

钢铁工业 CO₂ 的排放现状及主要的捕集方法

嵇艳¹ 陆建刚¹ 张慧¹

摘要

简要讨论了目前 CO₂ 等温室气体的危害、钢铁工业 CO₂ 的排放现状及来源,并针对我国钢铁行业的发展状况,分析了温室气体 CO₂ 的捕集方法。

关键词

温室效应;钢铁工业;CO₂ 捕集

中图分类号 TQ028.2;X511

文献标志码 A

0 引言

Introduction

世界经济的强劲增长,科技突飞猛进的发展导致巨额的能源消耗.同时,无节制地向大气排放 CO₂ 等温室气体使得全球气温变暖^[1].地球变暖会使两极冰山熔化,导致海平面上升,出现局部地域沉没、海岸线后移、海水入侵等现象,同时也会引起气候变化,改变降水规律,使不同地区的降水变化差异增大,造成一些区域气候干燥,旱灾频繁,加快草原和农田沙化、碱化和退化进程^[2].

统计资料表明,CO₂ 的排放量主要来自于工农业生产、交通运输和居民生活等方面,其比例因国家不同而异.钢铁生产中排放的 CO₂ 在工业中占有较高的比例(将近 10%).我国是世界上钢铁生产的大国,近年来钢铁工业的 CO₂ 排放量逐年增加,降低钢铁工业 CO₂ 排放量已成为我国钢铁工业亟待解决的问题。

目前,对于大量分散型的 CO₂ 排放源难于实现碳的收集,因此主要是针对化石燃料电厂、钢铁厂、水泥厂、炼油厂、合成氨厂等 CO₂ 的集中排放源^[3]进行碳捕集,包括燃烧前捕集、燃烧后捕集以及富氧燃烧捕集.钢铁厂最主要的是对其尾气进行捕集,即燃烧后捕集,大多应用物理化学吸收法、吸附法、膜法等碳捕集技术实现 CO₂ 的捕集并回收利用,减缓 CO₂ 对全球变暖造成的负担。

1 钢铁工业 CO₂ 的排放现状

Current situation of CO₂ emission from iron and steel industry

我国 CO₂ 排放主要由工业生产产生,大约 50% 的 CO₂ 排放量来自于工业生产.全球的 CO₂ 排放量从 1940 年的 50 亿 t 增加到现在的近 220 亿 t,所排 CO₂ 的质量分数从 315×10^{-6} 增加到 350×10^{-6} ^[3].钢铁行业是工业生产中的第 3 大 CO₂ 排放源,仅次于化工和建筑行业.我国的钢铁工业是资源密集型产业,其中煤炭消耗占钢铁生产过程总能耗的 72.19%^[4].2004 年中国钢产量达到 2.72 亿 t,已连续 9 a 位居世界第 1 位,是排名 2—4 位的日本、美国和俄罗斯钢产量的总和^[5].表 1^[3]为 20 世纪 90 年代以来我国钢铁工业碳排放量的情况.可以发现,随着我国钢铁产量的逐年提高,碳排放总量呈逐年上升趋势^[6],这是我国以煤为主的能源结构决定的。

收稿日期 2009-07-02

资助项目 南京信息工程大学科研基金(2008-0315)

作者简介

嵇艳,女,硕士生. jyjs2006.163@163.com

陆建刚(通讯作者),男,教授,主要研究膜分离技术及其应用. jglu@nuist.edu.cn

¹ 南京信息工程大学 环境科学与工程学院,南京,210044

表1 我国钢铁工业碳排放量

Table 1 Carbon emission from iron & steel industry of China

亿 t

年份	钢产量	碳排放量
1990	0.630 357	1.005 884
1992	0.760 103	1.119 903
1994	0.871 837	1.272 151
1996	0.959 801	1.327 714
1998	1.096 320	1.543 150
2004	2.720 000	3.395 149
2006	4.320 000	5.356 000

