



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105755201 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201610172064.9

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(22)申请日 2009.05.12

代理人 鲁雯雯 金龙河

(30)优先权数据

- 2008-129040 2008.05.16 JP
- 2008-227845 2008.09.05 JP
- 2009-045413 2009.02.27 JP
- 2009-052394 2009.03.05 JP
- 2009-084494 2009.03.31 JP

(51)Int.Cl.

- G21C 5/38(2006.01)
- G21C 5/40(2006.01)
- F27B 3/22(2006.01)
- F27D 17/00(2006.01)
- F27D 21/00(2006.01)

(62)分案原申请数据

200980117666.2 2009.05.12

(71)申请人 杰富意钢铁株式会社
地址 日本,东京

(72)发明人 高木克彦 齐间等 茂木康弘
三好康夫

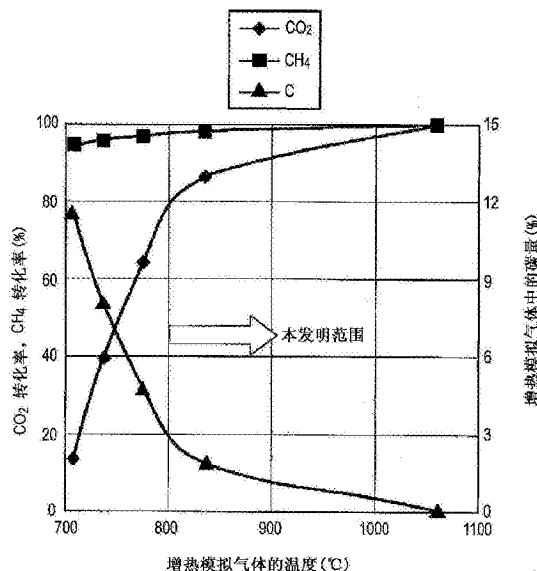
权利要求书2页 说明书19页 附图10页

(54)发明名称

冶金炉产生的废气的改性方法和冷却方法
以及它们的装置

(57)摘要

本发明涉及一种改性方法及其装置,所述改性方法为,在通过向从冶金炉排出的高温废气中添加还原剂而进行该气体的改性时,在该废气中的氧气浓度为1容积%以下时开始添加所述还原剂,并在废气温度为800℃以上时结束所述改性反应。从双层管结构的还原剂吹入喷嘴吹入所述还原剂。本发明还涉及一种冶金炉产生的废气的冷却方法及其装置,所述冷却方法为,向所述高温废气中添加还原剂,使该还原剂与该废气中的二氧化碳之间发生吸热反应,通过该吸热反应使该废气自身冷却。



1. 一种冶金炉产生的废气的改性装置,用于通过向从冶金炉排出的高温废气中添加还原剂来进行由该废气中含有的二氧化碳与还原剂的改性反应引起的该废气的改性,其中,在冶金炉的废气导管上设置有同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴,所述还原剂吹入喷嘴由稀释氮气吹入用外管和插入该外管内的还原剂吹入用内管构成。

2. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述冶金炉为转炉。

3. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述废气导管由下部烟罩、上部烟罩和辐射部构成。

4. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述还原剂吹入喷嘴沿所述废气导管的辐射部下部的圆周方向至少设置一个。

5. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述还原剂吹入喷嘴从由内管形成的中心通路喷出还原剂,从该内管和外管之间形成的环状通路喷出稀释氮气。

6. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述外管是在所述废气导管上安装的用于紧急停止的稀释氮气吹入管。

7. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述从外管的环状通路喷出的稀释氮气是用于紧急停止的稀释氮气。

8. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述还原剂含有选自由天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚组成的组中的至少一种化石资源类化合物。

9. 如权利要求1所述的冶金炉产生的废气的改性装置,其中,所述还原剂含有选自由生物乙醇、生物柴油、生物乙醇与生物柴油的混合物组成的组中的至少一种非化石资源类化合物。

10. 一种冶金炉产生的废气的冷却方法,向含有一氧化碳和二氧化碳的高温的冶金炉产生的废气中添加还原剂,使该还原剂与该废气中的二氧化碳之间发生吸热反应,通过该吸热反应使该废气自身冷却。

11. 如权利要求10所述的冶金炉产生的废气的冷却方法,其中,所述还原剂的吹入在到集尘器入口侧之间的烟道内进行,在该烟道内引发所述吸热反应,并且在反应后气体温度为800℃以上时结束该反应。

12. 如权利要求11所述的冶金炉产生的废气的冷却方法,其中,所述烟道为从转炉的上部烟罩到一次集尘器入口侧的辐射部。

13. 如权利要求10所述的冶金炉产生的废气的冷却方法,其中,所述废气是含有从转炉排出的转炉炉尘的转炉废气。

14. 如权利要求13所述的冶金炉产生的废气的冷却方法,其中,以转炉炉尘中的氧化铁微粉为催化剂引发所述吸热反应。

15. 如权利要求10所述的冶金炉产生的废气的冷却方法,其中,所述还原剂为选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚的组中的至少一种。

16. 一种冶金炉产生的废气的冷却装置,其在冶金炉的烟道部分的一处至多处配置还原剂吹入喷嘴,所述还原剂吹入喷嘴用于引发与含有二氧化碳和一氧化碳的高温废气中的二氧化碳的吸热反应。

17. 如权利要求16所述的冶金炉产生的废气的冷却装置,其中,所述烟道部分是从转炉的顶吹枪部或转炉的废气回收设备中的下部烟罩到一次集尘器入口侧。

18. 如权利要求16所述的冶金炉产生的废气的冷却装置,其中,所述废气是含有从转炉排出的转炉炉尘的转炉废气。

19. 如权利要求16所述的冶金炉产生的废气的冷却装置,其中,所述废气中的二氧化碳与还原剂的反应是以转炉炉尘中的氧化铁微粉为催化剂的吸热反应。

20. 如权利要求16所述的冶金炉产生的废气的冷却装置,其中,所述还原剂为选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚中的一种以上。

冶金炉产生的废气的改性方法和冷却方法以及它们的装置

[0001] 本申请是申请日为2009年5月12日、申请号为200980117666.2(国际申请号为PCT/JP2009/059111)、发明名称为“冶金炉产生的废气的改性方法和冷却方法以及它们的装置”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及由冶金炉产生的废气的改性方法和冷却方法以及它们的装置。特别涉及由转炉或熔融还原炉之类的冶金炉产生的含有二氧化碳的废气的改性方法和冷却方法以及它们的装置。

背景技术

[0003] 近年来,为了保护地球环境并防止地球温室化,减少二氧化碳排出已成为重大课题。特别是在炼铁厂,减少二氧化碳排出已成为涉及企业存续的最重要问题。一直以来,虽然为此提出了各种提案,但是一直未实现真正的减少二氧化碳的技术。

[0004] 一般而言,在炼铁厂,由转炉或熔融还原炉等产生含有大量二氧化碳的高温废气。由于这些废气除二氧化碳之外还含有一氧化碳、氢气等,因此,也作为驱动炼铁厂内各种设备的能源利用。另外,从利用这种高温废气的显热的观点来看,通常通过将其供给锅炉使其产生低压蒸汽来进行废热回收。但是,炼铁厂中的低压蒸汽的利用价值低,反而期望能够化学地利用高温废气。

[0005] 另外,已知甲烷等各种烃或甲醇、二甲醚等含氧化合物与二氧化碳或水蒸气反应而被改性为一氧化碳和氢气。作为利用该反应的废热回收技术,在日本特开2000-212615号公报中公开有如下的实现“增热”的方法:向由转炉等精炼设备产生的含有二氧化碳和/或水蒸气的高温废气中,供给含有烃的气体和/或液体而引发改性反应,使该废气中的一氧化碳和氢气增加,由此,增大废气的潜热。

[0006] 在该日本特开2000-212615号公报中公开的方法中,向转炉废气中吹入天然气而进行下式(1)的改性反应时,使视为该反应结束的位置的温度降低至约375℃。但是,根据发明人的研究可知,若改性反应的结束温度低于800℃,则碳的生成变得显著,存在导致在废气回收设备内堆积碳和炉尘的问题。并且,若改性反应的结束温度降低,则导致改性反应效率下降,二氧化碳的转化率降低。

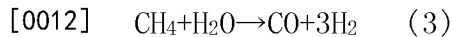
[0007] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)

[0008] 另外,在日本特开平5-117668号公报中公开有如下的方法:向从转炉排出的气体的温度达到600℃以上的位置供给煤,并使废气与煤对置接触,由此,进行下式(2)的改性反应而生成一氧化碳,实现废气的增热。

[0009] $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ (2)

[0010] 该日本特开平5-117668号公报中公开的方法,虽然在使用廉价的煤来进行改性反应这一方面优良,但是煤中含有的不可燃成分(SiO_2 、 Al_2O_3 等)会堆积于烟道内,或落到转炉内,具有导致炉渣量增大的问题。

[0011] 另外,在日本特开平2-11715号公报中公开有如下的方法及其装置:向由转炉产生的废气的温度达到1300℃以上的位置添加甲烷以及水蒸气,进行下式(3)的水性气体反应,从而实现废气中的一氧化碳和氢气的增量。



[0013] 该日本特开平2-11715号公报中公开的方法,在通过添加水蒸气引起的反应中只生成CO和H₂,不引起涉及二氧化碳的改性反应,因此,具有对于减少CO₂没有任何贡献的问题。

[0014] 如上所述,利用由转炉或熔融还原炉等冶金炉产生的含有二氧化碳的废气的显热而使废气的潜热部分增大(以反应生成物的燃烧热的形式来蓄积式(1)的吸热部分)的所谓的实现增热的现有技术,会导致碳的堆积或二氧化碳反应效率的降低,或导致SiO₂、Al₂O₃等不可燃成分的堆积,或者二氧化碳不参与反应,因此,存在的问题对于废气的增热以及减少二氧化碳排出没有效果。

[0015] 另外,作为冷却由转炉或熔融还原炉等冶金炉产生的高温废气的方法,一直以来,代表性的是机械方法,其使用配置在废气回收设备的烟道(导管)上的水冷却套(水冷却管)进行废气的冷却,然后使用热交换器进行废热的回收(参见日本特公昭57-10930号公报、日本特开昭62-74018号公报)。

[0016] 但是,在上述现有技术的情况下,由于必须将烟道、例如若为转炉则为辐射部(导管),设计为水冷却套结构,因此,存在必须构筑结构复杂且大规模的冷却用设备、并且必须同时设置废热锅炉这样的问题。而且,作为对象的废气(被冷却气体)是800℃以上的高温的冶金炉产生的废气,若用上述冷却设备将其冷却,则必须使用耐该高温的原材料。

[0017] 另外,也考虑了利用水喷雾法的冷却方法,但是必须设置用于喷雾以及水与气体的接触的大型冷却装置,并且由于冷却后的气体中含有水蒸气,因此不利于将处理后的气体作为可燃气体利用的情况。

发明内容

[0018] 本发明的目的在于,提供一种高温废气的改性方法和用于其的装置,所述方法通过不堆积碳和不可燃成分等地引发高效的二氧化碳改性反应,能够实现废气的增热,并且能够减少二氧化碳的排出。

[0019] 为了达到上述目的,本发明提供一种冶金炉产生的废气的改性方法,在向从冶金炉排出的高温的含有二氧化碳的废气中添加还原剂、使二氧化碳与还原剂反应而进行该废气的改性时,在该废气中的氧气浓度为1容积%以下时,进行所述还原剂的添加,并在废气温度为800℃以上时结束所述改性反应。

[0020] 所述还原剂选自化石资源类化合物和非化石资源类化合物。在为化石资源类化合物的情况下,优选为选自由天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚组成的组中的至少一种。在为非化石资源类化合物的情况下,优选为选自由生物乙醇、生物柴油、生物乙醇与生物柴油的混合物组成的组中的至少一种。

