

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1441/2009
(22) Anmeldetag: 11.09.2009
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2010

(51) Int. Cl. : **B01D 53/04** (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 3345379A1 DE 69907843T2
DE 102007030069A1

(73) Patentinhaber:
SIEMENS VAI METALS TECHNOLOGIES
GMBH & CO
A-4031 LINZ (AT)
L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION
D.PROCEDES GEORGES CLAUDE
F-75321 PARIS (FR)

(72) Erfinder:
MILLNER ROBERT DIPL.ING. (MBA)
LOOSDORF (AT)
PLAUL JAN-FRIEDEMANN DIPL.ING. DR.
LINZ (AT)
SCHENK JOHANNES LEOPOLD DIPL.ING.
DR.
LINZ (AT)
WIEDER KURT DIPL.ING.
SCHWERTBERG (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON CO₂ AUS ABGASEN, WIE ABGASE AUS ANLAGEN ZUR ROHEISENHERSTELLUNG ODER ABGASE AUS SYNTHESSEGASANLAGEN**

(57) Gezeigt wird ein Verfahren zur Entfernung von CO₂ aus Abgasen (9), wie Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung oder Abgase aus Synthesegasanlagen, bei welchem das CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption (14) entfernt wird, wobei die Wärme zur Regeneration des Absorptionsmittels zumindest teilweise aus einer Luftzerlegungsanlage (23) bezogen wird. Dadurch kann das CO₂ aus den Abgasen in größerem Ausmaß als bei Druckwechseladsorption von anderen Gasen getrennt werden und es kann dafür aber zusätzlich ein niederwertigerer Energieträger verwendet werden.

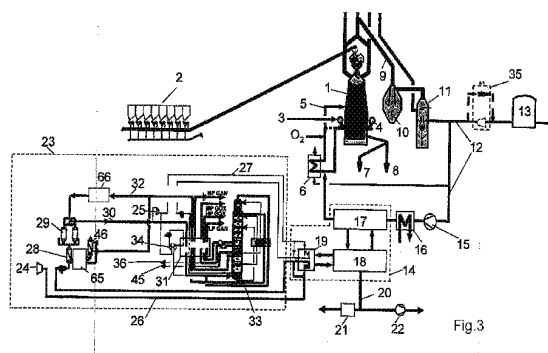


Fig.3

Beschreibung

[0001] Verfahren zur Entfernung von CO₂ aus Abgasen, wie Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung oder Abgase aus Synthesegasanlagen

[0002] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von CO₂ aus Abgasen, wie Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung oder Abgase aus Synthesegasanlagen, sowie eine entsprechende Anlage.

[0003] Zur Herstellung von Roheisen, womit auch die Herstellung roheisenähnlicher Produkte umfasst sein soll, gibt es im Wesentlichen zwei bekannte gängige Verfahren: das Hochofenverfahren und die Schmelzreduktion.

[0004] Beim Hochofenverfahren wird zuerst Roheisen aus Eisenerz mit Hilfe von Koks hergestellt. Außerdem kann zusätzlich Schrott eingesetzt werden. Danach wird durch weitere Verfahren aus Roheisen Stahl hergestellt. Das Eisenerz wird als Stückerz, Pellets oder Sinter zusammen mit den Reduktionsmitteln (meist Koks, oder auch Kohle, z.B. in Form einer Feinkohleeindüsanlage) und weiteren Bestandteilen (Kalkstein, Schlackenbildner, usw.) zum sogenannten Möller vermischt und anschließend in den Hochofen chargiert. Der Hochofen ist ein metallurgischer Reaktor, in dem im Gegenstrom die Möllersäule mit heißer Luft, dem sogenannten Heißwind, reagiert. Durch Verbrennen und Vergasen des Kohlenstoffs aus Koks und Kohle entstehen die für die Reaktion nötige Wärme und Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff, das einen wesentlichen Teil des Reduktionsgases darstellt und das die Möllersäule durchströmt und das Eisenerz reduziert. Als Ergebnis entstehen Roheisen und Schlacke, die periodisch abgestochen werden.

[0005] Im sogenannten Sauerstoffhochofen, welcher auch als Hochofen mit Topgas- oder Gichtgasrückführung bezeichnet wird, wird bei der Vergasung von Koks bzw. Kohle sauerstoffhaltiges Gas mit mehr als 90% Sauerstoffanteil (O₂) in den Hochofen eingeblasen.

[0006] Für das aus dem Hochofen austretende Gas, das sogenannte Top- oder Gichtgas, muss eine Gasreinigung vorgesehen werden (z.B. Staubabscheider und/oder Zyklone in Kombination mit Nasswäschern, Schlauchfiltereinheiten oder Heißgasfiltern). Weiters wird beim Sauerstoffhochofen meist ein Kompressor, vorzugsweise mit Nachkühler, für das in den Hochofen zurückgeführte Topgas vorgesehen sowie eine Vorrichtung zur CO₂-Entfernung, nach dem Stand der Technik meist mittels Druckwechsel-Adsorption.

[0007] Weitere Optionen für die Ausgestaltung eines Hochofenverfahrens sind ein Erhitzer für das Reduktionsgas und/oder eine Brennkammer für die teilweise Verbrennung mit Sauerstoff.

[0008] Die Nachteile des Hochofens sind die Anforderungen an die Einsatzmaterialien und der hohe Ausstoß an Kohlendioxid. Der eingesetzte Eisenträger und der Koks müssen stückig und hart sein, sodass genügend Hohlräume in der Möllersäule bestehen bleiben, die das Durchströmen durch den eingeblasenen Wind gewährleisten. Der CO₂-Ausstoß stellt eine starke Umweltbelastung dar. Deshalb gibt es Bestrebungen, die Hochofenroute abzulösen. Zu nennen sind hier die Eisenschwammherstellung auf Basis von Erdgas (MIDREX, HYL, FINMET) sowie die Schmelzreduktionsverfahren (Corex- und Finex-Verfahren).

