

低能耗工艺

放散高炉煤气的碳减排利用途径研究

管英富, 杨云, 张剑锋, 郜豫川

(四川天一科技股份有限公司国家变压吸附技术研究推广中心, 四川成都 610225)

摘要: 针对高炉煤气中氮气与 CO、CO₂ 分离困难, 开发出回收其中 CO 和 CO₂ 的变压吸附新技术。CO 和 CO₂ 与变压吸附从焦炉煤气中提取的 H₂ 配合, 可获得满足要求的甲醇合成气, 并同时保证钢铁生产的物质平衡和能量平衡。新工艺为物理分离、混合过程, 不包含转化等反应步骤, 过程简单, 是一种高炉煤气碳减排利用的有效方法。

关键词: 高炉煤气; 碳减排; 变压吸附; 利用

中图分类号: TQ028

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)S1-0231-03

Ways of carbon emission reduction of blast oven gas

GUAN Yingfu, YANG Yun, ZHANG Jianfeng, GAO Yu-chuan

(National Center of PSA Research and Popularization, Sichuan Tianyi Science and Technology Co., Ltd., Chengdu 610225, China)

Abstract: Aiming at the difficulty of separating CO and CO₂ mixture from N₂ in the blast furnace gas, the pressure swing adsorption (PSA) technology is developed to recovery CO and CO₂. The mixture of CO and CO₂ combined with H₂ from coke oven gas by PSA meets the demand of methanol synthesis gas, meanwhile, the mass and energy balance are ensured for iron and steel production. The process is physical separation and mixture, contains no chemical reaction such as shift conversion, so it is a simple, effective method for blast furnace gas carbon emission reduction and utilization.

Key words: blast furnace gas; carbon emission reduction; pressure swing adsorption; utilization

我国在 2007 年高炉煤气放散量达到 614 亿 m³, 其中含 CO 约 164 亿 m³、CO₂ 约 80 亿 m³, 折合标准煤近千万吨^[1-2]。随着钢铁产量的增长, 高炉煤气放散量还在增加。如何有效利用这些热值低、杂质含量高、产量巨大、净化困难、环境污染严重的高炉煤气, 是国内外都需要解决的难题, 其中氮气和 CO 的分离是高炉煤气减排利用的关键技术之一。

放散高炉煤气可用于化工产品生产, 使其再资源化^[3]。回收利用其 CO 和 CO₂ 等有效成分、减少碳排放, 必须考虑其各种元素的组成和状态, 使 C、O 等元素最优配置, 达到最大减排。钢铁企业是耗能大户, 所以还必须保证一定高热值的燃料气返回钢铁生产, 满足物料和能量的平衡^[4]。

甲醇是重要的有机化工原料, 我国大部分甲醇来自煤气化工艺^[5], 生产流程复杂, 成本较高。国家发改委近期发布了禁止以天然气为原料生产甲醇的规定^[6], 煤炭价格也不断上涨, 所以从工业排放气中寻找优质、低价的甲醇合成原料, 既符合节能减排政策, 又具有良好的经济效益。

为了有效回收利用高炉煤气, 提出了变压吸附

法回收焦炉煤气中的 H₂。高炉煤气中的 CO 和 CO₂ 生产甲醇合成气的新工艺。由于焦炉煤气变压吸附提氢是已成熟的工业化技术, 而原有的从高炉煤气中分别提取 CO 和 CO₂ 的变压吸附工艺需要多段吸附、多套装置, 所以流程长, 投资大^[7]。本文研究的关键是从高炉气中同时回收 CO 和 CO₂ 的新技术, 重点在开发专用吸附剂和与之相适应的变压吸附工艺。根据甲醇合成气的组分要求, CO+CO₂ 的回收率等指标, 研究出 2 种回收 CO 和 CO₂ 的变压吸附方法。