[0021] 所述从冶金炉排出的高温废气优选具有800~1800℃的温度。更优选为1000~1800℃。

[0022] 所述从冶金炉排出的高温废气优选具有3~30容量%的CO₂浓度。

- [0023] 所述还原剂的添加,优选在该废气中的氧气浓度为0.5容积%以下时进行。
- [0024] 所述改性反应优选在废气温度为800℃~1100℃时结束。更优选为850℃~1050℃。
- [0025] 优选在800℃以上的废气温度下进行0.01~50秒的所述改性反应。更优选在800℃以上的废气温度下进行0.1~20秒的所述改性反应。
- [0026] 优选所述冶金炉为转炉,并且,在延长反应时间的情况下,从转炉的顶吹枪的侧管添加所述还原剂。优选所述冶金炉为转炉,并且,在缩短反应时间的情况下,在转炉的废气回收设备中的从裙罩部到一次集尘器之间添加所述还原剂。
- [0027] 另外,本发明提供一种改性气体的制造方法,在向从冶金炉排出的高温的含有二氧化碳的废气中添加还原剂、使二氧化碳与还原剂反应而制造改性气体时,在该废气中的氧气浓度为1容积%以下时,进行所述还原剂的添加,并在废气温度为800℃以上时结束所述改性反应。
- [0028] 所述还原剂优选为选自由天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚组成的组中的至少一种化石资源类化合物。
- [0029] 所述还原剂优选为选自由生物乙醇、生物柴油、生物乙醇与生物柴油的混合物组成的组中的至少一种非化石资源类化合物。
- [0030] 另外,本发明提供一种冶金炉产生的废气的改性装置,其向从冶金炉排出的高温的含有二氧化碳的废气中添加还原剂,使二氧化碳与还原剂反应,从而进行该废气的改性,其具有:浓度测量装置,其在废气回收设备中测量废气中的氧气浓度;流路切换装置,其根据该浓度测量装置的输出进行废气管道的流路切换;温度测量装置,其测量因改性反应而增热后的废气的温度;流量控制装置,其根据来自该温度测量装置的输出和来自浓度测量装置的输出工作,控制还原剂的添加量;和还原剂吹入装置。
- [0031] 所述浓度测量装置优选为以下所述。
- [0032] (A)在废气回收设备中的一次集尘器的上游侧配置的气体分析仪。
- [0033] (B)在废气回收设备中的二次集尘器的下游侧配置的气体分析仪。
- [0034] (C)分析仪(A)和分析仪(B)两者。
- [0035] 所述流路切换装置优选是气体流路切换阀,其根据浓度测量装置的氧气浓度的输出工作,对通向火焰或储气柜的流路进行选择。
- [0036] 所述温度测量装置优选是在废气回收设备中的一次集尘器的入口侧配置的温度计。
- [0037] 所述还原剂的流量控制装置优选根据浓度测量装置和温度测量装置中的至少一个的输出工作。
- [0038] 所述还原剂吹入装置优选设置在转炉的顶吹枪部、或者转炉的废气回收设备中的从裙罩到辐射部的一次集尘器的上游侧之间的至少一处以上。
- [0039] 另外,本发明提供一种冶金炉产生的废气的改性装置,用于通过向从冶金炉排出的高温废气中添加还原剂来进行由该废气中含有的二氧化碳与还原剂的改性反应引起的该废气的改性,其中,在冶金炉的废气导管上设置有同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴,所述还原剂吹入喷嘴由稀释氮气吹入用外管和插入该外管内的还原剂吹入用内管构成。
- [0040] 所述冶金炉优选为转炉。

- [0041] 所述废气导管优选由下部烟罩、上部烟罩和辐射部构成。
- [0042] 所述还原剂吹入喷嘴优选沿所述废气导管的辐射部下部的圆周方向至少设置一个以上。
- [0043] 所述还原剂吹入喷嘴优选从由内管形成的中心通路喷出还原剂,从该内管和外管之间形成的环状通路喷出稀释氮气。
- [0044] 所述外管可以是在所述废气导管上安装的用于紧急停止的稀释氮气吹入管。所述从外管的环状通路喷出的稀释氮气可以是用于紧急停止的稀释氮气。
- [0045] 所述还原剂优选包含选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚组成的组中的至少一种化石资源类化合物。
- [0046] 所述还原剂优选包含选自生物乙醇、生物柴油、生物乙醇与生物柴油的混合物组成的组中的至少一种非化石资源类化合物。
- [0047] 本发明的另一个目的在于提供一种冷却方法及用于其的冷却装置,所述方法不构建大型冷却设备,利用冶金炉废气的显热并利用化学反应将800℃以上的高温废气简易地进行冷却。
- [0048] 为了达到上述目的,本发明提供一种冶金炉产生的废气的冷却方法,向含有一氧化碳和二氧化碳的高温的冶金炉产生的废气中添加还原剂,使该还原剂与该废气中的二氧化碳之间发生吸热反应,通过该吸热反应使该废气自身冷却。
- [0049] 所述还原剂的吹入优选在到集尘器入口侧之间的烟道内进行,在该烟道内引发所述吸热反应,并且在反应后气体温度为800℃以上时结束该反应。所述烟道优选为从转炉的上部烟罩到一次集尘器入口侧的辐射部。
- [0050] 所述废气优选是含有从转炉排出的转炉炉尘的转炉废气。以转炉炉尘中的氧化铁微粉为催化剂进行所述吸热反应。
- [0051] 所述还原剂优选为选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚的组中的至少一种。
- [0052] 另外,本发明提供一种冶金炉产生的废气的冷却装置,其在冶金炉的烟道部分的一处至多处配置还原剂吹入喷嘴,所述还原剂吹入喷嘴用于引发与含有二氧化碳和一氧化碳的高温废气中的二氧化碳的吸热反应。
- [0053] 所述烟道部分优选是从转炉的顶吹枪部或转炉的废气回收设备中的下部烟罩到一次集尘器入口侧。
- [0054] 所述废气优选是含有从转炉排出的转炉炉尘的转炉废气。以转炉炉尘中的氧化铁微粉为催化剂进行所述吸热反应。
- [0055] 所述废气中的二氧化碳与还原剂的反应优选为以转炉炉尘中的氧化铁微粉为催化剂的吸热反应。
- [0056] 所述还原剂优选为选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚中的一种以上。

附图说明

- [0057] 图1是实施方式1的转炉废气的改性装置的概略图。
- [0058] 图2是表示实施方式1的增热模拟气体的出口温度与CO₂、CH₄转化率以及C量的关系

的图。

[0059] 图3是表示实施方式1的增热模拟气体中的氧气浓度与CO₂、CH₄转化率以及低位发热量的关系的图。

[0060] 图4是实施方式1的转炉废气的改性装置的概略图。

[0061] 图5是实施方式2的转炉废气的改性装置的概略图。

[0062] 图6是实施方式2的还原剂吹入喷嘴的截面图。

[0063] 图7是实施方式3的转炉废气冷却装置的概略图。

[0064] 图8是实施方式3的具有还原剂吹入设备的转炉废气冷却装置的示意图。

[0065] 图9是实施方式3的具有还原剂吹入设备的转炉废气冷却装置的另一个示意图。

[0066] 图10是表示实施方式3的转炉炉尘的反应温度与速率常数的关系的图。

具体实施方式

[0067] 实施方式1

[0068] 实施方式1为一种高温废气的改性方法,其不向烟道堆积碳或不可燃成分等,二氧化碳改性反应完全进行,从而达到高效的废气增热和减少二氧化碳的排出量。具体而言,向从冶金炉排出的800℃以上的,优选为1000℃以上的高温废气中添加还原剂。对于上述“冶金炉”,以下,以“转炉”为例进行说明。对于上述高温废气,以下称为“废气(off gas)”。通过添加还原剂,引发该废气中含有的二氧化碳与天然气等还原剂的、如式(1)所示的改性反应。

[0069] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)

[0070] 对还原剂的添加量、添加时间、添加位置中的任一项进行控制,以使将上述还原剂的添加开始的时间设为废气中的氧气浓度为1容积%以下时,并且在废气温度为800℃以上时结束该改性反应,从而实现废气增热。

[0071] 通常,从转炉排出的废气含有约10~20容积%的CO₂和约50~80容积%的CO,并且发热量约为1500~2000kcal/Nm³,操作中炉口部的温度约为1200~1800℃。实施方式1中,向该转炉的废气中添加天然气等还原剂,从而引发该还原剂与二氧化碳的上述式(1)的改性反应,由此,同时达到该废气的增热与削减二氧化碳的排出。即,增热后的废气,即改性废气,由于作为例如炼铁厂内的各种热源使用(燃烧),因此,虽然最终还是排出二氧化碳,但是却可以削减与增热部分的量相当的炼铁厂内使用的重油等辅助燃料,并且可以削减该部分的二氧化碳。

[0072] 图1是用于说明实施方式1的废气改性方法的转炉废气回收设备的概略图。如该图所示,由转炉1产生的废气在经过裙罩2、下部烟罩3、上部烟罩4、一次集尘器(湿式集尘器)5、二次集尘器13等排出的过程中,由设置于该二次集尘器13的出口侧(下游侧)的气体分析仪6以连续或半连续的方式,或者以间歇的方式测量其氧气浓度。另外,当该废气中的氧气浓度大于1容积%时,关闭控制改性反应用还原剂的添加(注入)量的控制阀7,同时关闭气流路切换阀8,从而该废气流向火焰9侧。

[0073] 图1中示出的上述气体分析仪6配置于二次集尘器13的下游侧,但也可以设置于作为与温度计10临近的位置的一次集尘器5的上游侧,或一次集尘器5的上游侧和二次集尘器13的下游侧这两处。

[0074] 该气体分析仪6的形式没有特别限定,优选除氧气浓度之外,也可以测量二氧化碳浓度(流量)或废气流量。从该气体分析仪6的测量值,可以求出二氧化碳的流量,进而可以确定改性反应用还原剂的注入量。

[0075] 例如,若氧气浓度下降至1容积%以下,并且一次集尘器的上游侧设置的温度计10所测量的废气温度为800℃以上,则关闭气体流路切换阀8,使废气流向储气柜(未图示),同时,打开流量控制阀7,从而由例如氧气顶吹枪11的侧管添加改性反应用还原剂。然后,通过该温度计10来连续测量废气的温度,并且有时还需要对还原剂的注入量和/或添加(注入)位置进行控制,以使在增热后的废气的温度为800℃以上时结束改性反应。

[0076] 在废气中的氧气浓度为1容积%以下时,添加还原剂。这是因为,废气中的氧气浓度高于1容积%时,废气中的氢气或还原剂中的氢原子易于与氧气反应生成水蒸气,并且发生伴随该由水蒸气引起的添加还原剂的改性反应,因此二氧化碳的转化率下降,且削减二氧化碳的效果下降。另外,若在废气中的氧气浓度高于1容积%时添加还原剂,则也存在起火或爆炸的危险性。

[0077] 另外,为了高效地进行上述式(1)表示的二氧化碳的改性反应,优选使废气中的氧气浓度尽量接近于零,但容许混入的范围为到约1容积%为止。转炉的废气回收设备是以混入少量空气的方式制造的,因此,为将氧气浓度降低至检出限以下需要较长时间,如果在这期间不能添加还原剂,则不仅增热效果下降,而且仅在火焰9处进行燃烧的量就增大,结果致使二氧化碳的排出量增大,从而并不优选。因此,在实施方式1中,将开始注入该还原剂时的废气中的氧气浓度设为1容积%以下,是必要条件。

[0078] 在实施方式1中重要的是调整还原剂的添加量和/或添加位置,以使通过利用废气显热的上述改性反应,在成为低温的改性废气,即反应生成物的燃料潜热而增热的废气的温度为800℃以上时结束该改性反应。这样,作为上述改性反应结束时的废气温度,需要为800℃以上,并且优选为850℃以上。这是因为,若上述改性反应结束时的废气温度低于800℃,则不仅产生粉煤灰等碳而堆积烟道,而且二氧化碳的转化率下降,增热效果以及削减二氧化碳的效果也下降。

[0079] 即,实施方式1的观点不是通过废气中的二氧化碳的流量来控制改性反应,而是以改性反应结束时的废气温度($\geq 800^\circ\text{C}$)为目标来控制废气的增热。这是因为,转炉通常具有的性质是,为分批式(批量式)的炉,并且当钢水中产生氧化铁增多等吹炼异常时,废气的温度会发生较大变动。即,根据本发明中的这样的方法,有利之处在于回避了由废气温度的变动而造成的影响。

[0080] 因此,要确定还原剂的添加量和添加位置等,以使在增热后的(作为热能蓄积后的)废气的温度为800℃以上时结束上述改性反应。例如,着眼于还原剂时,优选依照二氧化碳的流量、还原剂的种类、二氧化碳改性反应的化学计量学、添加位置处的废气温度、以及气体从添加位置到温度计10的位置之间的停留时间等来改变还原剂的添加量。

[0081] 此处,上述“改性反应结束”是指,添加的甲烷等还原剂与废气中的二氧化碳的反应在其气氛中进行到近似平衡。理论上,将反应进行到完全平衡需要无限的停留时间,因此无法将近似平衡进行严密的定义。因此,在实施方式1中,相对于改性前的废气中的氢气浓度,优选将以下说明的氢气浓度增加时设为“改性反应结束”。

[0082] 例如在脱碳吹炼中,由于最初废气中氢气的量少至约1容积%,并且改性后废气中

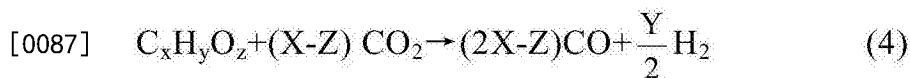
的氢气浓度约增加到改性前的2~25倍,因此易于监测。因此,脱碳吹炼中,优选将氢气增加到改性前的2倍以上时设为“改性反应结束”。

[0083] 另一方面,近年来,在最初废气流量小且废气回收率低的脱磷吹炼中,投入废塑料等来增大废气量,从而提高回收效率。这种情况下,由于氢气会由废塑料等副原料产生,因此改性前废气中的氢气浓度约达到10~15容积%。另外,在底吹转炉中,为了防止损伤风口,将LPG等作为冷却气体供给,因此由于LPG的分解会产生大量的氢气。在该产生大量氢气的情况下,改性后废气中的氢气浓度只不过比改性前增加约1~5容积%的量。因此,在脱磷吹炼或底吹转炉中,优选将氢气比改性前约增加1容积%以上时设为“改性反应结束”。

[0084] 另外,废气温度的物理意义在于,由于废气温度随着改性反应的进行而降低,因此,在反应后的废气温度为800℃以上时结束上述改性反应。另一方面,来源于添加的还原剂的氢原子,通过改性反应变为氢气。若为将废气作为能源回收的工艺,则需要对废气的组成进行分析,从而通过氢气浓度来检测反应结束便具有化学上的意义,并且这对于操作管理也很重要。