[0009] Bei der Schmelzreduktion kommt ein Einschmelzvergaser zum Einsatz, in dem heißes flüssiges Metall hergestellt wird, sowie zumindest ein Reduktionsreaktor, in dem der Träger des Eisenerzes (Stückerz, Feinerz, Pellets, Sinter) mit Reduktionsgas reduziert wird, wobei das Reduktionsgas im Einschmelzvergaser durch Vergasung von Kohle (und gegebenenfalls eines kleinen Anteils von Koks) mit Sauerstoff (90% oder mehr) erzeugt wird.

[0010] Auch beim Schmelzreduktionsverfahren sind in der Regel

[0011] - Gasreinigungsanlagen (einerseits für das Topgas aus dem Reduktionsreaktor, andererseits für das Reduktionsgas aus dem Einschmelzvergaser),

[0012] - ein Kompressor, vorzugsweise mit Nachkühler, für das in den Reduktionsreaktor zurückgeführte Reduktionsgas,

[0013] - eine Vorrichtung zur CO₂-Entfernung, nach dem Stand der Technik meist mittels Druckwechsel-Adsorption

[0014] - sowie optional ein Erhitzer für das Reduktionsgas und/oder eine Brennkammer für die teilweise Verbrennung mit Sauerstoff vorgesehen.

[0015] Der Corex-Prozess ist ein zweistufiges Schmelzreduktionsverfahren (engl.: smelting reduction). Die Schmelzreduktion kombiniert den Prozess der Direktreduktion (Vorreduktion von Eisen zu Eisenschwamm) mit einem Schmelzprozess (Hauptreduktion).

[0016] Das ebenfalls bekannte Finex-Verfahren entspricht im Wesentlichen dem Corex-Verfahren, allerdings wird Eisenerz als Feinerz eingebracht.

[0017] Wenn der CO₂-Ausstoß in die Atmosphäre bei der Herstellung von Roheisen wesentlich reduziert werden soll, muss dieses aus den Abgasen aus der Roheisenerzeugung abgeschieden und in gebundener Form gespeichert werden (engl.: CO₂ Capture and Sequestration (CCS)).

[0018] Die Erfindung kann nicht nur bei der Roheisenerzeugung, sondern auch bei Synthesegasanlagen angewendet werden. Synthesegase sind alle wasserstoffhaltigen und meist auch CO-haltigen Gasgemische, die in einer Synthesereaktion zum Einsatz kommen sollen. Synthesegase können aus festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen hergestellt werden. Insbesondere fallen darunter die Kohlevergasung (Kohle wird mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff zu Wasserstoff und CO umgesetzt) und die Herstellung von Synthesegas aus Erdgas (Umsetzung von Methan mit Wasserdampf und/oder Sauerstoff zu Wasserstoff und CO). Auch in Synthesegasanlagen entsteht unerwünschtes CO₂, das es abzutrennen gilt.

[0019] Zur Abscheidung von CO₂ wird bisher vornehmlich die Druckwechsel-Adsorption (engl.: PSA - Pressure Swing Adsorption), insbesondere auch die Vakuum-Druckwechsel-Adsorption (engl.: VPSA - Vacuum Pressure Swing Adsorption) verwendet. Die Druckwechsel-Adsorption ist ein physikalisches Verfahren zur selektiven Zerlegung von Gasgemischen unter Druck. Spezielle poröse Materialien (z. B. aktiviertes Siliziumoxid (SiO₂), aktiviertes Aluminiumoxid (Al₂O₃), Zeolithe, Aktivkohle oder kombinierter Einsatz dieser Materialien) werden als Molekularsieb eingesetzt, um Moleküle entsprechend ihrer Adsorptionskräfte und/oder kinetischen Durchmesser zu adsorbieren. Bei der PSA wird ausgenutzt, dass Gase unterschiedlich stark an Oberflächen adsorbieren. Das Gasgemisch wird in eine Kolonne unter einem genau definierten Druck eingeleitet. Nun adsorbieren die unerwünschten Komponenten (hier CO₂ und H₂O) und der Wertstoff (hier CO, H₂, CH₄) strömt überwiegend ungehindert durch die Kolonne. Sobald das Adsorbens vollständig beladen ist, wird der Druck abgebaut und die Kolonne gespült. Zum Betreiben einer (V)PSA-Anlage wird für die Verdichtung des CO₂ beladenen Zufuhrsgases elektrischer Strom benötigt.

[0020] Der Produktgasstrom nach der Druckwechsel-Adsorption, der die Wertstoffe enthält, enthält bei Abgasen aus der Roheisenerzeugung noch etwa 2-6 vol% CO₂. Der Restgasstrom aus der (V)PSA Anlage enthält aber immer noch relativ hohe reduzierende Gasbestandteile (etwa CO, H₂), die für die Roheisenerzeugung verloren gehen.