1 试验部分

1.1 试验方法

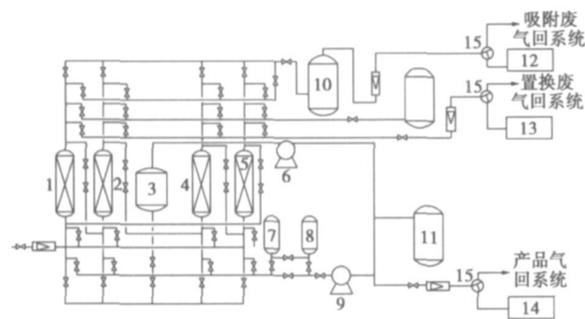
从表 1 所示的典型高炉煤气可见, 高炉煤气中 N₂ 含量高, 是 CO 含量的 1.66 倍, N₂ 与 CO 分离难度较大。H₂ 含量较低, 不能满足甲醇合成的要求^[8], 用高炉煤气中的 CO 变换制氢成本较高, 所以需要其他途径补充 H₂。焦炉煤气变压吸附提氢是已成熟的工业化技术, 可用于补充 H₂。

表 1 高炉煤气的干基组成

组分	H ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO
体积分数/%	2.98	53.72	0.54	10.86	31.90

1.2 试验设备

高炉煤气中回收 CO 和 CO₂ 采用如图 1 所示的变压吸附装置。每个吸附塔的操作过程通过管线和按时序表设定的阀门开关次序完成。



1—吸附塔 A; 2—吸附塔 B; 3—转换气缓冲罐; 4—吸附塔 C;
5—吸附塔 D; 6—CO 压缩机; 7—逆放罐; 8—抽空罐; 9—真空泵;
10—缓冲罐; 11—中间罐; 12, 13, 14—流量计; 15—电磁三通阀

图 1 CO 四床变压吸附模型

1.3 分析方法

气体分析用 2 台上海天美科学仪器有限公司生产,含 TCD 和 FID 检测器的 GC7900 气相色谱仪。一台装不锈钢柱 $\varnothing 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$ 分子筛柱和切换阀以分析 H₂、N₂、CO、CH₄, 另一台装不锈钢柱 $\varnothing 3 \text{ mm} \times 2 \text{ m}$ 硅胶柱以分析 CO₂。

2 结果与讨论

2.1 工艺一

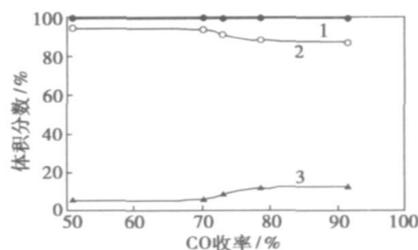
采用如图 1 所示的变压吸附装置、吸附剂 A 和与之配套的工艺技术, 获得 $\varphi(\text{N}_2) < 0.4\%$ (体积分数的) CO+ CO₂ 气体, 其 CO 收率与组分含量的关系见图 2。该工艺中 CO 和 CO₂ 的回收过程由吸附

(A)、均压降(ED)、置换(RP)、逆放(D)、抽空解吸(V)、均压升(ER)、最终升压(FR)等 6 个步骤组成, 按表 2 所示的时序进行操作。

表 2 工艺一采用的时序表

分周期	1	2	3	4
1 塔	A	ED RP	D V	ER FR
2 塔	ER FR	A	ED RP	D V
3 塔	D V	ER FR	A	ED RP
4 塔	ED RP	D V	ER FR	A

由图 2 所示的结果可见, 在 CO 收率为 91.5% 时, 各组分含量分别为 $\varphi(\text{H}_2) < 0.02\%$, $\varphi(\text{N}_2) < 0.4\%$, $\varphi(\text{CH}_4) < 0.06\%$, $\varphi(\text{CO}) > 87\%$, $\varphi(\text{CO}_2) < 12.5\%$, 适用于甲醇合成气配制。经计算, CO₂ 收率可达 44%, 根据实际生产需要, $\varphi(\text{CO}) / \varphi(\text{CO}_2)$ 的比值可在 7.0~ 17.2 之间调整。