[0085] 在上述的说明中,根据二氧化碳改性反应的化学计量学意味着,如下述通式(4)所示,相对于还原剂1摩尔,二氧化碳有(X-Z)摩尔参与反应。通常,优选注入当量的还原剂,但当相对于温度计10位置处的作为结束反应的下限温度的800℃,添加位置处的废气温度不太高时,优选添加少于当量的量。例如,转炉废气的二氧化碳浓度为15容积%,且将甲烷作为还原剂使用时,由于(X-Z)=1为当量,因此若注入位置处的废气温度为1600℃以上,则添加与二氧化碳等量的甲烷即可。但是,若注入位置处的废气温度为1200℃,则合适的添加量为当量的2/3。此处,合适的添加量是指,在表示增热后的废气的温度为800℃以上的位置处,使改性反应结束的量。

[0086] 在上述式(1)或下述通式(4)所示的改性反应中,理论上不存在二氧化碳浓度的下限值。但是已知,随着二氧化碳浓度降低,由吹入还原剂产生的效果,即增热效果变小。事实上,若二氧化碳浓度小于3容积%,则增热效果小且不经济,因此并不优选。另一方面,二氧化碳浓度增高,在还原剂吹入位置附近,局部反应速度变得非常快。其结果就是,废气温度局部显著下降,从而产生的可能性就是废气回收设备由于热冲击而受损。若二氧化碳浓度超过30容积%,从转炉的稳定操作和保全设备的观点来看,并不优选。



[0088] 然后,从上述还原剂添加位置到温度计10的位置的气体停留时间优选设置在0.01~50秒,更优选设置在0.1~20秒的范围内即可。此处,将气体停留时间设为0.01秒以上,是为了给改性反应的完成确保充分的时间,且经济不泄漏地使用还原剂。另外,将该气体停留时间设为50秒以内,一方面是为了使反应确实完成,另一方面,这是无需使烟道延长的上限,从而可以使废气设备更廉价。

[0089] 例如,转炉废气中的二氧化碳浓度为15容积%,使用甲烷作为还原剂,且添加位置处的废气温度为1600℃以上时,对于添加二氧化碳和当量的甲烷,将停留时间设为0.5~5秒就可结束改性反应,并且反应结束时的气体温度为800℃以上。

[0090] 另外,还原剂的添加位置优选根据上述气体停留时间以及添加位置处的废气温度来确定。例如,如前所述,气体停留时间为0.01~50秒,优选0.1~20秒时,还原剂的添加位

置优选设在可使废气温度尽量高的位置。图1是从氧气顶吹枪的侧管注入还原剂的一个例子。这样,在实施方式1中,作为该添加位置,关注顶吹枪11是因为,该顶吹枪11对于顶吹转炉来说是不可缺少的设备,将其用于添加还原剂是非常实用的。但是,在实施方式1中,并不是只有上述顶吹枪侧管部为添加位置。例如,也可以在裙罩2、上部烟罩4或下部烟罩3的上部等设置喷嘴来添加还原剂。

[0091] 特别是转炉废气中的二氧化碳的量比较少时,由于反应在短时间内即可进行,因此也可以在比下部烟罩3或上部烟罩4更靠上部的位置,例如在第一辐射部的下端等添加还原剂。另外,该添加位置并不限于一处,也可以有多处,例如,可以在顶吹枪11的侧管和下部烟罩3的上部这两个位置进行。

[0092] 另外,作为可以在实施方式1中使用的还原剂,优选使用选自天然气或液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚等物质中的至少一种的化石资源类化合物。其中,优选天然气或液化石油气、轻石脑油、残油液、二甲醚,这是由于它们与二氧化碳的反应性好,廉价且易于大量得到。

[0093] 另外,作为该还原剂,在使用上述化石资源类化合物的同时,或者代替化石资源类化合物,也可以使用非化石资源类化合物。若使用非化石资源类化合物,则废气通过二氧化碳改性反应增热,此外,由于是通过碳中和的还原剂来进行改性反应,因此在可以大幅削减二氧化碳排出这一点上非常优选。作为该非化石资源类化合物,可以列举:生物乙醇、生物柴油、或它们的混合物。

[0094] 另外,在使用如天然气或液化石油气的在室温下为气体的还原剂时,使用适于吹入气体的喷嘴即可,并且喷嘴形状和喷嘴个数没有特别限定。另外,在使用如残油液、生物乙醇、生物柴油的在室温下为液体的还原剂时,既可以以雾状的方式喷雾注入,也可以在气化后,以气体注入。以雾状供给时,其液滴直径只要可以高效地与二氧化碳气体接触即可,优选为 $0.01\sim 1000\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0095] 另外,将如二甲醚的液化气、或如非化石资源类化合物的液化气作为还原剂时,既可以在事前进行气化从而以气体的方式注入,也可以以液体的方式供给并在喷嘴附近或在喷嘴内进行气化从而供给。此时,在喷嘴附近或在喷嘴内进行气化的情况下,喷嘴因气化热而冷却,因此从保护喷嘴的观点出发优选。

[0096] 另外,本发明提供一种改性气体的制造方法,在向从冶金炉排出的高温的含有二氧化碳的废气中添加还原剂、使二氧化碳与还原剂反应而制造改性气体时,在该废气中的氧气浓度为1容积%以下时,进行上述还原剂的添加,并在废气温度为 800°C 以上时结束所述改性反应。

[0097] 此处,作为制造物的改性气体是指,通过该废气中的二氧化碳与还原剂的改性反应结束而产生的气体。“改性反应结束”与上述定义相同,在脱碳吹炼中,将氢气增加到改性前的2倍以上的气体称为作为本发明的制造物的“改性气体”,另外,在脱磷吹炼或底吹转炉中,将氢气比改性前增加1容积%以上的气体称为作为本发明的制造物的“改性气体”。

[0098] 通过改性反应,“改性气体”的二氧化碳浓度减少,且氢气和一氧化碳浓度增加,因此,与未改性的废气相比,气体的燃烧热也约增加5%至30%。但是,燃烧热不是实际测量值,并且通常表示从气体组成计算出的值,因此,如前所述,优选使用氢气浓度变化来定义“改性气体”。

[0099] 另外,上述还原剂优选为选自天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚的至少一种的化石资源类化合物。

[0100] 另外,上述还原剂优选为选自生物乙醇、生物柴油、生物乙醇与生物柴油的混合物的至少一种的非化石资源类化合物。

[0101] 在实施上述废气改性方法时,在实施方式1中,作为促进废气中含有的二氧化碳与还原剂的改性反应的改性装置,提出一种冶金炉产生废气的改性装置,其设置有:浓度测量装置,其在废气回收设备中测量废气中的氧气浓度;流路切换装置,其根据基于该浓度测量装置的输出的改性废气中的氧气浓度,即根据氧气浓度是大于还是小于1容积%来进行废气管道的流路切换;温度测量装置,其测量因改性反应而增热后的改性废气的温度;流量控制装置,其根据来自该温度测量装置的输出和来自浓度测量装置的输出工作,控制还原剂的添加(注入)量;和还原剂吹入装置,其从在预定的位置,例如上述顶吹枪的侧管部或裙罩等设置的喷嘴,向废气中添加由该流量控制装置的工作控制的还原剂。

[0102] 在实施方式1中,作为上述浓度测量装置,使用在一次集尘器5的上游侧、二次集尘器13,例如第二集尘机的下游侧管道内或这两处设置的气体分析仪6;作为上述流路切换装置,使用在通向火焰9的流路与通向储气柜(未图示)的流路之间设置的装置,以使根据气体分析仪6的氧气浓度值的输出而进行开闭控制的气体流路切换阀8可以选择这些流路中的一条;并且上述温度测量装置由温度计10构成,上述温度计10设置于与位于一次集尘器5的入口侧的废气导管的辐射部的边界部分。另外,优选在上述废气回收设备中的二次集尘器的下游侧设置测定废气流量的流量计15。

[0103] 在图1中,用虚线表示上述改性装置的控制系統。在该图中,用于供给还原剂的流量控制阀7只有一个,并且通过氧气浓度测定用气体分析仪6和温度测量用温度计10中的一者或两者来对其进行控制,但是,也可以通过计算装置12使用未图示的两个控制阀来分别进行控制,也可以通过气体分析仪6的输出控制气体流路切换阀8,同时,在该切换阀的下游侧再设置另外的控制阀,从而通过上述温度计10的输出来进行控制。

[0104] 实施例1

[0105] 该实施例所进行的试验为,用300t的顶吹转炉从上部烟罩4向废气中添加天然气。未吹入天然气时,气体的流量为79000Nm³/小时;气体组成为CO:50容积%、CO₂:15容积%、H₂:1容积%、N₂:34容积%,因此,以11850Nm³/小时的速度排出CO₂。

[0106] 以二氧化碳重量计,若换算为一年的量,则这相当于122000t/年。将添加的天然气设为与CO₂的流量相等的11850Nm³/小时。该天然气的CH₄含有率为92容积%,因此,CO₂和CH₄的摩尔比可以近似为约1:1。另外,转炉炉口附近的废气温度约为1700℃。

[0107] 将废气的流量计15和气体分析仪6设置于二次集尘器(集尘机)13的下游侧,将温度计10设置于一次集尘器(湿式集尘器)的上游侧,并且通过废气的氧气浓度和改性后的废气温度来控制天然气的添加量。吹炼开始后不久,氧气发生泄漏,因此之后,当氧气浓度到达1容积%以下时开始添加天然气,并对改性后的废气的温度、流量、组成进行监测。结果,废气的温度为980℃;流量为114400Nm³/小时;组成为CO:55容积%、CO₂:0.1容积%、H₂:21容积%、N₂:23.5容积%、CH₄:0.1容积%、O₂:小于0.1容积%,且考虑为平衡时,则在温度测量位置改性反应结束。于是,没有看到烟道上生成或堆积有碳等炉尘,并且没有任何问题地完成了废气改性。氢气的量相比改性反应前增加到21倍,并且在980℃时改性反应结束。另外,

从天然气的添加位置到温度测量位置的气体停留时间约为4.5秒。

[0108] 另外,改性前废气的燃烧热为 $1537\text{kcal}/\text{Nm}^3$,而改性后为 $2220\text{kcal}/\text{Nm}^3$,则以废气体积为基准,增热44%。另外由于废气流量也达到1.45倍,因此可知增热量非常巨大。但是,这其中包含了作为还原剂添加的天然气的热量,因此除去该热量后的真正的增热率为29%。可计算出,相当于该增热部分的有助于辅助燃料的削减的二氧化碳的削减量相当于105000t/年。

[0109] 比较例1

[0110] 除将天然气的添加位置改变为比实施例1更下游侧的、废气温度达到 1300°C 的位置以外,以与实施例1同样的方式来进行添加还原剂的试验。改性后的废气,温度为 770°C ;组成为 CO :47容积%、 CO_2 :4容积%、 H_2 :20容积%、 N_2 :23.5容积%、 CH_4 :0.3容积%、 O_2 :小于0.1容积%时, CO_2 泄漏4容积%。另外,碳生成约4重量%且在烟道内堆积。通过改性反应,氢气的量增加到20倍,并且在 770°C 时改性反应结束。另外,从天然气的添加位置到温度测量位置的气体停留时间约为3.5秒。

[0111] 实施例2

[0112] 该实施例使用由内径12mm、长5m的氧化铝管构成的模拟试验炉来进行实施。该模拟试验炉在氧化铝管的上游侧凸缘处安装气体导入口,并在该上游侧凸缘处安装外径3mm的甲烷气体导入配管和热电偶保护管。然后,在距上游侧凸缘1.5m的位置添加甲烷气体,并且在距上游侧凸缘1m的位置进行气体温度的测量控制,另外,甲烷气体导入配管和热电偶保护管贯穿凸缘而设置。另外,在下游侧凸缘处安装有热电偶插入口、水冷却的气体冷却设备,并且在气体冷却设备的下游侧安装有积算式气体流量计和气体分析装置。用电炉覆盖整个氧化铝管,但仅将上游侧1m的加热器进行通电,从而使该部分成为转炉模拟气体的预热区,并且始于该处的下游侧的加热器不进行通电,从而成为隔热反应区。另外,由于在预热区下游的0.5m的位置处注入上述的甲烷,因此实际的隔热反应区的长度为3.5m。

[0113] 准备 CO :50容积%、 CO_2 :15容积%、 H_2 :1容积%、 N_2 :34容积%的混合气体作为转炉模拟气体。模拟气体流量设定为1L/分钟,甲烷气体流量设定为与 CO_2 等量的150mL/分钟,并且分别设预热区的温度为 1800°C 、 1500°C 、 1300°C 、 1100°C 、 900°C 而进行改性反应实验。在该示例中,通过下游侧凸缘上安装的热电偶来测量隔热反应区的出口温度,在预热区的温度分别为 1800°C 、 1500°C 、 1300°C 、 1100°C 、 900°C 的各实验中,出口温度分别为 1060°C 、 840°C 、 775°C 、 735°C 、 705°C 。另外,出口处的氢气浓度分别为21容积%、20容积%、19容积%、18容积%、17容积%。另外,隔热区中的气体停留时间为2~6秒。

[0114] 从出口气体的流量和气体分析结果计算转化率和物质收支。通过目测来确定各实验后的配管内的碳生成情况,由于是小规模的试验,因此很难进行定量。然后,将C原子的物质收支实测值(%)与100(%)的差分设为碳生成量。图2中,横轴表示出口温度(图中,记载为增热模拟气体的温度),左纵轴表示 CO_2 以及 CH_4 的转化率,右纵轴表示碳生成量。如该图所示,虽然在增热模拟气体的温度为 1060°C 的实验(预热区的温度为 1800°C 的情况)中通过目测没有看到碳生成,但是在增热模拟气体的温度低于 800°C 的实验(预热区的温度为 $1300\sim 900^\circ\text{C}$ 的情况)中碳生成显著。