[0021] Der Restgasstrom nach der Druckwechsel-Adsorption, der die unerwünschten Komponenten enthält, setzt sich bei Abgasen aus der Roheisenerzeugung in typischer Weise wie folgt zusammen:

Verbindung	vol% bei VPSA	vol% bei PSA
H ₂	2,2	5,5
N ₂	1,5	2,4
CO	10,9	16,8
CO ₂	82,1	72,2
CH ₄	0,7	0,9
H ₂ O	2,6	2,2

[0022] Das Restgas kann nicht einfach thermisch verwertet werden, weil es - aufgrund des niedrigen und/oder schwankenden Heizwerts von etwa $\pm 50\%$ - dazu mit anderen Brennstoffen angereichert werden müsste. Es würde auch den Heizwert des Exportgases (= jener Teil des Topgases, das aus dem Prozess der Roheisenerzeugung abgezogen wird) aus der Roheisenerzeugung vermindern, wenn man es zum Topgas des Hochofens oder der Schmelzreduktion mischt, was in der Folge auch den Wirkungsgrad eines mit dem Exportgas versorgten Kraftwerks, etwa eines Kombikraftwerks (engl.: combined cycle power plant, kurz CCGT) aufgrund der hohen Brenngaskompression und des niedrigeren Wirkungsgrades der Gasturbine vermindert. Bei einem Dampfkraftwerk oder Heizkessel würde die Flammentemperatur während der Verbrennung reduziert werden.

[0023] Wenn das CO_2 aus dem Restgas gebunden werden soll, muss das Restgas komprimiert werden, damit das CO_2 typischer Weise in flüssiger Form vorliegt, und anschließend muss das flüssige CO_2 in eine Lagerstätte eingebracht werden, wozu der Druck meist soweit erhöht werden muss, dass sich das CO_2 im flüssig-festen oder überkritischen Zustand befindet, wo CO_2 eine Dichte von etwa 1000 kg/m^3 hat.

[0024] Der überkritische Zustand ist ein Zustand oberhalb des kritischen Punktes im Phasendiagramm (siehe Fig. 1), der durch das Angleichen der Dichten von flüssiger und Gasphase gekennzeichnet ist. Die Unterschiede zwischen beiden Aggregatzuständen hören an diesem Punkt auf zu existieren.

[0025] Zu einer derart hohen Verdichtung muss ein mehrstufiger Kompressor mit hoher Leistung verwendet werden, um die typischen Dichten auf Leitungsniveau zu bringen, das sich etwa im Bereich von größer 0°C und größer 70 bar ($7.000.000 \text{ Pa}$), bevorzugter Weise bei 80-150 bar bei ambienten Temperaturen, befindet.

[0026] Allerdings ist das Restgas aus einer (V)PSA nicht geeignet, um gebunden zu werden, da es neben CO_2 einen relativ hohen Anteil an CO , H_2 , N_2 , CH_4 , etc. aufweist. Zum einen stellt der CO -Anteil ein Sicherheitsrisiko dar, da dies bei einer Leckage zur Gefährdung von Personen (CO -Vergiftung) und unter Umständen zur Entzündung oder Explosion führen kann. Weiters gehen die „Verunreinigungen“ CO , H_2 , ... des CO_2 für die Energiegewinnung bzw. die Reduktionsarbeit verloren und beeinflussen die physikalischen Eigenschaften des komprimierten Gases, welche aufgrund der schwankenden Anteile an CO , H_2 , usw. ebenfalls schwanken und die Messbarkeit, die Kompression, die Wasserlöslichkeit und die Transporteigenschaften schwanken lassen.

[0027] Durch die Verunreinigungen müssen auch die Entfernungen zwischen den Stationen, wo das transportierte verflüssigte Gasgemisch erneut komprimiert werden muss, reduziert werden, sodass die Betriebskosten aufgrund zusätzlicher Kompressoren bzw. Pumpen und deren Energiebedarf steigen. Oder es muss der Eingangsdruck in der Leitung erhöht werden, um die Anzahl bzw. die Leistung der zusätzlichen Pumpen und Kompressoren längs der Leitung zu verringern.

[0028] Untersuchungen betreffend den Einfluss von Verunreinigungen auf den Transport von verflüssigten Gasen hat die Newcastle University durchgeführt und veröffentlicht unter <http://www.geos.ed.ac.uk/ccs/UKCCSC/Newcastle> 2 07.ppt. Ein Diagramm dazu ist in Fig. 2 dargestellt.

[0029] Es ist daher eine Aufgabe der Erfindung, CO_2 aus Abgasen der Roheisenerzeugung oder der Synthesegaserzeugung in größerem Ausmaß als bei (V)PSA von anderen Gasen zu trennen, dafür aber zusätzlich einen niederwertigeren Energieträger als bei (V)PSA zu verwenden.

[0030] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, indem das CO_2 mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption entfernt wird, wobei die Wärme zur Regeneration des Absorptionsmittels zumindest teilweise (am besten zur Gänze) aus einer Luftzerlegungsanlage bezogen wird.

[0031] Unter „Luftzerlegungsanlage“ versteht man eine Anlage, in der Luft zuerst verdichtet,

verflüssigt und anschließend in einzelne Bestandteile (Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase) zerlegt wird.

[0032] Durch die Verwendung eines chemischen und/oder physikalischen Absorptionsprozesses können die Anteile der für die Roheisenerzeugung zurück gewonnenen Gase CO , H_2 , CH_4 gegenüber einer (V)PSA erhöht und der CO_2 -Anteil im Produktgas wesentlich (bis auf wenige ppmv) reduziert werden.

[0033] Die Verwendung von Abwärme aus einer bereits existierenden Anlage, hier einer Luftzerlegungsanlage, ist kostengünstiger als die Erzeugung von Dampf mit einem eigenen Aggregat nur für die Desorption. Zudem ist die Verwendung eines niederwertigen Energieträgers wie Heißluft aus ökonomischer und ökologischer Sicht einem hochwertigen Energieträger wie Dampf vorzuziehen. Die Entnahme von Wärme aus einer laufenden Luftzerlegungsanlage ist zudem flexibler möglich als die Erzeugung von Dampf in einem eigens für die CO_2 -Entfernung betriebenen Dampfgenerator. Weiters besitzt eine Luftzerlegungsanlage eine sehr hohe Verfügbarkeit, welche über jener einer Roheisenerzeugungsanlage liegt.