1—CO+ CO₂; 2—CO; 3—CO₂

图 2 CO 收率和组分含量的关系

2.2 工艺二

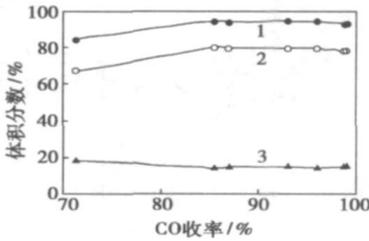
采用如图 1 所示的变压吸附装置、采用吸附剂 B 和与之配套的工艺技术, 获得 $\varphi(\text{N}_2) < 6.0\%$ 的 CO+ CO₂ 气体, 其 CO 收率与组分含量的关系见图 3。该工艺中 CO 和 CO₂ 的回收过程由吸附(A)、均压降(ED)、逆放(D)、抽空解吸(V)、均压升(ER)、最终升压(FR)等 5 个步骤组成, 按表 3 所示的时序进行操作。

(上接第 230 页)

[4] Halliwell B. Ascorbic acid: Hype, hoax, or healer[J]. Am Clin Nutr, 1997, 65: 1891.
[5] 李健, 万宇, 储怀付. 新型稳定性 Vc 源 L-抗坏血酸-2-三聚磷酸酯(AsTP)[J]. 粮食与饲料工业, 1997, 2: 29- 32.
[6] 杜亚威, 杨文玲, 刘红梅. 维生素 C 磷酸酯钠的合成进展[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14: 4- 7.
[7] Andreas B, Hans G. Preparation of salts of ascorby L-2-phosphoric esters: US, 6121464[P]. 2000- 09- 19.
[8] 杜亚威, 杨文玲, 刘红梅. 维生素 C 磷酸酯衍生物的制备及其在

化妆品中的应用[J]. 香精香料化妆品, 2007, 1: 26- 29.

[9] 金迎春, 赵敏, 王锦堂. 六偏磷酸钠与 Vc 合成 Vc 多聚磷酸酯[J]. 化工时刊, 2003, 17(8): 38- 39.
[10] Paul A S, Liao M L. Ascorbate-2-polyphosphate esters and method of makingsame: US, 4647672[P]. 263- 264.
[11] 国家饲料质量监督检验中心, 北京桑普生物化学技术有限公司. GB/T 19422-2003, 饲料添加剂 L-抗坏血酸-2-磷酸酯[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
[12] 中国食品添加剂生产应用工业协会. 食品添加剂手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 193. ■



1—CO+ CO₂; 2—CO; 3—CO₂

图3 CO收率和组分含量的关系

表3 工艺二使用的时序表

分周期	1	2	3	4		
1塔	A	ED	D	V	ER	FR
2塔	ER	FR	A	ED	D	V
3塔	V	ER	FR	A	ED	D
4塔	ED	D	V	ER	FR	A

由图3所示的结果可见, CO收率可达99%, 各组分含量分别为 $\varphi(\text{H}_2) < 0.22\%$, $\varphi(\text{N}_2) < 5.0\%$, $\varphi(\text{CH}_4) < 0.38\%$, $\varphi(\text{CO}) < 79.5\%$, $\varphi(\text{CO}_2) < 15\%$, 可用于甲醇合成气配置。经计算, CO₂收率可达85%, 同时根据实际需要, $\varphi(\text{CO}) / \varphi(\text{CO}_2)$ 比值可以在3.6~5.0调整。