[0115] 从图2可知,以通过改性反应增热的、废气的温度为 800°C 以上的位置结束改性反应的方式进行控制,由此,可以达到高二氧化碳转化率和高增热的效果,并且也可以抑制造

成烟道堵塞的碳的生成。

[0116] 实施例3

[0117] 除使用表1所示的气体作为转炉模拟气体组成,且将模拟气体的余热区设为1600℃以外,用与实施例2同样的方式进行改性反应。任何一种情况下增热模拟气体的温度都在800℃以上。图3中,横轴表示模拟气体中的氧气浓度,左纵轴表示CO₂以及CH₄的转化率,右纵轴表示从气体组成求出的低位发热量。从图3以及表1所示内容可知,在模拟气体中的氧气浓度大于1%的实验No.3-4~No.3-6中,虽然CH₄的转化率高,但CO₂的转化率和低位发热量同时大幅下降。这表示,通过模拟气体中的氧气生成H₂O,结果,进行了CH₄的H₂O改性反应。另外,为了进行参考,表1中同时记下了出口处的氢气浓度。

[0118] 表1

(容积%)

[0119]

实验No.	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6
CO	50	50	50	50	50	50
CO ₂	15	15	15	15	15	15
H ₂	1	1	1	1	1	1
N ₂	34	33.5	33	32.5	32	29
O ₂	0	0.5	1	1.5	2	5
出口的H ₂	21	21	21	21	20.5	18

[0120] 另外,从图3可知,通过以从废气中的氧气浓度成为1容积%以下时开始添加还原剂的方式进行控制,可以达到高二氧化碳转化率和高增热的效果。

[0121] 实施例4

[0122] 该实施例使用由加热器加热从而气化的生物乙醇作为还原剂,并且使用由与实施例1同样的氧化铝管构成的模拟试验炉来进行实施。该模拟试验炉在氧化铝管的上游侧凸缘处安装气体导入口,并在该上游侧凸缘处安装外径3mm的生物乙醇气体导入配管和热电偶保护管。并且,在距上游侧凸缘1.5m的位置添加生物乙醇气体,并且在距上游侧凸缘1m的位置进行气体温度的测量控制,另外,生物乙醇气体导入配管和热电偶保护管贯穿凸缘。另外,在下游侧凸缘处安装热电偶插入口、水冷却的气体冷却设备,并且在气体冷却设备的下游侧安装积算式气体流量计和气体分析装置。用电炉覆盖整个氧化铝管,但仅将上游侧1m的加热器进行通电,从而使该部分成为转炉模拟气体的预热区,并且始于该处的下游侧的加热器不进行通电,从而成为隔热反应区。另外,由于在预热区下游的0.5m的位置处注入上述的生物乙醇气体,因此实际的隔热反应区的长度为3.5m。

[0123] 准备CO:50容积%、CO₂:15容积%、H₂:1容积%、N₂:34容积%的混合气体作为转炉模拟气体。模拟气体流量设定为1L/分钟,生物乙醇气体流量设定为与CO₂等量的150mL/分钟,并且设预热区的温度为1500℃。此时,下游侧凸缘上安装的热电偶测量的隔热反应区的出口温度为820℃。另外,出口处的氢气浓度分别为20容积%。另外,隔热区中的气体停留时间为3秒。

[0124] 从出口气体的流量和气体分析结果计算转化率和物质收支,生物乙醇的转化率为99%,CO₂的转化率为89%,碳生成率为1.5%。另外,通过目测来确定实验后配管内的碳生成情况,将C原子的物质收支实测值(%)与100(%)的差分设为碳生成量。该反应可以用式

(5)表示,因此生成的CO的2/3是非化石资源来源的。因此可知,即使将生成的合成气体作为燃料来燃烧,二氧化碳的排出量也只为1/3,并且具有大幅削减二氧化碳排出的效果。



[0126] 实施例5

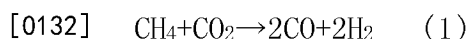
[0127] 如图4所示,在上部烟罩4的上部的第一辐射部的下端设置作为天然气添加位置的还原剂吹入口16,并将天然气添加量设为3360Nm³/小时,除此之外,以与实施例1同样的方式来进行还原剂的添加试验。另外,该添加位置处的废气温度为约1300℃,与比较例1相同,但是在天然气的添加量少这一点上与比较例1不同。改性后的废气,温度:940℃;流量:77280Nm³/小时;组成:CO:63容积%、CO₂:7容积%、H₂:8容积%、N₂:21容积%、CH₄:小于0.1容积%、O₂:小于0.1容积%。通过改性反应氢气量增加到8倍,并且在温度测量位置处改性反应在940℃时结束。另外,与比较例1不同,没有看到碳等炉尘在烟道生成或堆积,并且没有任何问题地进行了废气改性。另外,从天然气的添加位置到温度测量位置的气体停留时间约为4秒。

[0128] 实施方式2

[0129] 实施方式2的冶金炉废气的改性装置的特征在于,向从转炉或熔融还原炉等冶金炉排出的800℃以上且优选为1000℃以上的高温的废气中添加还原剂,并且该装置用于引发上述废气中含有的二氧化碳与还原剂的改性反应来进行上述废气的改性,并且在冶金炉的废气导管上设置有同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴,上述还原剂吹入喷嘴由稀释氮气吹入用外管和插入该外管内的还原剂吹入用内管构成。

[0130] 以下,以使用转炉作为冶金炉的示例来对实施方式2的构成进行说明。

[0131] 通常,从转炉排出的高温废气含有约10~20容积%的CO₂和约50~80容积%的CO,发热量约为1500~2000kcal/Nm³,转炉操作中炉口部的温度约为1200~1800℃。通过实施方式2的装置,向该转炉的废气中添加天然气等还原剂,从而引发该还原剂与二氧化碳的下述式(1)的改性反应,由此,同时并且安全地达到该废气的增热与削减二氧化碳的排出。



[0133] 即改性增热后的废气,由于作为例如炼铁厂内的各种热源使用(燃烧),因此最终还是排出二氧化碳,但是却可以削减与增热部分相当的炼铁厂内使用的重油等辅助燃料的量,并且可以削减该部分产生的二氧化碳。图5是用于说明实施方式2的冶金炉废气的改性装置的转炉的废气回收设备的简图。如该图所示,由转炉1产生的废气经过裙罩2、下部烟罩3、上部烟罩4、第一辐射部25、第一集尘器(湿式集尘器)5、第二集尘器13等而排出。

[0134] 图6是实施方式2中使用的优选的还原剂吹入喷嘴N的示例。

[0135] 在实施方式2的改性装置中,优选将由稀释氮气吹入用外管8和天然气等还原剂吹入用内管9构成的同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴N,设置于转炉的废气导管,即下部烟罩3、上部烟罩4、辐射部25中的任一位置,上述设置优选为沿导管圆周方向的一处至多处,例如以2个为一对的方式在两处位置,一共设置4个。

[0136] 这样的还原剂吹入喷嘴N可以从由内管形成的中心通路29a喷出后述的还原剂,并且可以从由外管28与内管29的间隙形成的环状通路28a喷出稀释氮气,例如紧急停止用稀释氮气。

[0137] 另外,该稀释氮气的喷出和天然气的喷出以各自独立的状态进行,但是,进行前者

的情况为,在随着转炉废气的温度上升而具有爆炸危险性时,启动紧急停止用稀释氮气的喷射;另一方面,进行后者的情况为,喷出供给用于实现废气的改性、增热的还原剂。当然,也可能同时喷出两者,在这种情况下,要具有调节还原剂吹入气体浓度的功能。

[0138] 通常,在含有这样的转炉废气导管的废气回收设备中,紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴32在图示例中设置于上述第一辐射部25的下部、上部烟罩4的上端附近。在本发明中,优选使用该既有的稀释氮气吹入喷嘴32,来将该喷嘴作为上述外管28,并且也可以在其内部中心部插入还原剂吹入用内管29,来形成同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴N。此时,由于直接利用既有的稀释氮气吹入喷嘴12,因此可以大幅节约建设费用。

[0139] 使用该紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴32是因为,紧急停止用稀释氮气通常在转炉作业时的紧急情况下可以防止由高温废气引起的爆炸,因此,该紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴32用于向由裙罩2~辐射部25组成的转炉废气导管内吹入大量氮气。该稀释氮气吹入喷嘴,通常是内径约为200~300mm的大口径喷嘴沿导管周壁设置约2~8处,并且通常只在紧急时使用。本发明为双层管结构,其设置方式为:相对于上述的大口径的稀释氮气吹入喷嘴,即外管28,在其内部的沿轴向的中心部插入比上述喷嘴更小口径的还原剂吹入用内管9。

[0140] 由于上述的稀释氮气吹入喷嘴32已经设好,因此,无需向废气回收设备或枪11追加还原剂吹入功能这样的新的设计制作,并且仅向作为该稀释氮气吹入喷嘴的外管28的内部安装还原剂吹入用内管29即可,可以简便地进行设置且廉价因此有利。

[0141] 另外,转炉废气导管设备通常除上述的紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴12以外,还有管道内的作为点检口的检修孔,此外还在多处设置有点检作业中进入管道内时的脚手架设置用的凸缘。虽然在本发明的上述示例中,提议使用已经设置好的紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴32的氮气吹入管作为还原剂吹入喷嘴的外管,但是,也可以在上述已经设置好的检修孔或脚手架处设置实施方式2的同心双层管结构的还原剂吹入喷嘴N。

[0142] 该还原剂吹入喷嘴N通常沿废气导管的圆周方向设置多个,但也可以利用已经设置好的稀释氮气吹入喷嘴32的一部分来进行设置,也可以设置于全部的该喷嘴12。另外,对于利用上述的已经设置好的检修孔或上述凸缘的情况,该还原剂吹入喷嘴N的设置也同样。

[0143] 另外,优选从在废气为800℃以上的高温的第一辐射部25的下部设置的上述还原剂吹入喷嘴N,向处于充满高温废气的状态的转炉废气导管内吹入还原剂。图5即表示这样的示例。转炉废气导管中的第一辐射部5下部的废气温度通常约为1100~1400℃,对于进行改性反应,是足够的温度。另一方面,在该位置上,氧气通过与一氧化碳的燃烧反应被完全消耗,从而在该位置上不会蹿出火焰。因此,可以安全且高效地将废气进行改性、增热,并且也可以根据场合,对稀释氮气的浓度进行调节。

[0144] 从上述还原剂吹入喷嘴N向转炉的高温废气中吹入的天然气等还原剂,与废气中的二氧化碳反应,从而引发前述式(1)的反应来吸收废气的显热。因此,废气温度随着反应的进行而降低。结果,随着反应的进行,废气流量、一氧化碳浓度以及氢气浓度增加,另一方面,二氧化碳浓度减少。在图5中使用温度计10、气体分析仪6以及气体流量计(未图示)等来监测反应,但也可以使用这些测量值来控制还原剂的流量调节阀7或还原剂供给压力(未图示)。另外,由于第一集尘器5为湿式集尘器,因此废气在此处骤冷,从而直到第一集尘器5为止的空间是能够用于反应的空间。

[0145] 本发明可使用的还原剂优选为由天然气、液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚、生物乙醇、生物柴油等非化石资源类有机化合物、以及它们的混合物的物质的至少一种。其中,优选天然气或液化石油气、轻石脑油、残油液、二甲醚,这是因为它们与二氧化碳的反应性好,廉价且易于大量得到。在使用如天然气或液化石油气的在室温下为气体的还原剂时,使用适于吹入气体的喷嘴即可,并且喷嘴形状和喷嘴个数没有特别限定。另外,在为如残油液的在室温下为液体的还原剂时,既可以以雾状的方式将其喷雾注入,也可以在气化后,以气体注入。以雾状供给时,其液滴直径只要可以高效地与二氧化碳气体接触即可,优选为 $0.01\sim 1000\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$ 。另外,将如二甲醚的液化气作为还原剂时,既可以在事前进行气化从而以气体的方式注入,也可以以液体的方式供给并在喷嘴附近或在喷嘴内进行气化从而供给。此时,在喷嘴附近或在喷嘴内进行气化的情况下,喷嘴因气化热而冷却,因此从保护喷嘴的观点出发优选。

[0146] 另外,作为还原剂,可与上述化石资源类化合物同时使用,或者代替化石资源类化合物而使用非化石资源类化合物。若选择非化石资源类化合物作为还原剂,则除废气通过二氧化碳改性反应增热此外,还通过碳中和的还原剂进行改性反应,因此在可以大幅削减二氧化碳排出这一点上非常优选。作为该非化石资源类化合物,可以列举:生物乙醇、生物柴油、或它们的混合物。另外,通常生物乙醇、生物柴油等在室温下为液体,因此,优选以雾状的方式将其喷雾注入,或优选气化后作为气体注入。另外,为上述非化石资源类有机化合物的液化气的时,优选以与上述二甲醚同样的方式进行使用。

[0147] 实施例1

[0148] 该实施例使用300t的顶吹转炉1,并从图5所示的设置于辐射部25的下部的、利用紧急停止用稀释氮气吹入喷嘴32而设置的还原剂吹入喷嘴N,向转炉废气(off gas)中添加作为还原剂的天然气。该实施例中使用的改性装置的上述还原剂吹入喷嘴N,沿转炉废气导管(辐射部)的轴向,在大致同一高度以均等的宽度一共设置4处,并且其外管28的内径为200mm。在4处设置的还原剂吹入喷嘴N的每一个都具有如图6所示的内径为35mm的还原剂吹入用内管29,并且,在该还原剂吹入用内管29的上游侧配管内安装有省略图示的通常的压力控制阀以及流量调节阀等。