[0034] Die Kombination von Luftzerlegungsanlage einerseits und Roheisen- oder Synthesegasherstellung andererseits ist auch deswegen vorteilhaft, weil der in der Luftzerlegungsanlage abgetrennte Sauerstoff bei der Roheisen- oder Synthesegasherstellung eingesetzt werden kann.

[0035] Der Restgasstrom nach der chemischen und/oder physikalischen Absorption enthält hauptsächlich CO_2 und nach dem Entfernen von H_2S nur mehr Spuren von H_2S und kann daher direkt in die Atmosphäre entlassen und/oder eben einer CO_2 -Verdichtung mit anschließender CO_2 -Lagerung zugeführt werden (engl.: sequestration, z.B. EOR - enhanced oil recovery, EGR - enhanced gas recovery) und/oder aber auch als Ersatz für N_2 bei der Eisenherstellung und Kohlevergasung verwendet werden: der Restgasstrom besteht hauptsächlich aus CO_2 und kann daher für Chargiereinrichtungen, Sperrdichtungen und ausgewählte Spül- und Kühlgasverbraucher verwendet werden.

[0036] Aufgrund des geringen Gehalts an Verunreinigungen ist der Energieaufwand für die Kompression des Restgasstroms aus der chemischen und/oder physikalischen Absorption bis zum flüssig-festen oder superkritischen Zustand ($> 73,3$ bar) um etwa 20-30% niedriger als für Restgas aus einer (V)PSA. Folglich erhöhen sich in den Gasleitungen auch die Abstände zwischen den Stationen, wo das Gas erneut komprimiert werden muss. Sowohl die Anschaffungskosten als auch die Betriebskosten für die CO_2 -Aufbereitung werden dadurch gesenkt.

[0037] Im Vergleich zur Druckwechsel-Adsorption arbeitet die chemische und/oder physikalische Absorption mit geringeren Drücken beim zu reinigenden Gas und einem geringeren Druckabfall bei der Entfernung des CO_2 , sodass auch hier Energie eingespart wird. Im Gegensatz zu einer VPSA werden auch keine Vakuumkompressoren benötigt, die ebenfalls viel Energie verbrauchen. Der geringe Energieverbrauch ist vor allem für jene Länder ein Vorteil, wo Energie knapp und/oder teuer ist.

[0038] Durch den nun höheren Anteil von brennbaren Stoffen im erfindungsgemäß gereinigten Abgas der Roheisenherstellung bzw. Synthesegasherstellung kann die Anlagenleistung erhöht bzw. deren spezifischen Verbrauchswerte gesenkt werden oder aber auch bei der Verbrennung dieses Gases in einem Kraftwerk ein höherer Wirkungsgrad des Kraftwerks realisiert werden.

[0039] Die Investitionskosten für ein chemisches und/oder physikalisches Absorptionsverfahren sind vergleichbar mit jenen für eine VPSA Anlage. Aber das Absorptionsverfahren braucht große Mengen an Wärme. Dieser Wärme wäre teuer, wenn sie eigens hergestellt werden müsste und nicht mittels einer bereits bestehenden Wärmequelle bereit gestellt werden kann.

[0040] Chemische Absorptionsverfahren zeichnen sich dadurch aus, dass das abzuscheidende Gas mit dem Absorptionsmittel teilweise bis vollständig eine feste oder lockere chemische Bindung eingeht. Bei einem physikalischen Absorptionsverfahren wird das abzuscheidende Gas ohne Veränderung seiner stofflichen Eigenschaften im Absorptionsmittel gelöst, es wirken die Van-der-Waalschen Kräfte. Darüber hinaus gibt es noch Verfahren, bei denen sowohl chemi-

sche als auch physikalische Bindungskräfte zum Tragen kommen und die als Hybridwäschen bezeichnet werden.

[0041] Es gibt verschiedene chemische Absorptionsverfahren, die für diese Erfindung geeignet sind:

[0042] Ein erstes Absorptionsverfahren ist durch die Verwendung von Kaliumkarbonat als Absorptionsmittel gekennzeichnet. Es wird heißes Kaliumkarbonat verwendet (engl. Hot potassium carbonate (HPC) oder "Hot Pot"). Je nach Anbieter dieses Verfahrens werden dem Kaliumkarbonat verschiedene Stoffe beigemengt: Aktivatoren, welche die CO₂-Abscheidung erhöhen sollen, und Inhibitoren, welche die Korrosion verringern sollen. Ein weit verbreitetes Verfahren dieser Art ist unter dem Namen Benfield-Verfahren bekannt und wird von UOP angeboten. Beim Benfield-Verfahren wird etwa 0,75 kg Dampf pro Nm³ zu reinigendes Gas benötigt.

[0043] Ein zweites Absorptionsverfahren ist als Aminwäsche mit mehreren Unterverfahren bekannt. Dabei werden in einem ersten Schritt leicht alkalische wässrige Lösungen von Aminen (zumeist Ethanolamin-Derivate) eingesetzt, die die sauren Gase, also etwa das CO₂, reversibel chemisch absorbieren. In einem zweiten Verfahrensschritt wird das saure Gas thermisch (durch Erhitzen) wieder vom Amin getrennt und das zurück gewonnene Amin erneut zur Wäsche eingesetzt.

[0044] Bekannte Verfahren dazu sind das Amine Guard FS-Verfahren von UOP, das eine Verringerung des CO₂-Gehalts auf 50 ppmv und des H₂S-Gehalts auf 1 ppmv leistet. Der Dampfbedarf dieses Verfahrens ist etwa 1,05 kg Dampf pro Nm³ zu reinigendes Gas.

