

# 一种多级氨法脱碳的方法

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2022 年 5 月 20 日提交的中国专利申请号 CN202210553333.1 的权益和  
优先权，该申请通过引用整体并入本文。

5

技术领域

本发明属于环保技术领域，具体涉及一种提高工艺气体中提高 CO<sub>2</sub> 捕集效率的多  
级脱碳的方法。

背景技术

10 气候变暖是影响整个人类发展的问题，CO<sub>2</sub> 是气候变暖的主要贡献者，化工行业  
生产活动产生的工业气体含有大量的 CO<sub>2</sub>。为了大规模控制 CO<sub>2</sub> 的排放，应对气候变  
暖，必须着力于研发高效捕集 CO<sub>2</sub> 的技术。

以氨水作为吸收液的化学吸收法具有吸收能力强、腐蚀性小、再生能耗低、补充  
成本低、吸收剂不易被烟气中其它组分降级，可同时脱除多种酸性气体污染物等特点，  
15 得到国内外学者进行了大量的研究。

专利 CN102078743B 公开了一种改良的 CO<sub>2</sub> 无机吸收剂，包括碳化氨溶液和添  
加剂，所述的碳化氨溶液的总氨质量分数为 4%~12%，所述的添加剂为磷酸钠或磷酸  
钾，添加剂的摩尔浓度与碳化氨溶液的总氨摩尔浓度之比为 0.04~0.20，其余量为去离  
子水。该发明通过控制 CO<sub>2</sub> 无机吸收剂的组成，提高脱碳效率，减少氨逃逸。但使用  
20 添加剂会影响产品碳酸氢铵纯度。

CN102688676A 公开了一种电厂烟气氨法脱碳工艺，烟气经过脱硫、除尘冷却到  
45~55℃后，进入脱碳吸收塔，与脱碳吸收塔内的吸收液逆流接触，吸收液的总氨质  
量分数控制在 3%~5%，烟气中 CO<sub>2</sub> 被吸收，将吸收 CO<sub>2</sub> 后的吸收富液送入再生塔中，  
对富液加热解吸释放 CO<sub>2</sub>，解吸温度为 85~95℃，然后返回到脱碳吸收塔开始新一轮  
25 吸收。在吸收液中添加碳酸氢钠或碳酸氢钾，添加的碳酸氢钠或碳酸氢钾浓度为  
0.1~0.5mol/L。本发明是一种 CO<sub>2</sub> 的解吸率高，同时吸收液循环利用过程中 CO<sub>2</sub> 负载  
量保持不变，保证溶液对 CO<sub>2</sub> 的吸收能力的电厂烟气氨法脱碳工艺。

CN103007719A 公开了一种双循环烟气氨法脱碳装置，装置设有双段循环，并通  
过底部分离出固体产物，为解决现有的氨法吸收电厂排放的烟气中二氧化碳的装置存  
30 在吸收效率不高，装置易发生堵塞的问题。该装置仅通过设置双段循环解决固体堵塞

问题，未考虑氨法脱碳吸收与温度控制的关系。

专利申请 CN200880122376.2 公开了一种处理烟道气流的多级 CO<sub>2</sub> 去除系统和方  
法，使用吸收器容器，在 0-20°C 低温条件下使烟道气流与含有氨的离子溶液接触，同  
时第一吸收级的溶液比第三吸收级的溶液具有更高的温度和更低的氨碳比。通过控制  
5 较低温度，且第三级有更低的温度可以降低氨逃逸，但第三级具有更高的氨碳比会使  
氨逃逸增加。

因此，仍然需要显示高的吸收效率且能够有效控制氨逃逸的氨法脱碳工艺。

### 发明概述

10 为了克服现有氨法脱碳工艺所遇到的吸收效率低，氨逃逸严重的问题，本发明人  
进行了勤勉的研究。结果发现，通过设置 4 级或更多级吸收并且控制各吸收级的温度  
分布，任选地结合氨添加的控制，能够实现氨法脱碳工艺的高吸收效率和有效的氨逃  
逸控制，由此完成了本发明。

因此，本发明的一个目的是提供一种多级氨法脱碳的方法，该方法包括：

15 使用氨作为吸收剂在吸收器内吸收工艺气中的 CO<sub>2</sub>，该吸收器包括 4 级或以上吸  
收，其包括沿工艺气流流向依次设置的第一级吸收、第二级吸收、第三级吸收、第四  
级吸收和任选的更高级吸收；和