[0149] 在吹入作为还原剂的天然气之前,对紧急停止用氮气的流量是否产生问题进行确认。氮气可以达到作为设定流量的 $27000\text{Nm}^3/\text{小时}$,可知转炉操作中没有丝毫问题。另外,未吹入天然气时,废气流量为 $67000\text{Nm}^3/\text{小时}$;气体组成为 $\text{CO}:60\text{容积}\%$ 、 $\text{CO}_2:15\text{容积}\%$ 、 $\text{H}_2:1\text{容积}\%$ 、 $\text{N}_2:24\text{容积}\%$,因此,以 $10050\text{Nm}^3/\text{小时}$ 的速度排出 CO_2 。于是,以4根还原剂吹入喷嘴N合计,设添加的天然气为 $3600\text{Nm}^3/\text{小时}$ 。该天然气的 CH_4 含有率为92容积%,因此, CO_2 与 CH_4 的摩尔比可以近似为约3:1。另外,该还原剂吹入喷嘴N附近的废气温度虽然没有进行实际测量,但通过数值分析估算为约 1300°C 。

[0150] 在这样的实施条件下,将天然气的供给压力以表压计调节为200kPa,并将来自各还原剂吹入喷嘴N的流量调节为 $900\text{Nm}^3/\text{小时}$ 。吹炼开始后不久氧气泄漏,因此在氧气浓度到达1容积%以下时,开始添加天然气,并对改性后的废气的温度、流量、组成进行监测。结果,废气的温度为 910°C ,流量为 $78000\text{Nm}^3/\text{小时}$;组成为 $\text{CO}:64\text{容积}\%$ 、 $\text{CO}_2:6\text{容积}\%$ 、 $\text{H}_2:8\text{容积}\%$ 、 $\text{N}_2:22\text{容积}\%$ 、 CH_4 、 O_2 处于分析界限以下,并且吹入的天然气全部与二氧化碳发生反应,从而完全没有燃烧、爆炸的危险性。另外,没有看到导管(烟道)内生成或堆积有碳等废

气炉尘,可知废气高效地进行了改性。另外,改性前废气的燃烧热为 $1840\text{kcal}/\text{Nm}^3$,而改性后为 $2140\text{kcal}/\text{Nm}^3$,则以废气体积为基准,增热16%。改性后的废气中的二氧化碳流量计算为 $4680\text{Nm}^3/\text{小时}$,且二氧化碳的转化率为53%,从而可以确认采用本发明的装置是有效的。

[0151] 在实施方式2中具有以下的效果。

[0152] (1)可以将用于将冶金炉废气进行改性的装置改造为结构简易且廉价的设备,并且可以安全地将废气进行改性、增热,进而可以达到高效地削减二氧化碳的排出。

[0153] (2)设计为利用冶金炉废气回收设备上原先就具有的紧急停止用稀释氮气吹入管,因此,即使不向废气导管设置全新的装置,也可以解决,从而可以削减装置的设置费用。

[0154] (3)由于所形成的结构直接对从冶金炉排出的高温废气的显热进行利用,因此,通过添加还原剂来引发二氧化碳改性反应时,不会产生、堆积碳和不可燃成分,且可以使废气的热量增热,并且,同时达到扩大废气的利用和削减二氧化碳的排出的效果。

[0155] (4)由于使用由吹入还原剂的内管和吹入稀释氮气的外管构成的同心双层管结构,因此,可以对还原剂的温度进行调节,并且通过喷出稀释氮气可以有效地防止急速燃烧或爆炸的危险性。

[0156] (5)由于同心双层管装置使用廉价且大量产生的天然气等作为用于改性反应的还原剂,因此非常经济,特别是使用生物乙醇、生物柴油等非化石资源类有机化合物作为还原剂时,非常有助于削减二氧化碳的排出。

[0157] 实施方式3

[0158] 炼铁厂中,由转炉或熔融还原炉等产生含有二氧化碳的 1000°C 以上的大量高温废气。这些废气由于除二氧化碳之外还含有一氧化碳等可燃成分,因此还可作为用于驱动炼铁厂内各种设备的能源利用。

[0159] 此外,已知甲烷等各种烃或甲醇、二甲醚等含氧化合物等与二氧化碳反应而被改性为一氧化碳和氢气。此时,相对于二氧化碳,甲烷等各种烃作为还原剂发挥作用。该反应为吸热反应,若甲烷与二氧化碳发生上述改性反应,则吸收 $\Delta H_{298\text{K}} = 247\text{kJ}$ 的热量。即,若含有二氧化碳的上述废气与甲烷等还原剂接触而发生下述式(1)所示的改性反应,则该废气的温度自然地下降。

[0160] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (1)

[0161] 在该式(1)所示的反应中生成的一氧化碳和氢气为可燃气体,当考虑将该气体作为能源时,上述废气的热量通过式(1)的反应而增加。即,高温废气改性为含有一氧化碳和氢气的可燃成分的燃料气体,将其冷却后得到的气体可以作为能源利用,因此,上述的改性反应生成物成为有用的燃料气体。

[0162] 另外,已知温度越高,式(1)所示的改性反应越容易进行,在 900°C 下的二氧化碳的平衡转化率约为95%,而在约 1000°C 以上时的平衡转化率约为100%。

[0163] 另一方面,若向由含有二氧化碳的同时还含有一氧化碳和氢气等可燃成分、并且为 800°C 、优选为 1000°C 以上的高温可燃气体构成的冶金炉产生的废气,例如转炉废气中添加甲烷等还原剂,使该还原剂与该废气中的二氧化碳发生上述吸热反应,则通过该吸热反应,该高温废气自身不依赖于冷却设备地迅速冷却。

[0164] 但是,根据发明人的研究可知,当上述改性吸热反应结束的温度低于 800°C 时,固体碳的生成变得显著,产生导致在设备内堆积固体物质的问题。因此,上述吸热反应优选在

反应后的气体温度为800℃以上时结束。另外,当希望冷却到低于800℃的低温时,可以通过同时使用热交换器等通常的冷却方法来实现。

[0165] 此处,“改性吸热反应结束”是指添加的甲烷等还原剂与废气中的二氧化碳的改性反应在该气氛中进行到近似平衡为止。理论上,反应进行到完全平衡需要无限大的停留时间,因此无法对近似平衡进行严密的定义,在本发明中,将氢气浓度相对于改性前的废气中的氢气浓度增加时设为“改性吸热反应结束”。通过改性反应,废气温度降低,因此在反应后的气体温度为800℃以上时结束上述改性反应具有物理意义。

[0166] 另一方面,来源于添加的还原剂的氢原子通过改性反应变为氢气。若为将废气作为能源回收的工艺,则需要对废气的组成进行分析,通过氢气浓度来监测反应结束具有化学意义,并且这对于操作管理也很重要。

[0167] 在脱碳吹炼中,由于最初废气中的氢气少,约为1容积%,改性后废气中的氢气约增加到改性前的2~25倍,因此易于监测。因此,在脱碳吹炼中,优选将氢气增加到改性前的2倍以上时设为“改性吸热反应结束”。

[0168] 另一方面,近年来,在最初废气流量小且废气回收率低的脱磷吹炼中,投入废塑料等来增大废气量,提高回收率。由于氢气由废塑料等副原料产生,因此改性前废气中的氢气浓度约达到10~15容积%。另外,在底吹转炉中,将LPG等作为防止风口烧毁的冷却气体供给,因此由于LPG的分解也会产生大量的氢气。在这种产生大量氢气的情况下,改性后废气中的氢气浓度只不过比改性前增加约1~5容积%。因此,在脱磷吹炼、底吹转炉中,优选将氢气比改性前增加1容积%以上时设为“改性吸热反应结束”。因此,作为气体分析装置的分析精度,优选为0.5%以下的精度,若为0.1%以下的精度,则特别优选。另外,作为这样的气体分析装置,可以例示热传导度式的连续测量型分析装置或气相色谱仪等。

[0169] 实施方式3的冷却方法的特征在于,例如,在为转炉废气时,在该气体中含有以被称为转炉炉尘的氧化铁微粉(0.5mm以下且超过100μm的微粒以及100μm以下的烟)为主要成分的炉尘。该氧化铁微粉(含有FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄或羟基氧化铁(iron oxyhydroxide)中的至少一种的混合物),作为在更低的温度下引发上述式(1)的吸热反应(甲烷的氧化反应)的改性催化剂而发挥功能,由于该氧化铁微粉的存在,即使上述废气低于1000℃且为800℃以上,上述式(1)的吸热反应也会进行,并实现废气的有效冷却。因此,在本发明中,可以不依赖如水冷却套那样的冷却装置,而通过上述式(1)的吸热反应不用机械的方法而使废气自身化学性地有效冷却。另外,转炉炉尘由于与从转炉排出的高温的还原性气体接触,因此,伴随上述式(1)的吸热反应的进行,上述转炉炉尘的一部分被还原,生成金属铁,但在作为改性催化剂的功能方面没有差别。

[0170] 以下,基于应用于从转炉排出的高温废气的示例,对实施方式3的一个实施方式进行说明。

[0171] 通常,从转炉排出的高温废气含有约10~20容积%的CO₂和约50~80容积%的CO,发热量约为1500~2000kcal/Nm³,操作中的炉口部的温度约为1200~1800℃。在实施方式3中,在顶吹枪部、或者烟道即从下部烟罩到一次集尘器入口侧的辐射部中的任意一处或两处,向该转炉废气中添加需要量的甲烷或天然气等还原剂,引发该还原剂与二氧化碳的上述式(1)所示的吸热反应,由此,冷却从转炉排出的该废气本身。

[0172] 对于用于引发该吸热反应的还原剂的添加量,随着转炉产生的废气量(m³/小时),

根据CO₂与CH₄的摩尔比来确定,例如,若设CO₂与CH₄的摩尔比为1:1,转炉产生的废气量为79000m³/小时,该气体中的CO₂浓度为15容积%时,作为还原剂的甲烷的添加量约为11850m³/小时。

[0173] 通过添加该还原剂,例如,即使在该辐射部不设置水冷却套结构,在下部烟罩中的约为1600℃的废气,也可以在一次集尘器入口侧下降至约1000℃。另外,也可以同时使用将该辐射部设为水冷却结构而机械性地强制冷却的方法。

[0174] 接下来,图7是用于对实施方式3的冶金炉产生的废气的冷却方法进行说明的转炉的废气回收设备的简图。如该图所示,由转炉1产生的气体经过包括裙罩2、下部烟罩3和上部烟罩4的辐射部(烟道),由一次集尘器5排出。

[0175] 在实施方式3中,用于引发上述吸热反应的还原剂的添加位置,如上所述,可以在枪11、下部烟罩3或上部烟罩4以及其后的辐射部中的任意位置设置还原剂喷嘴。

[0176] 另外,可以在实施方式2中使用的还原剂优选为选自天然气或液化石油气、甲烷、乙烷、轻石脑油、残油液、甲醇、乙醇、二甲醚和二乙醚等化石资源类化合物的至少一种。其中,优选天然气或液化石油气、轻石脑油、残油液、二甲醚,这是由于它们与二氧化碳的反应性好,廉价且易于大量得到。在使用如天然气或液化石油气这种在室温下为气体的还原剂时,使用适于吹入气体的喷嘴即可,并且喷嘴形状和喷嘴个数没有特别限定。另外,在使用如残油液这种在室温下为液体的还原剂时,可以将其以雾状的方式喷雾注入,也可以将其气化后以气体注入。以雾状供给时,其液滴直径只要可以高效地与二氧化碳气体接触即可,优选为0.01~1000μm,更优选为0.1~100μm。另外,将如二甲醚这样的液化气作为还原剂时,可以事先将其气化而以气体的方式注入,也可以以液体的方式供给并在喷嘴附近或在喷嘴内使其气化。此时,在喷嘴附近或在喷嘴内使其气化的情况下,喷嘴因气化热而冷却,因此从保护喷嘴的观点出发优选。

[0177] 另外,作为该还原剂,可以与上述化石资源类化合物同时使用,或者代替化石资源类化合物而使用非化石资源类化合物。若使用非化石资源类化合物,则除废气通过二氧化碳改性反应被冷却并增热以外,还通过碳中和的还原剂进行改性吸热反应,因此在能够大幅削减二氧化碳的排出这一点上非常优选。作为该非化石资源类化合物,可以列举生物乙醇、生物柴油、或它们的混合物。该生物乙醇、生物柴油在室温下为液体,与上述的残油液同样地使用即可。另外,上述非化石资源类有机化合物的液化气的的情况与上述的二甲醚同样地使用即可。

[0178] 实施例1

[0179] 该实施例为使用由内径12mm、长5m的氧化铝管构成的模拟试验炉而进行实验的示例。该试验炉在氧化铝管的上游侧凸缘处安装有气体导入口,并在该上游侧凸缘处安装有外径3mm的甲烷气体导入配管和热电偶保护管,并且,甲烷导入配管和热电偶保护管贯穿凸缘,以使甲烷气体的添加在距上游侧凸缘1.5m的位置进行,并且气体温度的测量控制在距上游侧凸缘1m的位置进行。另外,在下游侧凸缘处安装有热电偶插入口、水冷却的气体冷却设备,并且在气体冷却设备的下游侧安装有积算式气体流量计和气体分析装置。用电炉覆盖整个氧化铝管,但仅将上游侧1m的加热器进行通电,从而使该部分成为转炉模拟气体的预热区,并且始于该处的下游侧的加热器不进行通电,从而成为隔热反应区。