[0045] Amine, etwa Diethanolamin (DEA), werden auch als Aktivatoren für Absorptionsverfahren mit Verwendung von Kaliumkarbonat, etwa für das Benfield-Verfahren, verwendet.

[0046] Für die Aminwäsche können primäre Amine verwendet werden, wie Methylamin, Monoethanolamin (MEA) und/oder Diglycolamin (DGA).

[0047] Für die Aminwäsche können zusätzlich oder alternativ zu primären Aminen sekundäre Amine verwendet werden, etwa Diethanolamin (DEA) und/oder Diisopropanolamin (DIPA).

[0048] Zusätzlich oder alternativ zu primären und/oder sekundären Aminen können auch tertiäre Amine verwendet werden, etwa Triethanolamin (TEA) und/oder Methyldiethanolamin (MDEA). Ein bestehendes Verfahren hierzu stellt das aMDEA-Verfahren der Firma BASF (angeboten von Linde und Lurgi) dar, welches aktiviertes Methyldiethanolamin (MDEA) verwendet. Der Dampfbedarf dieses Verfahrens liegt bei etwa 0,85 kg Dampf pro Nm³ zu reinigendes Gas.

[0049] Es gibt auch verschiedene physikalische Absorptionsverfahren, die für diese Erfindung geeignet sind, einige der wichtigsten Vertreter sind das sogenannte Purisol®-Verfahren, das Rectisol®-Verfahren und das Selexol-Verfahren.

[0050] Beim Purisol®-Verfahren wird N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) als Absorptionsmittel verwendet, die Regeneration des Absorptionsmittels erfolgt mittels Dampf über indirekte Wärmetauscher, wobei der Dampfbedarf bei etwa 1417 kg/MM scf = ca. 0,050 kg/Nm³, liegt. Es können dabei alle Arten von Wärmeaustauschmedien verwendet werden: Luft, Stickstoff, Dampf, Thermoöl, etc..

[0051] Beim Rectisol®-Verfahren wird gekühltes Methanol (CH₃OH) als Absorptionsmittel eingesetzt. Die Regeneration des Absorptionsmittels erfolgt mittels Dampf über indirekte Wärmetauscher, wobei das Absorptionsmittel nur auf nur ca. 65°C aufgewärmt wird. Der Dampfbedarf liegt bei etwa 1157 kg/MM scf = ca. 0,041 kg/Nm³ zu reinigendes Gas. Es können dabei alle Arten von Wärmeaustauschmedien verwendet werden: Luft, Stickstoff, Dampf, Thermoöl, etc..

[0052] Beim Selexol-Verfahren wird als Absorptionsmittel eine Mischung von Dimethylethern von Polyethylenglykol verwendet. Die Regeneration erfolgt mit Dampf, wobei ein direkter Kontakt des Absorptionsmittels mit Dampf oder einem Inertgas (z.B. Stickstoff) notwendig ist.

[0053] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann vorteilhaft Topgas aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen mit Topgasrückführung, welcher überwiegend mit

Sauerstoff anstelle von Heißwind betrieben wird, von CO₂ gereinigt werden.

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Abgasen aus Schmelzreduktionsanlagen am besten zur CO₂-Reinigung von zumindest einem der folgenden Abgase angewendet:

[0055] - Abgas (sogenanntes Überschussgas) aus einem Einschmelzvergaser,

[0056] - Abgas aus zumindest einem Reduktionsreaktor,

[0057] - Abgas (sogenanntes Topgas) aus zumindest einem Festbettreaktor zur Vorwärmung und Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts.

[0058] Um die reduzierenden Bestandteile des Gases nach der CO₂-Entfernung für die Roheisenherstellung bzw. Synthesegasherstellung besser auszunützen, kann vorgesehen werden, dass zumindest ein Teil des gereinigten Abgases wieder als Reduktionsgas zur Roheisenherstellung verwendet wird.

[0059] Die für die Regeneration des Absorptionsmittels notwendige Energie kann dadurch erzeugt werden, dass heiße Luft aus der Luftzerlegungsanlage in einen Wärmetauscher zur Erwärmung und Regeneration des Absorptionsmittels geleitet wird. Es kann etwa heiße Luft aus dem Hauptluftkompressor (engl. Main air compressor) und/oder dem Boosterluftkompressor (engl. Booster air compressor) verwendet werden.

[0060] Die Wärme aus der Luftzerlegungsanlage kann auch mittels eines Wärmeträgermediums (z.B. Wasserdampf), das von heißer Luft aus der Luftzerlegungsanlage (aus dem Hauptluftkompressor und/oder dem Boosterluftkompressor) erwärmt wird, zur Regeneration des Absorptionsmittels zur Verfügung gestellt werden. Das Wärmeträgermedium kann dabei beispielsweise in einer geschlossenen Schleife (closed loop) geführt werden.

[0061] Bei einer dem erfindungsgemäßen Verfahren entsprechenden Vorrichtung ist eine Anlage zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption vorgesehen, wobei der Anlagenteil zur Regeneration des Absorptionsmittels so mit einer Luftzerlegungsanlage verbunden ist, dass die darin erzeugte Wärme zumindest teilweise zur Regeneration des Absorptionsmittels verwendet werden kann.

[0062] Insbesondere kann für das Hochofenverfahren eine Leitung vorgesehen sein, mit welcher Topgas aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen mit Topgasrückführung, in die Anlage zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption geleitet werden kann.

[0063] Bei einem Schmelzreduktionsverfahren wäre dann entsprechend zumindest eine Leitung vorgesehen, mit welcher Abgas aus einer Schmelzreduktionsanlage in die Anlage zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption geleitet werden kann.