2 钢铁工业 CO₂ 的来源

The sources of CO₂ in iron and steel industry

目前钢铁厂产生的温室气体主要来自于煤的燃烧,最终的温室气体以 CO₂ 居多.我国钢铁工业能耗高,CO₂ 排放高,主要有两个先天不足:1) 钢产量中以转炉钢为主,比例大于 80%;2) 能源结构以煤炭为主^[7].钢铁生产的主要工序有焦化、烧结、炼铁、转炉、电炉及轧钢^[3],其排放的废气大体可分为 3 类^[5]:第 1 类是工艺生产过程中化学反应排放的废气,如烧结、炼焦、石灰焙烧、钢铁冶炼和钢材酸洗过程产生的废气;第 2 类是燃料在炉、窑中燃烧产生的废气;第 3 类是原燃料运输、装卸和加工等过程产生的粉尘.温室气体主要产生于第 1、2 类废气中(表 2).在各道工序中,转炉工序石灰石煅烧直接 CO₂ 排放量较大,主要是碳酸盐分解产生的 CO₂ 量大的缘故.在铁前工序中,焦化工序的直接 CO₂ 排放量较大,其次是高炉炼铁工序,铁后工序的直接 CO₂ 排放量普遍小于铁前工序^[3].因此,可以针对这些特点在不同工序采用不同的方法回收 CO₂.

表2 钢铁工业的温室气体种类及来源

Table 2 Greenhouse gases and sources in iron & steel industry

工艺阶段	温室气体	产生来源
烧结/球团生产	CO ₂ 、CO、SO ₂ 、NO _x	燃料在矿粉烧结过程中的燃烧
炼焦生产	CO ₂ 、CO、SO ₂ 、NO _x 、CH ₄ 、H ₂ S	煤的干馏过程及加热燃烧
高炉炼铁	CH ₄ 、H ₂ S、CO ₂ 、CO、SO ₂ 、NO _x	铁水冶炼过程
转炉/电炉炼钢	CO ₂ 、CO、NO _x	铁水脱碳/冶炼过程
热/冷轧	CO ₂ 、SO ₂ 、NO _x	加热和热处理过程中燃料燃烧
石灰焙烧	CO ₂ 、NO _x	石灰石焙烧
自备电厂	CO ₂ 、SO ₂ 、NO _x	燃料燃烧

3 CO₂ 的捕集回收方法

Methods of CO₂ trapping and recycling

减排 CO₂ 的重要技术是将各种工艺中排出的 CO₂ 加以分离、回收,以利于 CO₂ 的封存和应用.要使钢铁生产过程中的 CO₂ 排放实现回收和利用,最关键的技术难点是 CO₂ 的分离、提纯、存储和运输.目前易于大规模实施的 CO₂ 捕集分离方法有液相吸收法、膜吸收法、吸附分离法以及低温蒸馏法等,这些方法的制程简单,对环境冲击较小,且具有较高的经济价值^[8].

3.1 液相吸收法

3.1.1 物理吸收法

物理吸收法的实现仅需要在加压下用有机溶剂对酸性气体进行吸收来分离脱除酸气成分,并不发生化学反应,溶剂的再生只要通过降压就可以实现,因此所需再生能量比化学吸收法少得多^[9].该法的关键是确定优良的吸收剂.所选的吸收剂必须对 CO₂ 的溶解度大、选择性好、沸点高、无腐蚀、无毒性且性能稳定^[10].典型的物理吸收法有加压水洗法、Flour 法、NHD 法(Seloxol 法)、Purisol 法、Rectisol 法(低温甲醇)等.物理吸收法的分离效果并不理想,回收率较低,其优点是能耗低,溶剂可用闪蒸再生,一般可在常温下操作^[2].

