podestylacyjnego;
- opary z suszarek sody kalcynowanej, sody ciężkiej i sody oczyszczonej;
- opary z procesu destylacji;
- płyn odpadowy z produkcji sody amoniakalnej oraz kondensaty procesowe z kalcynacji, destylacji;
- woda z chłodnic procesowych absorpcji NH₃, karbonizacji i kalcynacji;
- opary z aparatu wyparnego IV stopnia; i/lub

- kondensaty procesowe z instalacji stacji wyparnej.

Wychwycony CO₂ może być zawrócony do procesu produkcyjnego w dwóch miejscach:

- do kolektora ssącego sprężarek **(105)** pod ciśnieniem około 5 0,9 - 0,95 bar(abs). W tym przypadku gaz rozcieńczony podawany jest do kolumny absorpcyjnej CO₂ pod niższym ciśnieniem. Absorpcja CO₂ w kolumnie absorpcyjnej CO₂ **(201)** prowadzona jest jako niskociśnieniowa;
- do kolektora tłoczego gazu górnego sprężarek **(105)** pod 10 ciśnieniem 3,5 bar(abs) i/lub do kolektora gazu dolnego pod ciśnieniem 4,5 bar(abs). Te punkty wprowadzenia gazu determinują prowadzenie absorpcji CO₂ w kolumnach absorpcyjnych **(201)** pod zwiększonym ciśnieniem z jednoczesnym sprężaniem gazu podawanego do kolumny, albo prowadzenie 15 absorpcji CO₂ niskociśnieniowej ze sprężaniem strumienia gazu zateżonego **(207)**.

Specjalista doceni, że powyższe rozwiązania można stosować w dowolnych kombinacjach najlepiej odpowiadających potrzebom i warunkom konkretnego procesu produkcji sody 20 metodą Solvaya.

Zalety omawianego rozwiązania technicznego obejmują, między innymi, poprawę wykorzystania surowców, zmniejszenie obciążenia środowiska emisją ditlenku węgla, zmniejszenie wielkości strumieni procesowych, a zatem zmniejszenie 25 energii na sprężanie, przetłaczanie i ogrzewanie lub chłodzenie, możliwość wykorzystania strumieni procesowych o niższych stężeniach ditlenku węgla, możliwość wykorzystania kamienia wapiennego gorszej jakości, większą elastyczność pracy instalacji i możliwość przyjmowania strumieni 30 zawierających odpadowy ditlenek 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.

5 Część doświadczalna

Niniejszy 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.

10 O ile nie podano inaczej, to wszystkie zawartości procentowe są wyrażone w % obj., a ciśnienia w wartościach absolutnych, to jest mierzonych względem próżni, a nie atmosfery.

Przykład 1

15 Gaz piecowy słaby **(154)** o parametrach: zawartość CO₂ 25 - 32% obj., temperatura 20 - 50°C, ciśnienie 0,9 - 2 bar, przepływ 57000 - 57200 kg/h, pobierany jako jeden z produktów wypalania wapna, procesu prowadzonego w szybowych piecach wapiennych z nadmuchem, kierowany jest do kolumny wstępnego
20 oczyszczenia (nie pokazano na rysunku 3). W kolumnie tej następuje schłodzenie gazu i oczyszczenie z tlenków siarki do poziomu <3 ppm SO₂. Następnie oczyszczony gaz piecowy kierowany jest do kolumny absorpcyjnej CO₂ **(201)**, pracującej pod ciśnieniem 104 - 106 kPa(abs), gdzie kontaktuje się w
25 przeciwprądzie z roztworem zregenerowanym absorbentu **(252)**, w temperaturze 30 - 70°C, dzięki czemu zawartość CO₂ w gazie piecowym **(154)** spada do 3 - 5% obj. CO₂. Oczyszczony w kolumnie absorpcyjnej **(201)** gaz, przed jej opuszczeniem, przemywany jest częścią pobieranego z kolumny roztworu (nie
30 pokazano na rysunku) i świeżą wodą, co ma miejsce w górnej

części kolumny absorpcyjnej **(201)** - sekcji mycia wodnego **(202)**. Roztwór absorpcyjny CO₂ zawiera 30% wag. 2-amino-2-metylopropanolu, 10% wag. piperazyny oraz wodę jako absorbent.

5 Nasycony ditlenkiem węgla absorbent **(255)** (0,4 - 0,6 mol CO₂/mol aminy) opuszczający kolumnę absorpcji przepompowywany jest do kolumny desorpcyjnej **(205)**, pracującej pod ciśnieniem 125 - 140 kPa(abs). Po drodze roztwór nasycony **(255)** podgrzewany jest w wymienniku ciepła **(204)** (gdzie wymieniane
10 jest ciepło pomiędzy roztworem zregenerowanym **(252)**, a nasyconym **(255)**). Strumień **(259)** w wyparce kolumny desorpcyjnej **(206)** jest podgrzewany do 105 - 130°C z wykorzystaniem pary niskociśnieniowej, w wyniku czego następuje regeneracja absorbentu (0,2 - 0,4 mol CO₂/mol
15 aminy). Następnie roztwór (strumień **260**) kierowany jest do kolumny **(205)**, gdzie następuje uwolnienie CO₂. Średnia energia niezbędna do regeneracji absorbentu wynosi 3,2 - 3,7 MJ/kg CO₂. Uwolniony strumień CO₂, zawierający od 96 - 99% obj. CO₂ i 1 - 4% obj. wilgoci, jest schładzany w chłodnicy
20 końcowej **(207)**. Ochłodzenie gazu powoduje wykroplenie wody, która zbiera się w zbiorniku kondensatu (nie pokazano na rysunkach), z którego następnie przepompowywana jest do kolumny absorpcyjnej **(201)** i desorpcyjnej **(205)** CO₂ (strumień **257**) w dowolnym stosunku. Ditlenek węgla (strumień **258**) po
25 ochłodzeniu może zostać poddany dodatkowemu oczyszczeniu lub magazynowaniu, w zależności od dalszego zastosowania. Następnie strumień ditlenku węgla kierowany jest do strumienia gazu piecowego słabego **(154)** celem wzbogacenia w CO₂.