控制第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，控制第四  
级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

20 本发明的方法能够有效降低能耗，增加吸收效率，很好地控制氨逃逸。

本发明的另一个目的是提供一种用于实施本发明方法的装置，其包括：

沿工艺气流流向依次布置的第一级吸收容器、第二级吸收容器、第三级吸收容器、  
第四级吸收容器和任选的更高级吸收容器；

加氨装置，其被构建为向一级或多级吸收容器供给氨吸收剂；

25 以及温度控制手段，该温度控制手段被构建为控制第二和第三级吸收容器的工艺  
气温度不低于第一级吸收容器的工艺气温度，和控制第四级吸收容器和任选的更高级  
吸收容器的工艺气温度低于第一级吸收容器的工艺气温度。

### 附图简要说明

30 图 1 是按照本发明一些实施方案的氨法脱碳装置的示意图。

图 1 中的附图标记具有以下含有：1、工艺气；2、吸收器；3、吸收器第一级吸收；4、第一级循环泵；5、第一级填料；6、第一级集液器；7、第二级循环泵；8、吸收器第二级吸收；9、第二级填料；10、第二级集液器；11、第三级循环泵；12、吸收器第三级吸收；13、第三级填料；14、第三级集液器；15、第四级循环泵；16、吸收器第四级吸收；17、第四级填料；18、第四级集液器；19、第五级循环泵；20、吸收器第五级吸收；21、第五级填料；22、第五级集液器；23、第六级循环泵；24、第六级填料；25、吸收器第六级吸收；26、除雾器；27、氨；28、碳酸氢铵溶液/浆液；29、补水；30、脱碳后气体；31、第一级换热器；32、第二级换热器；33、第三级换热器；34、第四级换热器；35、第五级换热器；36、第六级换热器。

10

#### 优选实施方案的详细描述

在第一方面，本公开涉及一种多级氨法脱碳的方法，其包括：

使用氨作为吸收剂在吸收器中吸收工艺气中的  $\text{CO}_2$ ，该吸收器包括 4 级或以上吸收，其包括沿工艺气流流向依次设置的第一级吸收、第二级吸收、第三级吸收、第四级吸收和任选的更高级吸收；和

控制第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

如本领域技术人员理解的，本公开方法中可以使用水作为吸收介质。

在一些实施方案中，控制第二和第三级吸收的工艺气温度高于第一级吸收的工艺气温度至少  $1^\circ\text{C}$ ，优选至少  $2^\circ\text{C}$ ，更优选至少  $3^\circ\text{C}$ 。优选地，控制第二和第三级吸收的工艺气温度高于第一级吸收的工艺气温度不超过  $30^\circ\text{C}$ ，优选不超过  $25^\circ\text{C}$ ，更优选不超过  $20^\circ\text{C}$ 。

在一些实施方案中，控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度至少  $1^\circ\text{C}$ ，优选至少  $2^\circ\text{C}$ ，更优选至少  $3^\circ\text{C}$ 。优选地，控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度不超过  $25^\circ\text{C}$ ，优选不超过  $20^\circ\text{C}$ ，更优选不超过  $15^\circ\text{C}$ 。

在本发明的方法中，在吸收器中进行多级加氨，最后一级脱碳吸收循环液加氨量低于前一级或不加氨。在吸收循环液中氨的加入将形成氨基甲酸盐或碳酸盐。因此，最后一级脱碳吸收循环液加氨量低于前一级或不加氨的氨添加方式将有利于减少氨基甲酸盐或碳酸盐的形成，同时也有利于控制氨逃逸。

在一些实施方案中，最后一级脱碳吸收循环液中的加氨量占整个工艺中总加氨量的 20 重量%或更少，优选 10 重量%或更少，更优选 5 重量%或更少，甚至更优选 0 重量%。

在一些实施方案中，控制第二和第三级吸收的工艺气具有相同的温度。

- 5 在一些实施方案中，控制第二级吸收的工艺气的温度低于第三级吸收的工艺气的温度，例如低至少 1°C，或者低 2°C，或者低 3°C。

- 在一些实施方案中，控制第一级吸收的工艺气温度为 10°C-30°C，控制第二和第三级吸收的工艺气温度为 15°C-35°C；控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度为 5°C-25°C，前提是第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，且第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。
- 10