3.1.2 化学吸收法

化学吸收法是使原料气和化学溶剂在吸收塔内发生化学反应,CO₂ 被吸收至溶剂中成为富液,富液进入脱析塔加热分解出 CO₂,从而达到分离回收 CO₂ 的目的.所用化学溶剂一般是 K₂CO₃ 水溶液或乙醇胺类的水溶液^[11].目前应用于烟道气中 CO₂ 的回收方法主要是 MEA 法,MEA 法具有吸收速度快、吸收能力强、设备尺寸小等特点,但是,该法也存在很多问题,如只适合低浓度 CO₂ 气体,蒸汽消耗量大,溶液腐蚀性强,MEA 易与烟道气中氧气发生不可逆反应.回收烟道气中的 CO₂ 时,MEA 易被烟道气中的 O₂ 氧化生成氨基乙酸、乙醛酸和草酸等副产物,针对这些缺点,已有学者提出在 MEA 水溶液中添加了活性胺、抗氧化剂和防腐剂形成混合溶液作为吸收剂^[12],并正在走向工业化,如果成功应用将会带来很大的经济效益.

尽管化学吸收法在燃煤工厂烟气脱 CO₂ 等领域都有应用,但仍存在能耗过高的问题^[13].对此,一些学者从新吸收剂开发、吸收装置改进、能量综合利用

等方面开展了研究^[14]. 经济性将是决定这些方法得到应用的重要依据,采用廉价、资源丰富的吸收剂捕集 CO₂ 将大幅度降低工艺成本^[15]. 科学家们已开发出适应不同条件,能耗低且吸收效率高的新型吸收剂,如钙基吸收剂法、金属氧化物吸收法、氨水吸收剂法和离子液体吸收剂法等^[16-19].

钙基吸收剂法是在高温情况下吸收 CO₂ 常用的方法,其原理是利用石灰石等含钙基矿物在高温下进行循环煅烧/碳酸化反应(CCR)吸收 CO₂. 钙基吸收剂法具有较大的吸收容量,可得到纯度很高的 CO₂,能够直接在较高温度下实现 CO₂ 的分离,而且钙基吸收剂储量丰富、分布广泛、价格低廉,可降低操作成本,但钙基吸收剂的热稳定性欠佳及碳酸化转化率偏低是目前研究中有待解决的问题.

金属氧化物法去除 CO₂ 的原理是利用碱性的金属氧化物吸收酸性的 CO₂ 气体生成碳酸盐,在高温下此反应逆向进行,因此又使得金属氧化物得以再生. 锂基吸收剂是当前研究较多的金属氧化物吸收剂,已有学者对 Li₂ZrO₃、Li₄SiO₄、LiOH 3 种锂基吸收剂进行了研究^[17-19]. 金属氧化物吸收剂具有再生性能及稳定性好单位质量较小,便于携带,单位体积吸收剂吸收容量较大的优点,还能脱除气体中的水分,便于气体运输,缺点是其反应时间较长、使用过程中易产生粉尘并且吸收剂成本较高.

相关研究结果表明^[21],氨水溶液吸收剂脱除烟气中 CO₂ 技术是可行的,而且还发现了其许多优点,如使用氨水脱除 CO₂ 时,脱除效率可高达 95% ~ 99%,甚至 100%;氨水成本低,且有高的 CO₂ 脱除效率和 CO₂ 负荷能力,再生能耗低;理论上能对烟气中的 CO₂、SO_x、NO_x 进行联合脱除,减少了前期的脱硫、脱硝装置,降低了投资;单位 CO₂ 脱除成本大大低于常规的胺法等. 因此可以预言,采用氨水作为吸收剂将会有助于化学吸收法在烟气 CO₂ 脱除领域的推广应用,但是还要进一步找到解决氨水的高挥发性问题的对策.

离子液体^[14]是由带正电的离子和带负电的离子构成,它在 -100 ~ 200 °C 均呈液体状态. 与典型的有机溶剂不一样,离子液体由于蒸汽压非常低,在化学反应过程中不会产生对大气造成污染的有害气体,且使用方便;同时,离子液体可以反复多次使用. 因此,基于离子液体的环境友好性、低腐蚀、易于产物分离、反复循环使用性高等特点,离子液体在 CO₂ 回收利用方面也受到了研究者的重视. 将离子液体

和固载到膜基上再对 CO₂ 吸收捕集的方法也是目前研究得较多的一项课题. 很多研究者推测说,经过良好设计的离子液体在未来的 CO₂ 脱除研究中将会有较大的应用前景.