2种吸附剂都可用于回收高炉煤气中的CO和CO₂, 与煤造气、天然气转化比较, 节省了原材料消耗的成本, 可获得较好的经济效益。比较2种吸附剂可见, 吸附剂A需要多一个置换步骤, 获得的产品气体中甲烷、氮气等惰性气体含量较低, CO和CO₂含量更高, 但是CO和CO₂回收率更低, 操作更复杂、运行费用更高, 还需要更多的程控阀门、动力设备、吸附剂和更大体积的吸附塔。对回收高炉气中的CO、CO₂配置甲醇合成气而言, 应用吸附剂B的经济性更好。

2.3 配气途径

为了使H₂、CO和CO₂的含量满足甲醇合成要求, 需要在回收的CO和CO₂气体中配入一定量的H₂。而钢铁企业内焦炉煤气是理想的氢源, 可利用变压吸附等技术获得。研究提出的甲醇合成气生产流程图见图4。其中, PSA I脱水和少量二氧化碳与PSA提氢都是已经工业化的成熟技术。

前述的工艺一和工艺二指图4中PSA II回收CO和CO₂部分。经过计算, 产能10万t/a甲醇需焦炉气 $3.56 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 高炉气 $2.4 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 虽然焦炉

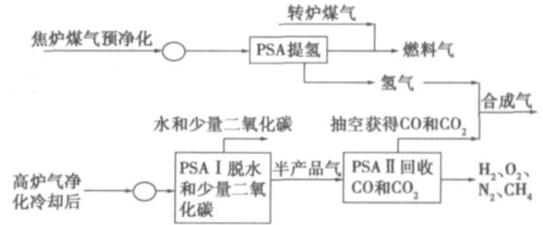


图4 钢铁企业“三气”利用流程简图

气耗量比焦炉气转化法生产甲醇更大, 但同时副产热值为 $24.9 \text{ MJ}/\text{m}^3$ 富甲烷燃料气 $2.4 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$, 该热值比焦炉煤气还高40%左右。

从天然气、煤和钢铁生产富余煤气生产甲醇的技术经济指标对比看, 利用钢铁生产富余煤气生产甲醇的平均能耗、原材料成本和生产成本都最低, 生产成本约为1000元/t^[9], 只是甲醇的单产投资仅比天然气转化工艺高16%, 可见其利润率较高, 抗风险能力很强。

3 结语

放散高炉煤气减排利用的关键在于变压吸附法从高炉气中同时回收CO和CO₂。与变压吸附提氢配合, 可获得合格的甲醇合成气。本技术路线是物理分离过程, 没有化学反应发生, 工艺稳定, 同时回收了高炉气中的CO和CO₂, 不需要另外补充CO₂, 流程简便, 解决了高炉煤气可用成分回收难度大的问题, 可有效地利用CO和CO₂、减少碳排放。

参考文献

- [1] 慧典市场研究报告. 钢铁产能现状与钢材品种需求趋势分析[R/OL]. [2008-10-31]. <http://www.hdcnr.com>.
- [2] 2008年中国高炉煤气发电项目投资决策咨询报告[R/OL]. 2008(5): 45. <http://www.reportway.com/news/coal/xjXiedA.html>.
- [3] 王立新, 李新, 许志宏, 等. 钢铁厂煤气合理利用的探讨[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 192-195.
- [4] 张建良, 王妤. 钢铁企业煤气系统的优化利用模型[J]. 包头钢铁学院学报, 2002, 21(3): 280-282.
- [5] 廖汉湘. 现代煤炭转化与煤化工新工艺实用全书[M]. 合肥: 安徽文化音像出版社, 2004: 146.
- [6] 国家发展改革委员会. 天然气利用政策[2007]2155号[B]: 5.
- [7] 刘晓勤, 马正飞, 姚虎卿. 变压吸附法回收高炉气中CO的研究[J]. 化学工程, 2003, 31(6): 54-59.
- [8] 谢光全. 高炉气制甲醇的技术经济分析[J]. 天然气化工, 1995, 20(6): 29-31.
- [9] 王涛. “三气”综合利用制甲醇项目经济性分析[D]. 南京: 南京工业大学, 2006. ■