在一些实施方案中，本公开的方法包括控制第一级吸收的工艺气温度和/或加氨量以促进在第一级吸收中碳酸氢铵的生成。

- 在一些实施方案中，在吸收器中进行多级加氨，第一级脱碳吸收循环液加氨量低于第二级脱碳吸收循环液加氨量或不加氨。优选地，第一级脱碳吸收循环液的加氨量为第二级脱碳吸收循环液的加氨量的 70 重量%或更少，例如 50 重量%或更少，例如 30 重量%或更少，例如 10 重量%或更少。采用这种氨添加方式有利于增加碳酸氢铵的生产量。
- 15

- 在一些实施方案中，本公开的方法还包括在第一级吸收收集碳酸氢铵溶液或浆液，并由其生产固体碳酸氢铵。
- 20

在一些实施方案中，所述吸收器的多级吸收系统可以组合成一个塔中或多个塔中，级与级之间设有允许气体通过的设备/部件。

在一些实施方案中，每级吸收至少设置 1 层循环液分布器。

- 在一些实施方案中，每级吸收至少设置 1 层气液接触部件，气液接触部件优选填料。
- 25

在一些实施方案中，本公开的方法还包括通过换热器降低循环液温度，并且通过循环液喷淋降低工艺气温度。

在本公开的方法中，沿工艺气流流向使用的多级吸收液中，从后一级向前一级补充，最后一级补水。

- 30 在第二方面，本公开提供了一种可用于实施本公开方法的装置，其包括：

依次设置的第一级吸收容器、第二级吸收容器、第三级吸收容器、第四级吸收容器和任选的更高级吸收容器；

加氨装置，其被构建为向一级或多级吸收容器供给氨吸收剂；

以及温度控制手段，该温度控制手段被构建为控制第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，和控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

在一些实施方案中，本公开的装置中加氨装置被构建为向多级吸收容器供给氨吸收剂，并且最后一级脱碳吸收循环液加氨量低于前一级或不加氨。

在一些实施方案中，本公开的装置中加氨装置被构建为向多级吸收容器供给氨吸收剂，并且第一级脱碳吸收循环液加氨量低于后一级或不加氨。

在一些实施方案中，本公开的装置中温度控制手段被构建为控制第二和第三级吸收的工艺气具有相同的温度。

在一些实施方案中，本公开的装置中温度控制手段被构建为控制第二级吸收的工艺气温度低于第三级吸收的工艺气温度。

在一些实施方案中，本公开的装置中温度控制手段被构建为控制第一级吸收的工艺气温度为 10°C-30°C，控制第二和第三级吸收的工艺气温度为 15°C-35°C；控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度为 5°C-25°C，前提是第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，且第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

在一些实施方案中，本公开的装置还包括碳酸氢铵后处理单元，该单元被构建为从第一级吸收接收碳酸氢铵溶液或浆液，并由其生产固体碳酸氢铵。

在一些实施方案中，本公开的装置中所述多级吸收容器被组合成一个塔中或多个塔中，并且级与级之间设有允许气体通过的设备/部件。

在一些实施方案中，本公开的装置中每级吸收至少设置 1 层循环液分布器。

在一些实施方案中，本公开的装置中每级吸收至少设置 1 层气液接触部件，例如填料。

在一些实施方案中，本公开的装置中，沿工艺气流流向使用的多级吸收液中，从后一级向前一级补充，最后一级补水。

下面结合附图描述本发明装置/方法的一个示例性实施方案。含二氧化碳的工艺气 1 进入吸收器 2，先进行第一级吸收 3。通过第一级循环泵 4 将液体打到第一级上

部，流过第一级填料 5 与工艺气接触后回到第一级底部。通过换热器 31 对第一级循环液降温，循环液与工艺气接触降低工艺气温度。氨 27 通过管道加入到第一级吸收液中，通过气液接触吸收工艺气体中的二氧化碳。经过第一级吸收和降温的工艺气通过集液器 6 进入第二级吸收，工艺流程同第一级，第二级吸收液溢流至第一级吸收。