综上所述,可以看到化学吸收法是一项应用很广的技术,针对钢铁厂生产的特点可以在转炉工序中利用钙基吸收剂对该过程中大量产生的 CO₂ 进行捕集吸收,也可以在其他像高炉、烧结过程中应用锂基吸收剂和氨水吸收剂,不过考虑到经济效益,一般不采取锂基吸收剂法. 可在钢铁厂尾气排放口采用离子液体吸收剂和胺化合物吸收剂等对 CO₂ 进行捕集吸收. 有些化学吸收剂法并未彻底实现工业应用,但是这些新型吸收剂的开发必将为 CO₂ 脱除研究带来巨大的应用前景. 液相吸收法各有优缺点,在选择时应根据生产原料、加工方法、CO₂ 用途、吸收速度、吸收容量、吸收剂成本、适用的工况条件、操作难易程度、腐蚀性、吸收解吸循环稳定性以及热耗、能耗等因素综合考虑^[2].

3.2 膜吸收法

所谓膜吸收法^[21],即在薄膜一侧有化学吸收液存在,气体和吸收液不直接接触,二者分别在膜两侧流动,膜本身对气体没有选择性,只起到隔离气体和吸收液的作用,膜壁上的孔径足够大,可以使得气体分子自由扩散至吸收液侧,通过吸收液的选择性吸收达到分离气体某一组分的目的. 该方法结合了膜分离法和化学吸收法的优点,解决了化学吸收法起泡、携带等问题,也克服了膜分离法用于烟道气脱除 CO₂ 压差不够的缺点,是一种很有前途的气体分离法. 该技术主要采用中空纤维膜进行气体吸收,由于中空纤维膜膜可以产生很大的比表面积,可以有效地提高气液接触面积.

膜分离法结构紧凑,操作简单,对环境影响小,但使用温度不超过 150 °C 不太适合烟道气中 CO₂ 的分离回收. 对于烟道气,正在开发的有无机膜技术,如 Pd 膜. 膜吸收法由于在传质性能、操作、能耗等方面具有优点,使得该技术具有很好的应用前景^[22]. 根据膜吸收法的特点可以考虑在钢铁生产流程末端增建溶剂吸收-膜分离耦合装置,以达到低能耗高效率的 CO₂ 回收分离.

3.3 吸附分离法^[23]

吸附法可分为变压吸附法(PSA)和变温吸附法(TSA)及变温变压吸附法(PTSA). 以色列 Solmees 公司成功研究出一种已获专利的多孔性固体吸附剂

从化石燃料烟道气中吸附 CO_2 的化学温度吸附法 (CTSA)^[24], 该法主要是利用不同气体在不同压力或者不同温度下于一定吸附剂中溶解度的不同而进行分离吸收, 适用于 CO_2 质量分数小于 50% 的气体, 通常工业上较多采用 PSA 法. PSA 法工艺简单, 设备投资小, 能耗较低, 适应能力强, 无设备腐蚀问题, 已在国内普遍应用, 但该法的吸附容量有限, 需要大量吸附剂, 吸附解吸频繁, 要求设备自动化程度高. 目前正在研究开发应用 PSA 法回收烟道气中 CO_2 的新技术.

3.4 低温蒸馏法

CO_2 临界温度为 30.98 $^{\circ}\text{C}$, 临界压力为 7.375 MPa, 所以易液化. 低温蒸馏法对于高浓度 CO_2 的回收较为经济^[25], 可获得液态 CO_2 . 液态 CO_2 便于运输和储存、回收率高、纯度高. 在低温蒸馏过程中, 低沸点物质蒸发后再经过浓缩得到纯化. 低温蒸馏法在 CO_2 高纯气的液化和纯化方面有着广泛的商业应用, 尤其是当气体组分之间沸点相差较大时, 此法生产成本更低. 对于大型工厂, 蒸馏法可以生产相对较纯的气体, 且成本较低, 因而具有可观的经济效益. 该法的缺点是设备庞大、能耗较高, 比较适用于油田开采现场^[22]. 考虑到经济性原则, 一般钢铁行业不采用此法.