[0180] 另外,由于在预热区下游的0.5m的位置处注入上述的甲烷,因此实际的隔热反应

区的长度为3.5m。

[0181] 准备CO:50容积%、CO₂:15容积%、H₂:1容积%、N₂:34容积%的混合气体作为转炉模拟气体。模拟气体流量设定为1L/分钟,甲烷气体流量固定为与CO₂等量的150mL/分钟,并且分别设预热区的温度为1800℃、1500℃、1300℃来进行改性反应实验。在该示例中,通过下游侧凸缘上安装的热电偶来测量隔热反应区的出口温度,在预热区的温度分别为1800℃、1500℃、1300℃的各实验中,出口温度分别降至1060℃、840℃、775℃,并且,出口处的氢气浓度分别为21容量%、20容量%、19容量%。另外,隔热区中的气体停留时间为2~6秒。

[0182] 虽然在增热模拟气体的温度为1060℃的实验(预热区的温度为1800℃的情况)以及增热模拟气体的温度为840℃的实验(预热区的温度为1500℃的情况)中,通过目测没有看到碳生成,但是在增热模拟气体的温度低于800℃的实验(预热区的温度为1300℃的情况)中碳生成显著。

[0183] 实施例2

[0184] 该实施例进行的试验为,使用300t的顶吹转炉,并如图8所示,自上部烟罩4的下端设置向含有转炉炉尘(氧化铁微粉)的转炉废气(off gas)中添加天然气的还原剂吹入口16,从而将作为废气流路(烟道)的辐射部进行冷却。通常,上述转炉的作为废气流路的下部烟罩3、上部烟罩4,作为冷却管结构以水冷却的方式进行冷却,但是本实施例停止该水冷却而进行试验。未吹入天然气时,废气的流量为79000Nm³/小时;气体组成为CO:50容积%、CO₂:15容积%、H₂:1容积%、N₂:34容积%。将添加的天然气设为与CO₂的流量相等的11850Nm³/小时。该天然气的CH₄含有率为92容积%,因此,CO₂和CH₄的摩尔比可以近似为约1:1。另外,转炉炉口附近的废气温度约为1700℃。

[0185] 将废气的流量计和气体分析仪6设置于二次集尘器(集尘机)的下游侧,将温度计10设置于一次集尘器(湿式集尘器)的上游侧。然后,开始添加天然气,并监测改性后的废气的温度、流量、组成。结果,废气的温度为980℃;流量为114400Nm³/小时;组成为CO:55容积%、CO₂:0.1容积%、H₂:21容积%、N₂:23.5容积%、CH₄:0.1容积%、O₂:小于0.1容积%,并且通过设置天然气吹入口可以在废气流路中没有任何问题地完成废气改性。通过反应,氢气增加到21倍,并在980℃时改性反应结束。

[0186] 实施例3

[0187] 如图9所示,在上部烟罩4上部的第一辐射部下端设置吹入口,除此之外,进行与实施例2同样的试验。该吹入口处的废气温度为约1300℃。

[0188] 与实施例1同样地开始添加天然气并监测改性后的废气的温度、流量、组成。结果,废气的温度为940℃;流量为77280Nm³/小时;组成为CO:63容积%、CO₂:7容积%、H₂:8容积%、N₂:21容积%、CH₄:小于0.1容积%、O₂:小于0.1容积%,并且可以在废气流路中没有任何问题地冷却废气。另外,通过反应,氢气增加到8倍,并在980℃时改性反应结束。

[0189] 实施例4

[0190] 炉尘粒子的制备

[0191] 向从300t的顶吹炉排出的废气中,跨过一次集尘器5和二次集尘器13两段注入水,并收集转炉炉尘。使用粗粒分离机从收集的含有转炉炉尘的废水中分离超过100μm的粗粒炉尘。然后,向残留的废水中添加凝集剂,并使微小粒子凝集沉淀来浓缩,然后,通过压滤机脱水,得到微粉炉尘。

[0192] 分别将这样得到的粗粒炉尘和微粉炉尘在105℃下干燥过夜,然后,使用研钵和碾槌粉碎到0.5mm以下,并再次在105℃下干燥2小时,然后用于活性评价试验。

[0193] 活性评价试验和结果

[0194] 该试验使用内径7cm、长200cm的石英制模拟试验炉来进行。使用CO:60容积%、CO₂:15容积%、H₂:1容积%、N₂:24容积%的混合气体作为转炉模拟气体。模拟气体的流量固定为850mL/分钟,甲烷气体的流量固定为与CO₂等量的127.5mL/分钟,并将其导入到填充了19ml炉尘的试验炉中。通过用电炉进行预加热从而将改性反应时的温度分别设为700℃、800℃、900℃、1000℃,分别对出口的气体组成进行分析,并从得到的气体组成以及炉尘与气体的接触时间算出表观速率常数K'。