5 经过第二级吸收和降温的工艺气通过集液器 10 进入第三级吸收，工艺流程同第一级，第三级吸收液溢流至第二级吸收。经过处理的工艺气然后依次经过类似的第三级吸收、第四级吸收、第五级吸收和第六级吸收。

碳酸氢氨溶液/浆液通过泵从第一级吸收底部排出，用于生产碳酸氢铵固体（未显示）。

10 系统补水 29 自第六级吸收补充，第六级吸收上部设有除雾器，经除雾后的工艺气从塔顶排出。

实施例 1

采用附图所示的装置进行氨法脱碳。

15 在所述方法中，第一级吸收液中添加的氨为总加氨量的 2 重量%，第二级吸收液中添加的氨为总加氨量的 8 重量%，第三级吸收液中添加的氨为总加氨量的 40 重量%，第四级吸收液中添加的氨为总加氨量的 40 重量%，和第五级吸收液中添加的氨为总加氨量的 10 重量%。第六级吸收液中不添加氨。

各吸收级的温度控制如下：

- 20 第一级：25℃  
第二级：30℃  
第三级：33℃  
第四级：22℃  
第五级：22℃  
25 第六级：22℃

脱碳采用 99.6%的液氨作为吸收剂，脱碳前工艺气参数见下表：

| 序号 | 项目                                    | 数值    |
|----|---------------------------------------|-------|
| 1  | 气量，Nm <sup>3</sup> /h                 | 80000 |
| 2  | 温度，℃                                  | 30    |
| 3  | SO <sub>2</sub> 含量，mg/Nm <sup>3</sup> | 5     |

|   |                         |    |
|---|-------------------------|----|
| 4 | CO <sub>2</sub> 含量, v%  | 13 |
| 5 | NH <sub>3</sub> 含量, ppm | 3  |

经脱碳塔处理后主要参数见下表:

| 序号 | 项目                            | 数值    |
|----|-------------------------------|-------|
| 1  | 脱碳塔出口气量, Nm <sup>3</sup> /h   | 73896 |
| 2  | 脱碳塔出口 CO <sub>2</sub> 含量, v%  | 5.75  |
| 3  | 脱碳塔出口 NH <sub>3</sub> 含量, ppm | 1000  |
| 4  | 脱碳效率, %                       | 60    |
| 5  | 副产碳酸氢铵量, t/h                  | 22.5  |
| 6  | 99.6%的液氨消耗量, t/h              | 4.86  |

对比例 1

相对于实施例 1, 仅加氨不同, 第一~六级脱碳吸收区均加氨, 6 级加氨量相当。

- 5        由于第一级脱碳吸收区加氨量达到 16.7%, 导致溶液中难以生成碳酸氢铵, 也得不到碳酸氢铵结晶。第六级脱碳吸收区加氨量达到 16.7%, 会导致脱碳氨逃逸量大增, 经脱碳处理后工艺气体氨逃逸达到 5000ppm。相应的, 后续的除氨设备负荷增加。

经脱碳处理后气体主要参数见下表:

| 序号 | 项目                                             | 数值    |
|----|------------------------------------------------|-------|
| 1  | 脱碳吸收塔出口气量, Nm <sup>3</sup> /h                  | 77339 |
| 2  | 脱碳吸收塔出口 CO <sub>2</sub> 含量, v%                 | 8.11  |
| 3  | 脱碳吸收塔出口 NH <sub>3</sub> 含量, ppm                | 5000  |
| 4  | 脱碳吸收塔出口 SO <sub>2</sub> 含量, mg/Nm <sup>3</sup> | 5     |
| 5  | 脱碳效率, %                                        | 40    |
| 6  | 副产碳酸氢铵量, t/h                                   | 15.0  |
| 7  | 99.6%的液氨消耗量, t/h                               | 3.39  |

10        对比例 2

相对于实施例 1, 仅温度控制不同, 第一级脱碳吸收区 25℃, 二~六级脱碳吸收区温度相同均设置为 22℃。

由于第二、三级脱碳吸收区温度控制较低，与冷源的温差减小，所以换热器 32、换热器 33 所需换热面积相比于实施例 1 增大，增加设备投资成本。而且，当环境温度为 22℃时，实施例 1 中第二、三级脱碳吸收区换热器 32 和换热器 33 的冷源可以采用低温环境空气通过空冷器冷却，以节省运行费用，对比例 2 由于环境温度与目标温度相同，均设置为 22℃，所以无法实现用空冷器冷却，只能用能耗较高的冷冻水进行冷却。