4 结论

Conclusions

CO_2 排放对全球气候变化影响巨大, 不仅是气候和环境领域的问题, 还是一个涉及到人类社会的生产、生活及生存空间等社会发展领域的问题. 随着我国经济的快速发展, 我国的 CO_2 排放问题更加不容忽视. 我国是一个钢铁大国, 钢铁企业排放的 CO_2 占总排放量的 10%, 因此通过合适的技术方法减少钢铁厂 CO_2 的排放具有极其重要的意义.

参考文献

References

[1] 马树庆, 郭东燕. 温室气体、温室效应及其对人类活动的影响[J]. 环境科学, 1990, 41(4): 89
MA Shuqing, GUO Dongyan. Greenhouse gases, greenhouse effect and the impact on human activities[J]. Environmental Science, 1990, 41(4): 89

[2] 邝生鲁. 全球变暖与二氧化碳减排[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 2-6
KUANG Shenglu. Global warming and carbon dioxide mitigation[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(8): 2-6

[3] 张敬. 中国钢铁行业 CO_2 排放影响因素及减排途径研究[D].

大连: 大连理工大学化工与环境生命学部, 2008
ZHANG Jing. Analysis on influencing factors of CO_2 and mitigative measures in iron and steel industry[D]. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology, Dalian: Dalian University of Technology, 2008

[4] 冉锐, 翁端. 中国钢铁生产过程中的 CO_2 排放现状及减排措施[J]. 科技导报, 2006, 24(10): 52-56
RAN Rui, WENG Duan. Current situation of CO_2 emission in iron and steel producing and its controlling methods[J]. Science & Technology Review, 2006, 24(10): 52-56

[5] 杨晓东, 张玲. 钢铁工业温室气体排放与减排[J]. 钢铁, 2003, 38(7): 65-69
YANG Xiaodong, ZHANG Ling. Greenhouse gas emission from iron and steel industry and its reduction[J]. Iron and Steel, 2003, 38(7): 65-69

[6] 国际能源署. 世界能源展望[M]. 北京: 中国石化出版社, 2002
International Energy Agency. World energy outlook[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2002

[7] 沙高原, 刘颖昊, 殷瑞钰, 等. 钢铁工业节能与 CO_2 排放的现状与对策分析[J]. 冶金能源, 2008(1): 3-5
SHA Gaoyuan, LIU Yinghao, YIN Ruiyu, et al. The current status and the countermeasures of energy saving and CO_2 reduction in steel industry[J]. Energy for Metallurgical Industry, 2008(1): 3-5

[8] 郑楚光. 温室效应及其控制对策[M]. 北京: 中国电力出版社, 2001
ZHENG Chuguang. The greenhouse effect and its controlling measures[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2001

[9] Gielen D. CO_2 removal in the iron and steel industry[J]. Energy Conversation and Management, 2003, 44(7): 1027-1037

[10] 夏明珠, 严莲荷, 雷武, 等. 二氧化碳的分离回收技术与综合利用[J]. 现代化工, 1999, 19(5): 46-48
XIA Mingzhu, YAN Lianhe, LEI Wu, et al. Separation and recovery of carbon dioxide and its comprehensive utilization[J]. Modern Chemical Industry, 1999, 19(5): 46-48

[11] Idem R, Wilson M, Tontiwachwuthikul P, et al. Pilot plant studies of the CO_2 capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of Regina CO_2 capture technology development plant and the boundary dam CO_2 capture demonstration plant[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45(8): 2414-2420

[12] 肖九高. 烟道气中二氧化碳回收技术的研究[J]. 现代化工, 2004, 24(5): 47
XIAO Jiugao. Recovery of carbon dioxide from flue gas[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(5): 47