[0064] Zumindest eine dieser Leitungen kann mit zumindest einer der folgenden Einrichtungen verbunden sein:

[0065] - mit einem Einschmelzvergaser,

[0066] - mit einem oder mehreren Reduktionsreaktoren,

[0067] - mit einem Festbettreaktor zur Vorwärmung und/oder Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts.

[0068] Eine weitere Ausführungsform besteht darin, dass eine Leitung vorgesehen ist, mit der zumindest ein Teil des gereinigten Abgases wieder als Reduktionsgas zur Roheisenherstellung zurück geleitet werden kann.

[0069] Weiters kann zumindest eine Leitung vorgesehen sein, mit der heiße Luft aus der Luftzerlegungsanlage, insbesondere aus dem Hauptluftkompressor und/oder dem Boosterluftkompressor, in einen Wärmetauscher zur Erwärmung und Regeneration des Absorptionsmittels geleitet wird.

[0070] Die Erfindung wird im Folgenden anhand der beispielhaften und schematischen Figuren

näher erläutert.

[0071] Fig. 1 zeigt ein Phasendiagramm von CO_2 .

[0072] Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen Verunreinigungen von Gasen und den hierfür notwendigen Verdichtungsstationen beim Transport von verflüssigten Gasen.

[0073] Fig. 3 zeigt die erfindungsgemäße Verbindung zwischen einem Hochofen und einer Luftzerlegungsanlage.

[0074] Fig. 4 zeigt die erfindungsgemäße Verbindung zwischen einer Anlage zur Schmelzreduktion und einer Luftzerlegungsanlage.

[0075] In Fig. 1 ist Phasendiagramm von CO_2 dargestellt. Auf der waagrechten Achse ist die Temperatur in K aufgetragen, auf der senkrechten Achse der Druck in bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pascal}$). Die einzelnen Aggregatzustände (Feststoff bzw. fest, Flüssigkeit bzw. flüssig und Gas bzw. gasförmig) sind durch Linien voneinander getrennt.

[0076] Der Tripelpunkt ist jener Punkt, wo feste, flüssige und gasförmige Phase zusammentreffen.

[0077] Der überkritische Zustand (überkritisches Fluid) ist ein Zustand oberhalb des kritischen Punktes im Phasendiagramm, der durch das Angleichen der Dichten von flüssiger und Gasphase gekennzeichnet ist. Die Unterschiede zwischen beiden Aggregatzuständen hören an diesem Punkt auf zu existieren.

[0078] In Fig. 2 ist der Zusammenhang zwischen Verunreinigungen von Gasen und den hierfür notwendigen Verdichtungsstationen beim Transport von verflüssigten Gasen dargestellt.

[0079] Auf der waagrechten Achse sind die Verunreinigungen in % des Gasvolumens aufgetragen, auf der senkrechten Achse der Abstand zwischen den Verdichterstationen in km.

[0080] Für jede Verunreinigung ist eine eigene Kurve eingezeichnet. Bei 10% Verunreinigung (rechter Rand der Darstellung) ergibt sich die geringste Beeinflussung auf den Abstand der Verdichterstationen bei H_2S , gefolgt von SO_2 , CH_4 , Ar, O_2 , N_2 und CO gleichauf, dann NO_2 , den größten Einfluss hat H_2 , wo die Kurve fast gegen Null geht.

[0081] In Fig. 3 ist ein Sauerstoffhochofen 1 mit Topgasrückführung dargestellt, in welchen Eisenerz aus einer Sinteranlage 2 sowie Koks (nicht dargestellt) zugeführt wird.

[0082] Sauerstoffhältiges Gas 3 mit einem Sauerstoffgehalt $> 80\%$ wird in die Ringleitung 4 eingebracht, ebenso wird im Reduktionsgasofen 6 erwärmtes Reduktionsgas 5 gemeinsam mit kaltem oder vorgewärmtem Sauerstoff O_2 in den Hochofen 1 eingebracht, Schlacke 7 und Roh-eisen 8 werden unten abgezogen. An der Oberseite des Hochofens 1 wird das Top oder Gichtgas 9 entnommen und in einem Staubabscheider oder Zyklon 10 vorgereinigt und einem Nasswäscher 11 (oder einem Schlauchfilter bzw. Heißgasfiltersystem) nochmals gereinigt. Das so gereinigte Top- oder Gichtgas 9 kann einerseits direkt als Exportgas 12 aus dem Hochofensystem entnommen und einem Exportgasbehälter 13 zugeführt werden, andererseits kann es einer Anlage 14 zur chemischen Absorption von CO_2 zugeführt werden, wobei das gereinigte Top- oder Gichtgas 9 zuvor in einem Kompressor 15 verdichtet (auf etwa 2-6 barg (je nach Gichtgasdruck)) und in einem Nachkühler 16 auf etwa $30-60^\circ\text{C}$ abgekühlt wird.

[0083] Die Anlage 14 zur chemischen Absorption von CO_2 besteht im Wesentlichen aus einem Absorber 17 und einem Stripper 18. Derartige Anlagen sind aus dem Stand der Technik bekannt und sollen daher hier nur in Grundzügen beschrieben werden. Im Absorber 17 wird das zu reinigende Top- oder Gichtgas 9 von unten eingebracht, während von oben eine die sauren Bestandteile des Gases (im Wesentlichen CO_2 , H_2S) absorbierende Lösung, etwa eine Aminlösung, nach unten strömt. Hier wird nun das CO_2 aus dem Top- oder Gichtgas entfernt und das gereinigte Gas wieder dem Hochofen 1 zugeführt.