[0195] 图10示出包括未添加炉尘的空白试验的评价结果。根据该结果,可以确认,炉尘作为催化剂发挥作用,具有优良的改性反应活性。

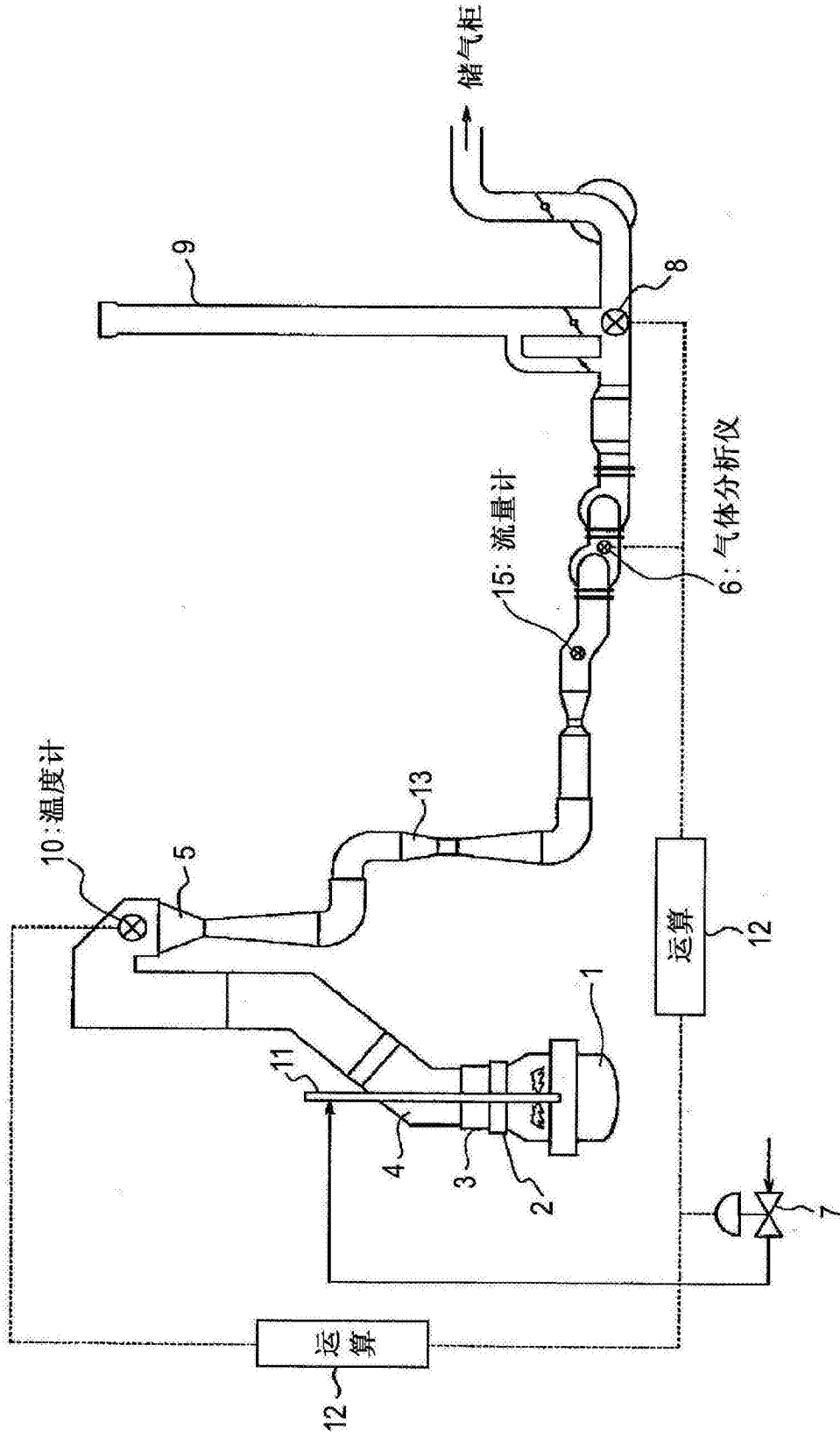


图1

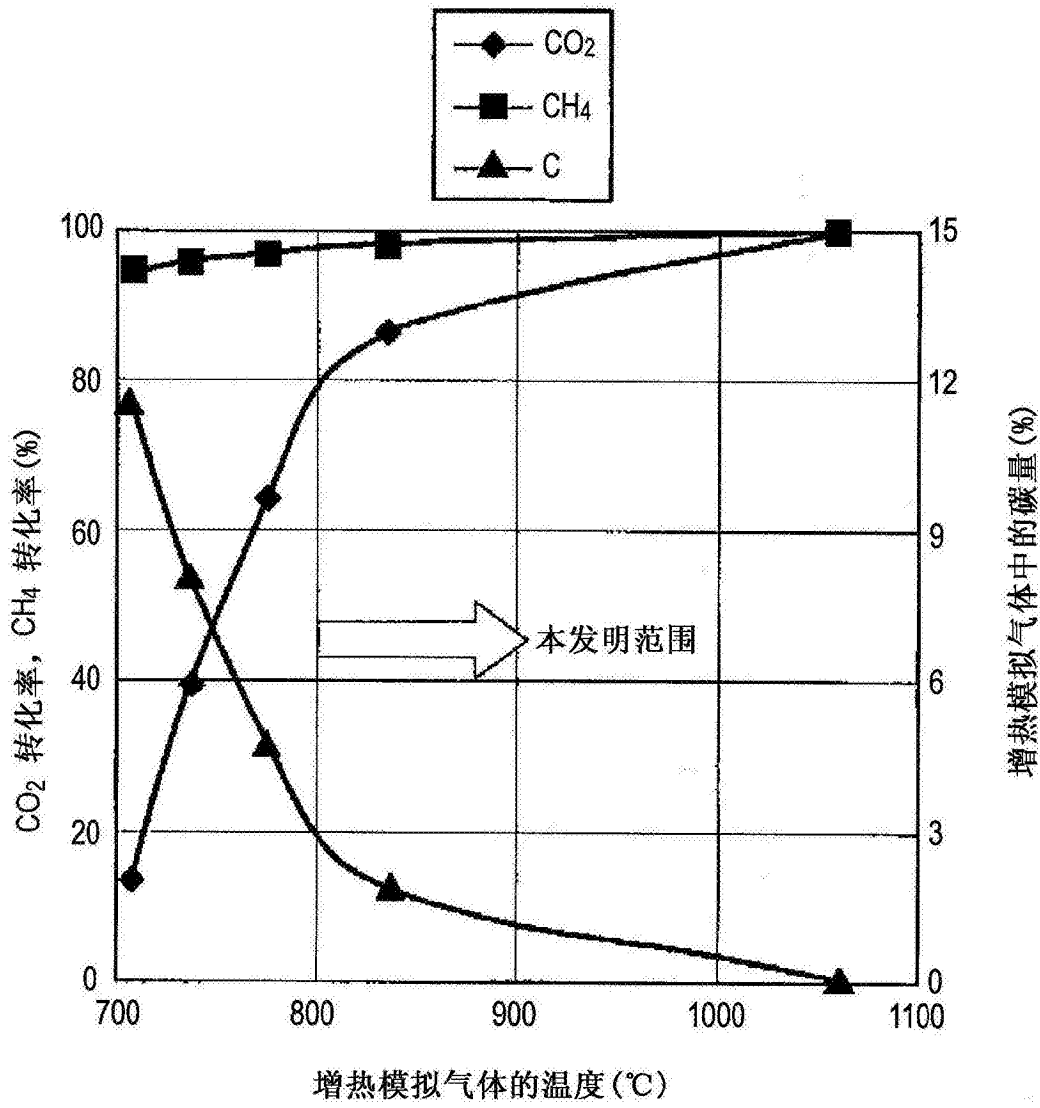


图2

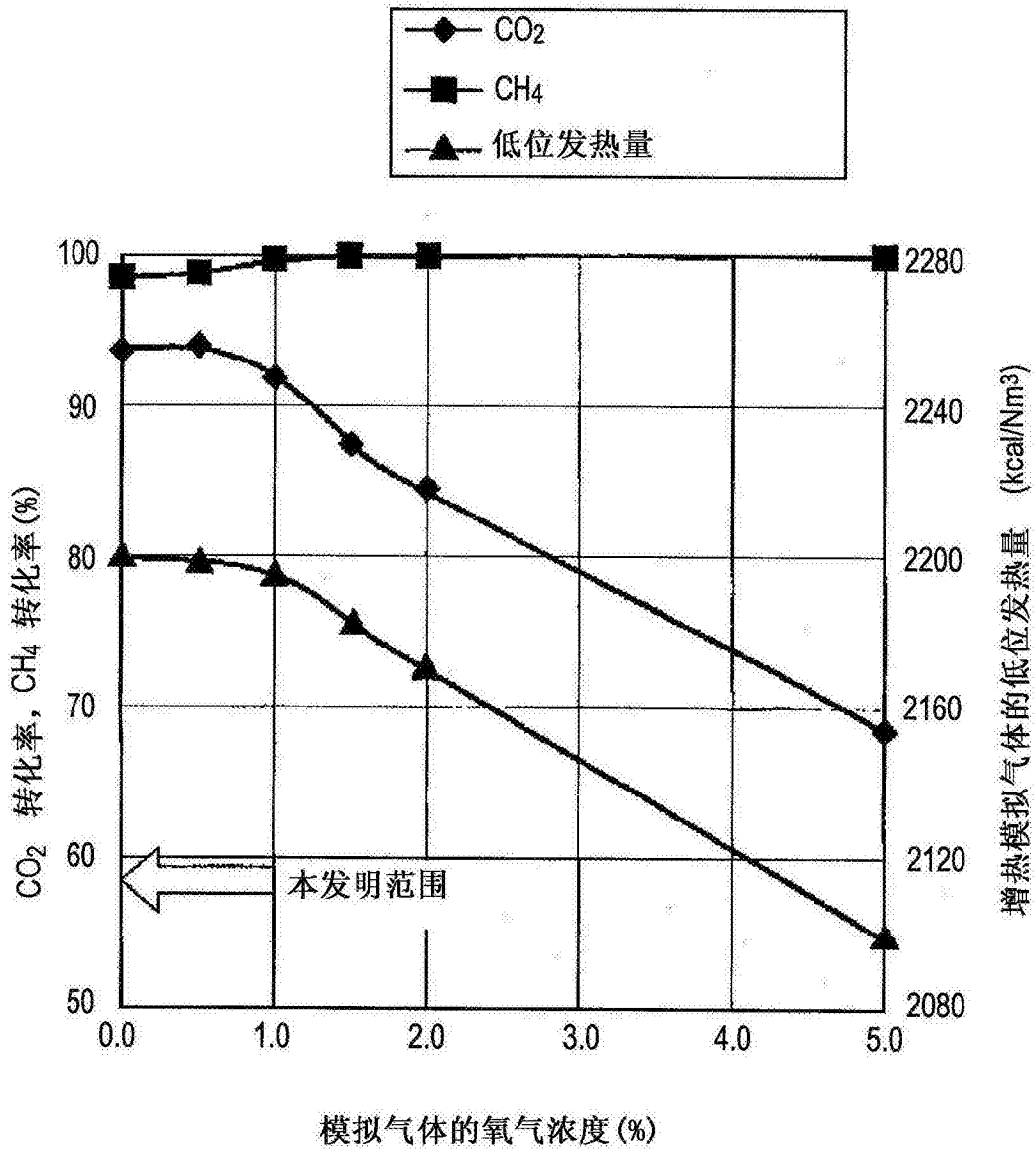


图3

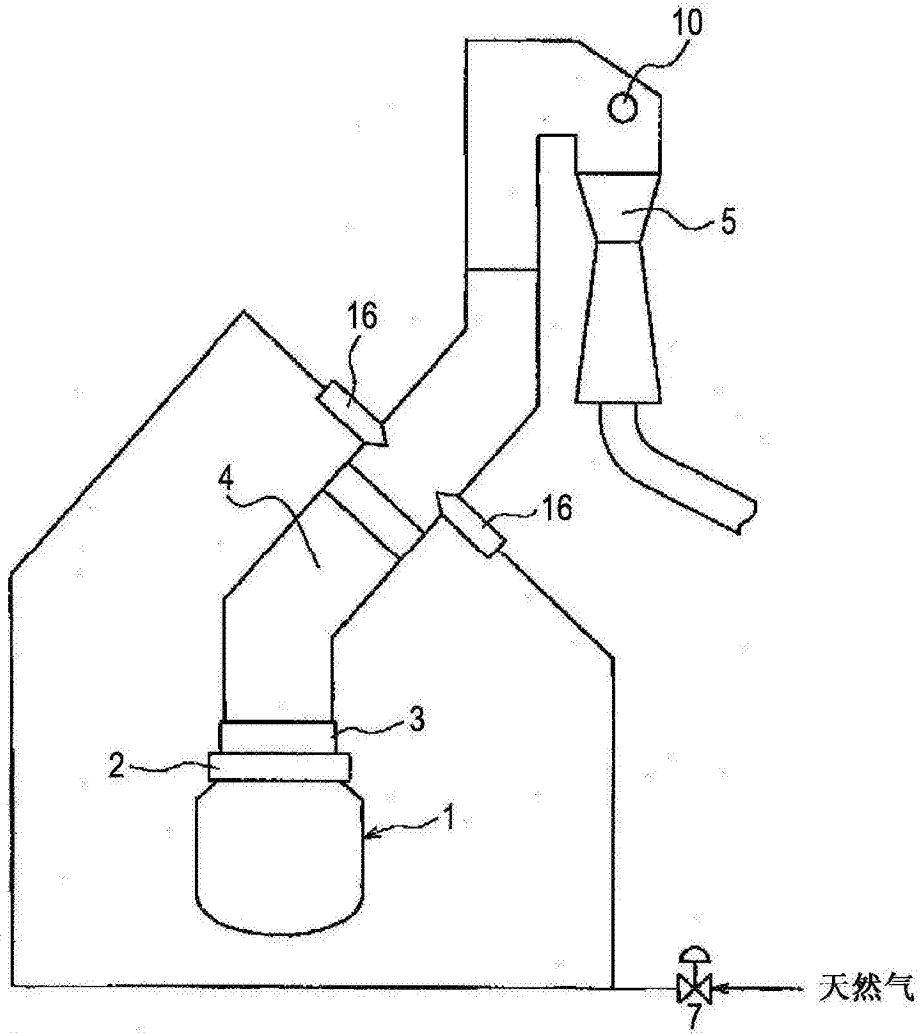


图4