[13] 毛松柏. MA 法脱碳新技术[J]. 气体净化, 2004, 4(1): 10-12
MAO Songbo. MA new technology to remove carbon[J]. Gas Purification, 2004, 4(1): 10-12

[14] 晏水平, 方梦祥, 张卫风, 等. 烟道气中 CO_2 化学吸收法脱除技术分析与发展[J]. 化工进展, 2006, 25(9): 1018-1024
YAN Shuiping, FANG Mengxiang, ZHANG Weifeng, et al. Technique analyses and research progress of CO_2 separation from flue gas by chemical absorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(9): 1018-1024

[15] Abanades J C, Rubin E S, Anthony E J. Sorbent cost and performance in CO_2 capture systems[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2004, 43(13): 3462-3466

[16] 黄绍兰, 童华, 王京刚, 等. CO_2 捕集回收技术[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(12): 77-82
HUANG Shaolan, TONG Hua, WANG Jinggang, et al. Review of CO_2 trapping and recycling method[J]. Environmental Pollution and Control, 2008, 30(12): 77-82

[17] 吕国强, 王华, 马文会, 等. Li_4SiO_4 吸收 CO_2 的实验研究[J]. 工业加热, 2007, 36(5): 4-8

- LÜ Guoqiang, WANG Hua, MA Wenhui, et al. The study on absorbing CO₂ with reproducible Li₄SiO₄ material [J]. *Industry Heating*, 2007, 36(5):4-8
- [18] 余青霓, 赵成坚, 魏巍. 金属氧化物净化 CO₂ 吸收剂研究[J]. *航天医学与医学工程*, 2007, 20(6):433-435
YU Qingni, ZHAO Chengjian, WEI Wei. A study of metal oxide CO₂ absorbents [J]. *Space Medicine & Medical Engineering*, 2007, 20(6):433-435
- [19] 毛欣. 高强度高吸收性能 CO₂ 吸收剂 LiOH [J]. *煤矿安全*, 2007, 38(6):52-55
MAO Xin. High intensity and high performance CO₂ absorbent LiOH[J]. *Safety in Coal Mines*, 2007, 38(6):52-55
- [20] Yeh A C, Bai H. Comparison of ammonia and monoethanolamine solvents to reduce CO₂ greenhouse gas emission[J]. *Sci Total Environ*, 1999, 228:121-133
- [21] Li J L, Chen B H. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors [J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 41(2):109-122
- [22] 孙承贵. 中空纤维致密膜基吸收脱除 CO₂ 研究[D]. 北京:中国科学院, 2005
SUN Chengui. Study on non-porous hollow fiber contactors for CO₂ removal. [D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2005
- [23] 周艳欣. 吸附精馏法回收二氧化碳工艺[D]. 天津:天津大学化工学院, 2004
ZHOU YanXin. Reclaiming technology of carbon dioxide by adsorption distillation method[D]. Tianjin: School of Chemical Engineering and Tianjin University, 2004
- [24] Parkinson G. Solid adsorbent scrubs CO₂ from flue gas[J]. *Chemical Engineering*, 2000, 107(2):21
- [25] 王金莲. 吸收 CO₂ 的新型化学吸收剂和工艺研究[D]. 杭州:浙江大学工学部, 2007
WANG Jinlian. Study of novel chemical absorbents and technologies to absorb CO₂ [D]. Hangzhou: Faculty of Engineering, Zhejiang University, 2007

CO₂ emissions and main capture measures in iron and steel industry

JI Yan¹ LU Jiangang¹ ZHANG Hui¹

1 School of Environmental Science & Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044

Abstract Iron and steel industry is one of the major industries which produce CO₂. Currently, CO₂ emission of the Chinese iron and steel industry accounts for 10% of the whole countries' CO₂ emission, and 35%—40% of big cities' CO₂ emission. The traditional production process of iron and steel consumed too much energy. This paper briefly discusses the bad effects of the greenhouse gas and the source of CO₂ in iron and steel industry. The ways to capture CO₂ in iron and steel industry of China are analyzed.

Key words greenhouse effect; iron and steel industry; CO₂ capture