## 权 利 要 求

1. 一种多级氨法脱碳的方法，该方法包括使用氨作为吸收剂，在吸收器内吸收工艺气中的  $\text{CO}_2$ ，该吸收器包括 4 级或以上吸收，其中，

沿工艺气流流向依次设有第一级吸收、第二级吸收、第三级吸收、第四级吸收、和任选的更高级吸收，

控制第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

2. 权利要求 1 所述的方法，其具有以下特征中至少之一：

- 在吸收器中进行多级加氨，最后一级脱碳吸收循环液加氨量低于前一级或不加氨；和

- 在吸收器中进行多级加氨，第一级脱碳吸收循环液加氨量低于后一级或不加氨。

3. 权利要求 1 所述的方法，其具有以下特征中至少之一：

- 控制第二和第三级吸收的工艺气具有相同的温度，或者控制第三级工艺气具有高于第二级工艺气的温度；

- 控制第一级吸收的工艺气温度为  $10^{\circ}\text{C}$ - $30^{\circ}\text{C}$ ，控制第二和第三级吸收的工艺气温度为  $15^{\circ}\text{C}$ - $35^{\circ}\text{C}$ ；控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度为  $5^{\circ}\text{C}$ - $25^{\circ}\text{C}$ ，前提是第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，且第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

4. 权利要求 1 所述的方法，其具有以下特征中至少之一：

- 控制第一级吸收的工艺气温度和加氨量以促进在第一级吸收中碳酸氢铵的生成；

- 在第一级吸收中收集碳酸氢铵溶液或浆液，并将其用于生产固体碳酸氢铵。

5. 权利要求 1 所述的方法，其具有以下特征中至少之一：

- 所述吸收器可以组合成一个塔中或多个塔中，级与级之间设有允许气体通过的设备/部件；

- 每级吸收至少设置 1 层循环液分布器；

- 每级吸收至少设置 1 层气液接触部件，气液接触部件优选是填料；

- 通过换热器降低循环液温度，并且通过循环液喷淋降低工艺气温度；

- 沿工艺气流流向依次使用的多级吸收液中，从后一级向前一级补充，最后一级补水。

6. 用于实施权利要求 1-5 中任一项的方法的装置，其包括：

第一级吸收容器、第二级吸收容器、第三级吸收容器、第四级吸收容器、和任选的更高级吸收容器；

加氨装置，其被构建为向一级或多级吸收容器供给氨吸收剂；

以及温度控制手段，该温度控制手段被构建为控制第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，和控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

7. 权利要求 6 所述的装置，其具有以下特征至少之一：

- 所述加氨装置被构建为向多级吸收供给氨吸收剂，并且最后一级脱碳吸收循环液加氨量低于前一级或不加氨；

- 所述加氨装置被构建为向多级吸收供给氨吸收剂，并且第一级脱碳吸收循环液加氨量低于后一级或不加氨；

- 所述温度控制手段被构建为控制第二和第三级吸收的工艺气具有相同的温度，或者所述温度控制手段被构建为控制第二级吸收的工艺气温度低于第三级吸收的工艺气温度；

- 所述温度控制手段被构建为控制第一级吸收的工艺气温度为 10°C-30°C，控制第二和第三级吸收的工艺气温度为 15°C-35°C；控制第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度为 5°C-25°C，前提是第二和第三级吸收的工艺气温度不低于第一级吸收的工艺气温度，且第四级吸收和任选的更高级吸收的工艺气温度低于第一级吸收的工艺气温度。

8. 权利要求 6 所述的装置，其中所述装置还包括碳酸氢铵后处理单元，该单元被构建为从第一级吸收接收碳酸氢铵溶液或浆液，并由其生产固体碳酸氢铵。

9. 权利要求 6 所述的装置，其具有以下特征至少之一：

- 所述多级吸收被组合成一个塔中或多个塔中，并且级与级之间设有允许气体通过的设备/部件；

- 每级吸收至少设置 1 层循环液分布器；

- 每级吸收至少设置 1 层气液接触部件，优选填料；

- 所述装置被构建为沿工艺气流流向使用的多级吸收液中，从后一级向前一级补

充，最后一级补水。