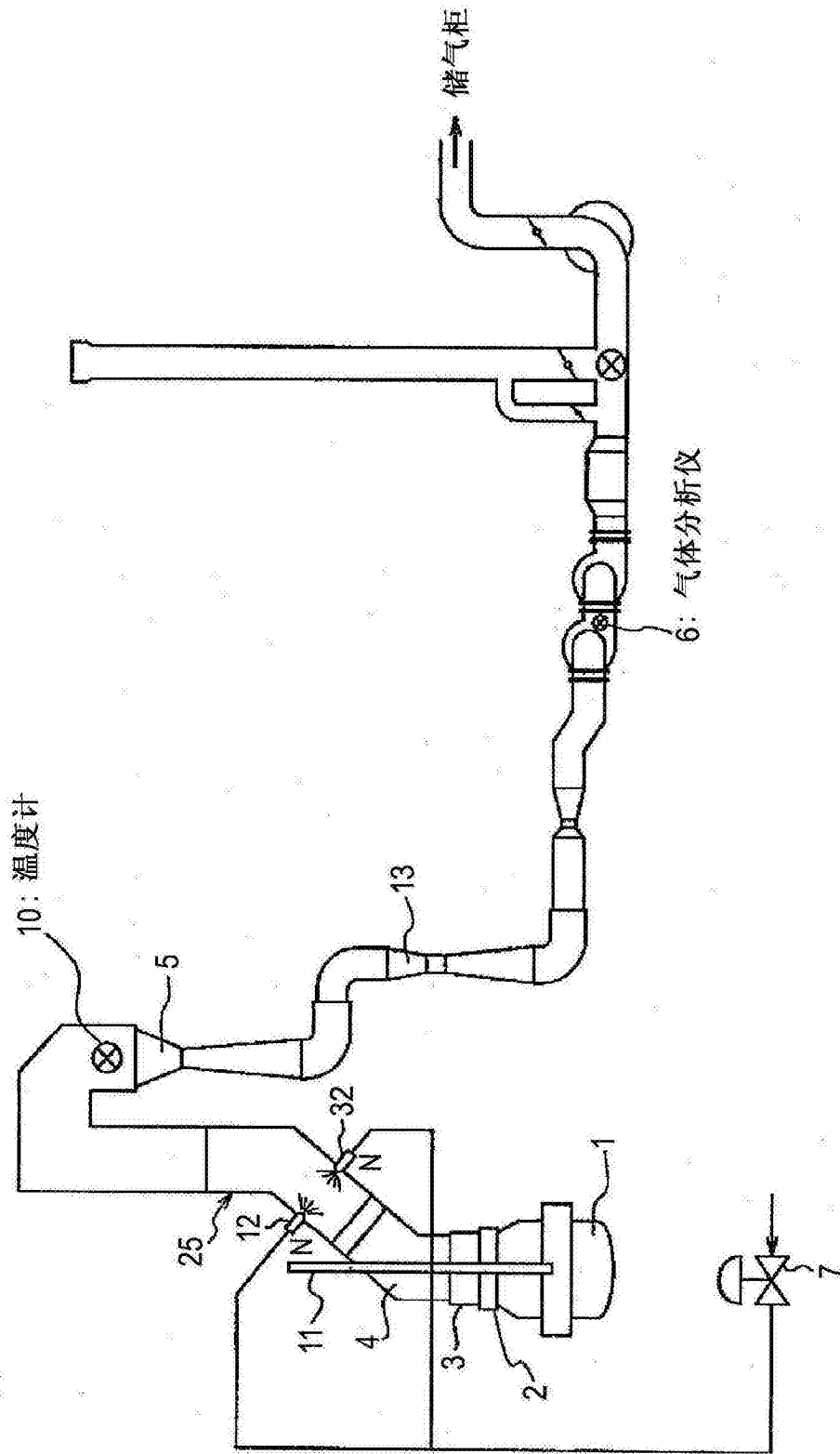


图5

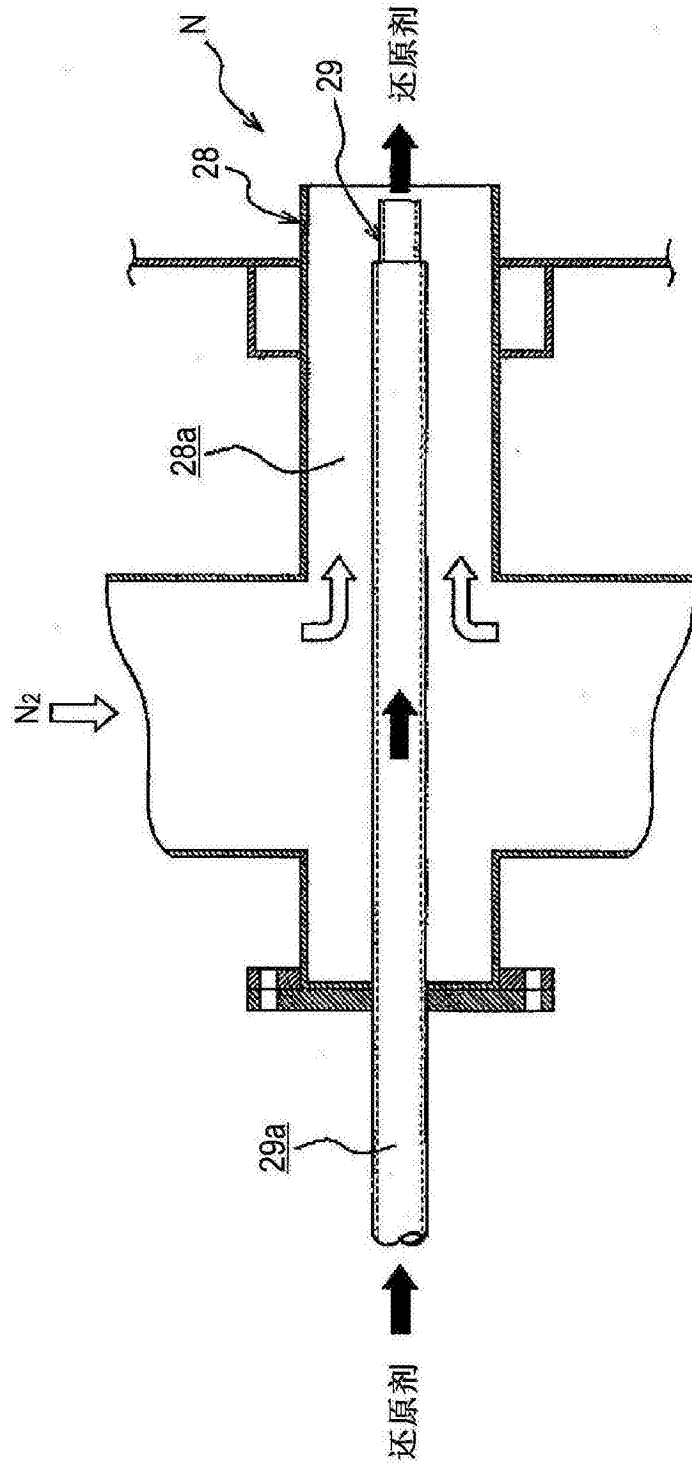


图6

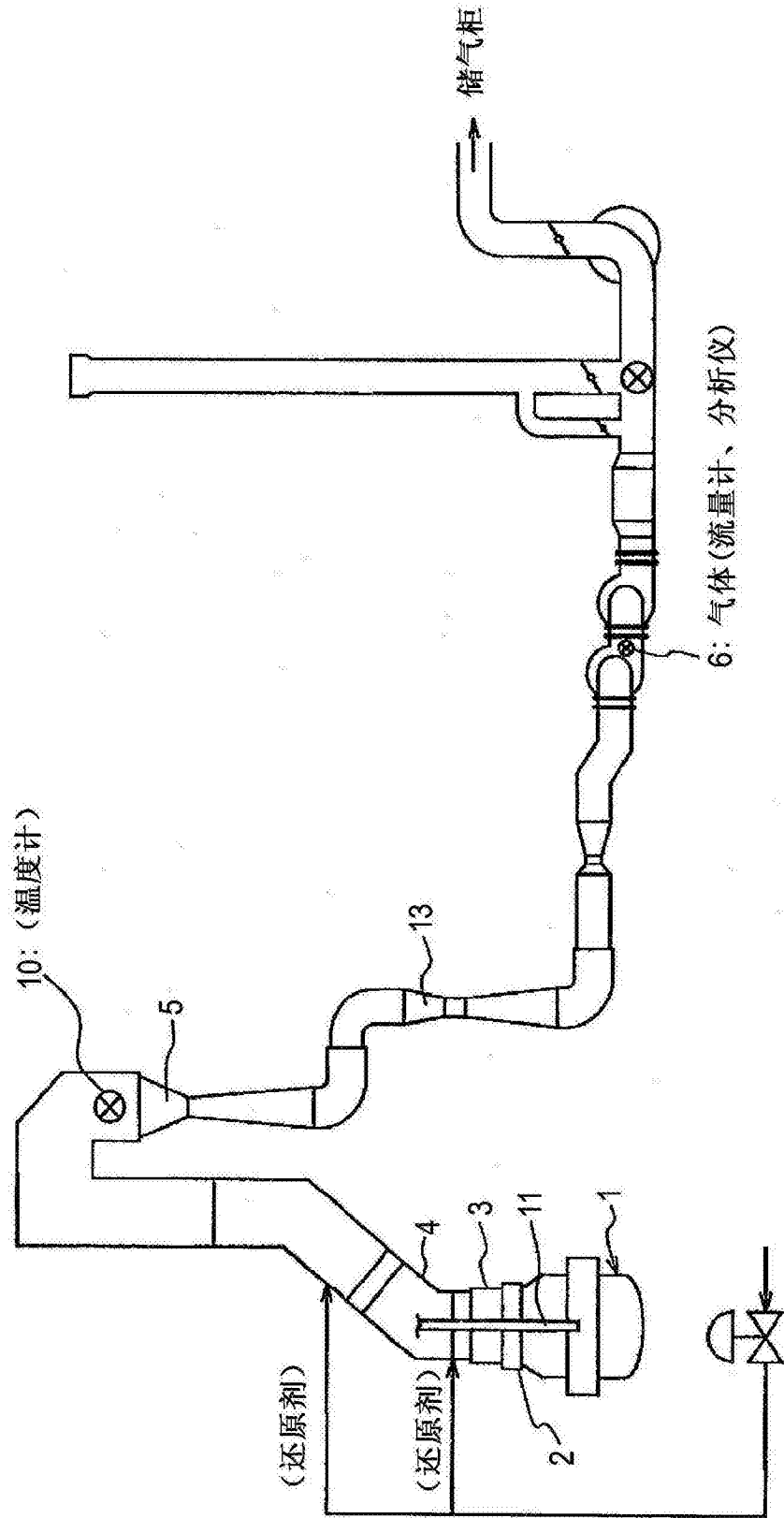


图7

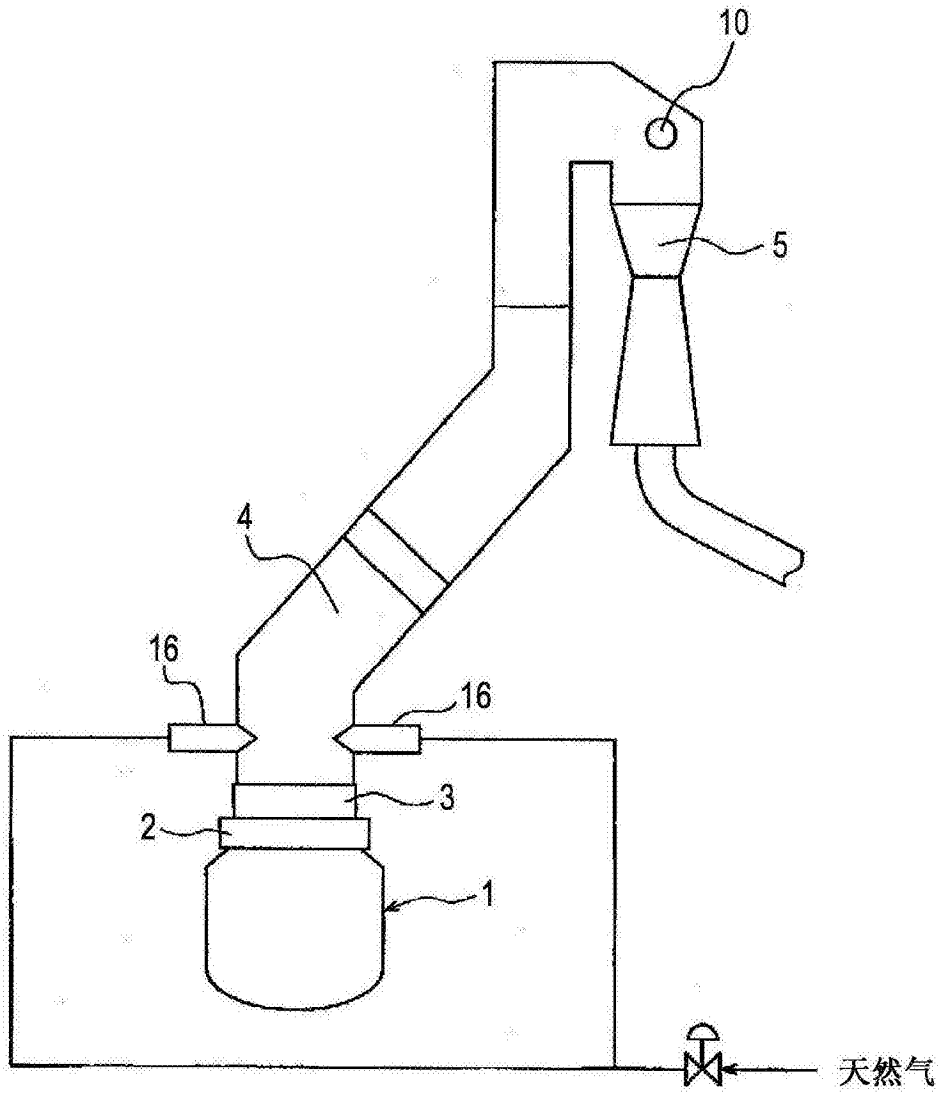


图8

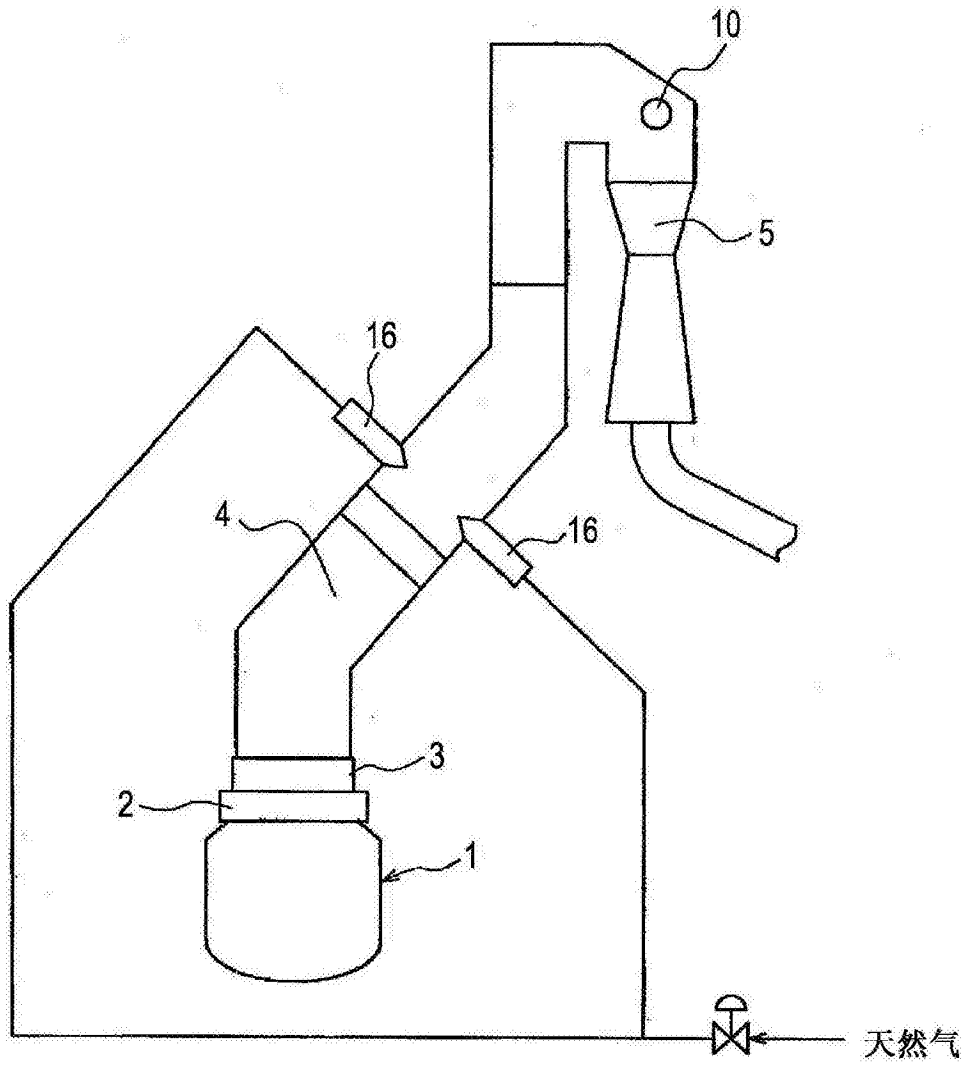


图9

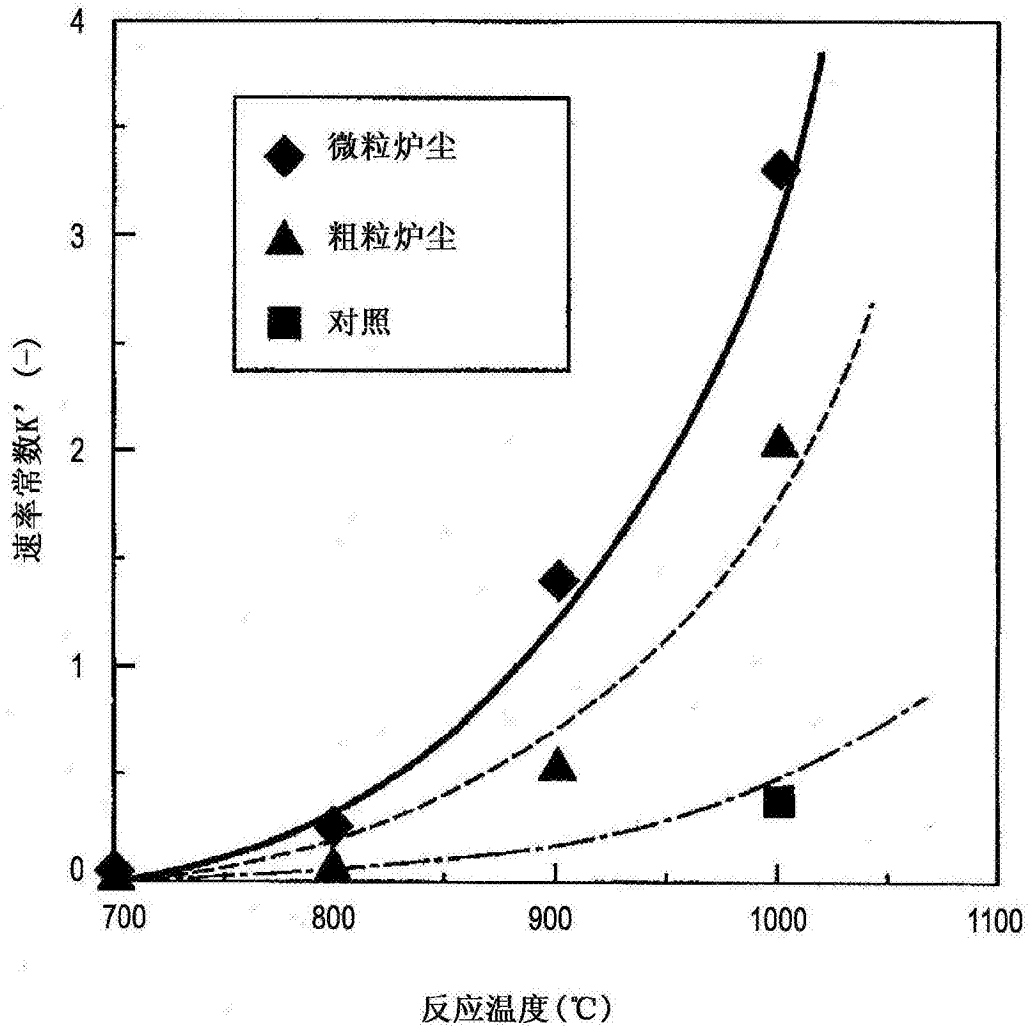


图10