[0084] Das beladene Absorbens wird von oben in den Stripper 18 geleitet. Im unteren Bereich wird die Absorbensflüssigkeit über einen indirekten Wärmetauscher mit heißer Luft mit ca. $250-$

300°C oder Dampf aus der Luftzerlegungsanlage 23 beaufschlagt und auf >100°C, insbesondere 110-120°C erwärmt, wodurch die sauren Gase, insbesondere das CO₂, wieder als Restgas 20 freigesetzt werden. Das Restgas 20 kann entweder nach einer H₂S-Reinigung 21 wieder in die Atmosphäre entlassen werden und/oder einem weiteren Verdichter 22 zur Verflüssigung von CO₂ zugeführt werden, um es dann fortzuleiten und etwa unterirdisch zu lagern oder um es als Ersatz für Stickstoff bei der Eisenherstellung oder Kohlevergasung zu verwenden, etwa für Chargiereinrichtungen, Sperrdichtungen und ausgewählte Spül- und Kühlgasverbraucher.

[0085] Der Druckenergieinhalt des Exportgases 12 kann auch in einer Expansionsturbine 35 (engl. Top gas pressure recovery turbine) ausgenutzt werden, die in diesem Beispiel vor dem Exportgasbehälter 13 angeordnet ist.

[0086] Die Wärme für die Regeneration des Absorptionsmittels im Stripper 18 wird in einem Wärmetauscher 19 erzeugt, der von einem oder zwei Heißgasströmen aus einer Luftzerlegungsanlage 23 gespeist wird: ein Gasstrom 26 kommt aus dem Hauptluftkompressor 24 und hat einen Druck von ca. 4-12 bar_g, insbesondere von etwa 5 bar_g, und eine Temperatur von etwa 280°C; ein zweiter Gasstrom 27 kommt aus dem Boosterluftkompressor 25 und hat einen Druck von 5 bis 25 bar_g, insbesondere von 23 bar_g, und eine Temperatur von ca. 200°C. Alternativ kann auch zunächst der Wärmetausch von heißer Luft auf ein alternatives Wärmeträgermedium (z.B. Wasser/Dampf, Thermoöl, Stickstoff) und anschließend vom Wärmeträgermedium auf die Absorptionsflüssigkeit erfolgen.

[0087] Der Hauptluftkompressor 24 saugt Umgebungsluft an, die eine Temperatur von etwa 20°C und Atmosphärendruck aufweist. Sie besteht zu etwa 77% aus Stickstoff, zu etwa 21% aus Sauerstoff, zu etwa 1% aus Wasserdampf und ca. 0,9% aus Argon.

[0088] Nach dem Hauptluftkompressor 24 hat die Luft eine Temperatur von etwa 280°C und einen Druck von etwa 5,2 barg.

[0089] Im Wärmetauscher 19 wird die Luft aus der Luftzerlegungsanlage 23 auf etwa 180°C abgekühlt.

[0090] Mit einer Luftzerlegungsanlage 23 kann Luft in ihre Bestandteile zerlegt werden. Luft ist ein Gasgemisch aus Stickstoff (78 %), Sauerstoff (21 %), Argon(0,9 %) und weiteren Edelgasen. Zuerst wird die Luft verflüssigt, dann mittels Rektifikation in ihre Bestandteile getrennt. Da diese Verfahren bereits lange bekannt sind, sollen sie hier nur in ihren Grundzügen beschrieben werden, sofern diese für die Erfindung wesentlich sind.

[0091] In einem ersten Schritt wird die aus der Umgebung angesaugte Luft zunächst im Hauptluftkompressor 24 auf ca. 5,2 barg verdichtet, wodurch sich die Luft auf etwa 280°C erwärmt. Dieser Gasstrom 26 oder ein alternatives Wärmeträgermedium wird dann erfindungsgemäß in den Wärmetauscher 19 der Anlage 14 zur chemischen Absorption von CO₂ geleitet, wo er die Absorptionsflüssigkeit erwärmt.

[0092] Zusätzlich zum Hauptluftkompressor 24 kann ein Boosterluftkompressor 25 vorgesehen sein, der einen Teilstrom (30-60%) des im Hauptluftkompressor 24 verdichteten und im Wasserturm 28 und Adsorber 29 gereinigten Luftstroms 30 weiter verdichtet, etwa auf ca. 23 bar_g, wodurch sich die Luft auf etwa 200°C erwärmt. Die vom Boosterluftkompressor 25 verdichtete Luft wird nicht gänzlich sofort der Cold Box 31 zugeführt, sondern zumindest ein Teil 27 erfindungsgemäß zuerst in den Wärmetauscher 19, wo sie Wärme zur Erwärmung der Absorptionsflüssigkeit abgibt. Der andere Teil wird über einen turbinenbetriebenen Kompressor 34 verdichtet und dann der Cold Box 31 zugeführt, wobei auch ein Teil (etwa 3-12% der Hauptluftmenge) der abgekühlten Luft aus der Cold Box 31 wieder zum Kompressor 34 zurückgeführt wird.

[0093] Bei der herkömmlichen Luftzerlegung wird die im Hauptluftkompressor 24 verdichtete Luft 26 direkt einer Reinigung zugeführt, bei der vorliegenden Erfindung wird die im Wärmetauscher 19 abgekühlte Luft in einem Wasserturm 28 mit Wasser vorgekühlt und in einem Adsorber 29 von Unreinheiten wie Staub, Kohlendioxid, Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen befreit.