Zregenerowany gorący roztwór absorbentu z kolumny regeneracyjnej **(205)** przepompowywany jest w kierunku kolumny absorpcyjnej CO₂ **(201)**, gdzie po drodze wymienia ciepło w wymienniku **(204)** z roztworem nasyconym **(255)**, a następnie schładzany jest do temperatury 30 - 45°C za pomocą chłodnicy przeponowej **(203)**. Roztwór zregenerowany **(252)** wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej CO₂ **(201)** w stosunku cieczy do gazu (L/G) od 4 - 6 kg/kg.

Przykład 2

Ten sam proces odzysku CO₂ jak w przykładzie 1 i w tej samej konfiguracji procesowej prowadzony jest z wykorzystaniem aminy pierwszorzędowej i dla 80300 - 80500 kg/h gazu odlotowego/resztkowego **(156)** z instalacji karbonizacji sody surowej o zawartości CO₂ wynoszącej 8 - 14% objętościowych, temperaturze 20 - 35°C i ciśnieniu 100 - 107 kPa(abs). Proces absorpcji CO₂ przebiega w kolumnie absorpcyjnej **(201)**, w temperaturze 30 - 70°C i pod ciśnieniem 104 - 106 kPa(abs). Proces desorpcji przebiega w kolumnie desorpcyjnej **(205)**, w temperaturze 106 - 109°C i pod ciśnieniem 125 - 145 kPa(abs). Roztwór zregenerowany **(252)** wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej **(201)** w stosunku cieczy do gazu od 4 - 7 kg/kg. Zawartość ditlenku węgla w roztworze nasyconym **(255)** wynosi 0,4 - 0,5 mol CO₂/mol aminy, a w roztworze zregenerowanym **(252)** 0,3 - 0,4 mol CO₂/mol aminy. Układ pracuje ze sprawnością 85 - 96% wydzielenia CO₂, przy zapotrzebowaniu cieplnym wynoszącym 3,2 - 4,0 MJ/kg CO₂.

Przykład 3

Ten sam proces odzysku CO₂ jak w przykładach 1 i 2, prowadzony w tej samej konfiguracji procesowej, prowadzony jest z wykorzystaniem aminy pierwszorzędowej i dla 10700 -

10900 kg/h gazu odlotowego/resztkowego z instalacji karbonizacji sody oczyszczonej o stężeniu CO₂ wynoszącym 20 - 28% objętościowych, temperaturze 80 - 90°C i ciśnieniu 100 - 107 kPa(abs). Proces absorpcji CO₂ przebiega w kolumnie absorpcyjnej **(201)**, w temperaturze 30 - 70°C i pod ciśnieniem 104 - 106 kPa(abs). Proces desorpcji CO₂ przebiega w kolumnie desorpcyjnej **(205)**, w temperaturze 108 - 120°C i pod ciśnieniem 125 - 145 kPa(abs). Roztwór zregenerowany **(252)** wprowadzany jest do kolumny absorpcyjnej **(201)** w stosunku ciecchy do gazu od 3 - 6 kg/kg. Zawartość ditlenku węgla w roztworze nasyconym **(255)** wynosi 0,4 - 0,6 mol CO₂/mol aminy, a w roztworze zregenerowanym **(252)** 0,2 - 0,3 mol CO₂/mol aminy. Układ pracuje ze sprawnością 85 - 96% wydzielania CO₂, przy zapotrzebowaniu cieplnym wynoszącym 3,2 - 4,0 MJ/kg CO₂.

15

Spis oznaczeń na rysunkach

<i>Numer</i>	<i>Opis</i>
101	Płucznik gazów odlotowych
102	Absorber NH ₃
103	Chłodnica
104	Kolumna karbonizacyjna
105	Sprężarka gazu
150	Solanka oczyszczona
151	Gaz zawierający CO ₂
152	Solanka amoniakalna
153	Bikarbonat surowy
154	Gaz piecowy
155	Gaz poreakcyjny
156	Gaz odlotowy/resztkowy
201	Kolumna absorpcyjna CO ₂

<i>Numer</i>	<i>Opis</i>
202	Kolumna mycia wodnego
203	Chłodnica przeponowa
204	Krzyżowy wymiennik ciepła
205	Kolumna desorpcyjna CO ₂
206	Wyparka kolumny desorpcyjnej CO ₂
207	Chłodnica końcowa (skraplacz)
208	Reclaimer
251	Gaz zawierający CO ₂ o wysokim ciśnieniu
252	Roztwór absorbentu zregenerowany
253	Woda
254	Gaz oczyszczony
255	Roztwór absorbentu nasycony CO ₂
256	Strumień gazu o wysokiej zawartości CO ₂
257	Strumień gazu o wysokiej zawartości CO ₂
258	Strumień gazu o wysokiej zawartości CO ₂
301	Sprężarka gazu
302	Sprężarka gazu
303	Zbiornik magazynowy CO ₂
351	Gaz zawierający CO ₂ pod niskim ciśnieniu
401	Sprężarka gazu