[0094] Der derart gereinigte Luftstrom 30 wird dann der sogenannten Cold Box 31 zugeleitet,

einem Wärmetauscher, in welchem der Luftstrom 30 durch kältere Luft 32 aus der Rektifikationssäule 33 weiter gekühlt wird. Denn allein durch die Verdichtung im Hauptluftkompressor 24 und der Vorkühlung im Waschturm 28 kommt man noch nicht in Temperaturbereiche, bei denen die Luft flüssig wird (-191 bis -193 °C). Dazu müssen eben bereits entspannte Gasströme, etwa Stickstoff 32 aus Rektifikationssäule 33, zur Kühlung der verdichteten gereinigten Luft 30 verwendet werden. Diese Luft 30 erreicht dadurch eine Temperatur von etwa -180 °C. Beim anschließenden Entspannen in einem Expansionsventil oder in einer Expansionsturbine 34 kühlt sie sich schließlich entscheidend ab und verflüssigt sich teilweise.

[0095] Die verflüssigte Luft wird in die Rektifikationssäule 33 geleitet, wo für die Zerlegung der verflüssigten Luft die unterschiedlichen Siedepunkte ihrer Bestandteile genutzt werden. Es handelt sich hier um das gleiche Prinzip wie bei der Alkoholestillation. Da die Siedepunkte verhältnismäßig nahe beieinander liegen (Sauerstoff -183 °C, Stickstoff -196 °C), muss die Destillation in einem mehrstufigen Prozess in dieser Rektifikationssäule 33 durchgeführt werden: Die flüssige Luft rieselt über eine Anzahl von Siebböden im Gegenstrom zur nicht verflüssigten, aufsteigenden Luft nach unten. Die Flüssigkeit wird auf den Siebböden gestaut und von den aufsteigenden Dampfblasen durchströmt. Aus dem Gasstrom verflüssigt sich dabei vor allem der höher siedende Sauerstoff, während aus den Flüssigkeitstropfen bevorzugt der tiefer siedende Stickstoff verdampft. Am kalten Kopf der Rektifikationssäule 33 sammelt sich daher gasförmiger Stickstoff 32 und am wärmeren Boden flüssiger Sauerstoff 36.

[0096] Nach der ersten Rektifikationsstufe sind die Gase noch nicht rein genug. Aus diesem Grund wird der flüssige Sauerstoff 36 zumindest teilweise in der Cold Box 31 erneut verdampft, der gasförmige Stickstoff verflüssigt und beide werden wieder der Rektifikationssäule 33 zugeführt, wo der oben beschriebene Vorgang so lange wiederholt wird, bis die gewünschte Reinheit erreicht wird.

[0097] Ein Teil des flüssigen Sauerstoffs 36 wird abgezogen und gelagert, ebenso ein Teil des flüssigen Stickstoffs 45. Nach Durchgang durch die Cold Box 31 wird entnommen:

[0098] - gasförmiger Stickstoff mittleren Drucks (ca. 11 barg), MP GAN, wobei dieser vorher in einem Kompressor weiter komprimiert wird,

[0099] - gasförmiger Sauerstoff mittleren Drucks (ca. 9 barg), MP GOX,

[00100] - gasförmiger Sauerstoff hohen Drucks, HP GOX,

[00101] - gasförmiger Stickstoff niederen Drucks, LP GAN.

[00102] Ein Teil des Abfallstickstoffs 32 aus der Rektifikationssäule 33 wird einem Stickstoff-Kühlturm 46 zugeleitet, der von einer Kühleinheit 65 gekühlt wird. Der verbleibende Teil des nicht gereinigten Stickstoffs 32 aus der Rektifikationssäule 33 wird einer Vorwärmaneinrichtung 66 zugeführt und zur Regeneration der Adsorber 29 verwendet. Die heiße Luft aus dem Hauptluftkompressor 24, welche die Wärme im Wärmetauscher 19 an die Absorptionsflüssigkeit abgegeben hat, wird zunächst gekühlt und in einem Waschturm 28 weiter gekühlt, um den Wasserdampfgehalt und unerwünschte Gasbestandteile weiter zu reduzieren. Nach dem Adsorber 29 zur H₂O/CO₂ Entfernung wird der gereinigte Luftstrom 30 zur Coldbox 31 und weiter zur Rektifikationssäule 33 geleitet.

[00103] Fig. 4 zeigt die erfindungsgemäße Verbindung zwischen einer Anlage zur Schmelzreduktion und einer Luftzerlegungsanlage 23. Die Luftzerlegungsanlage 23 ist gleich aufgebaut wie jene aus Fig. 3, ebenso die Anlage 14 zur chemischen Absorption von CO₂.

[00104] Die als Finex-Anlage ausgebildete Anlage zur Schmelzreduktion weist in diesem Beispiel vier Reduktionsreaktoren 37-40 auf, welche als Wirbelschichtreaktoren ausgebildet sind und mit Feinerz beschickt werden. Feinerz und Additive 41 werden der Erztrocknung 42 zugeführt und von dort zuerst dem vierten Reaktor 37, sie gelangen dann in den dritten 38, den zweiten 39 und schließlich den ersten Reduktionsreaktor 40. Anstelle von vier Wirbelschichtreaktoren 37-40 können aber auch nur drei vorhanden sein.

[00105] Im Gegenstrom zum Feinerz wird das Reduktionsgas 43 geführt. Es wird am Boden

des ersten Reduktionsreaktors 40 eingebracht und tritt an dessen Oberseite aus. Bevor es von unten in den zweiten Reduktionsreaktor 39 eintritt, kann es noch mit Sauerstoff O_2 erwärmt werden, ebenso zwischen zweitem 39 und drittem 38 Reduktionsreaktor. Das aus dem vierten Reduktionsreaktor 37 austretende Abgas 44 wird in einem Nasswäscher 47 gereinigt und als Exportgas 12 weiter verwendet. Ein Teilstrom des Abgases 44 wird -erfindungsgemäß - dem Absorber 17 zur CO_2 -Entfernung zugeleitet.

[00106] Das Reduktionsgas 43 wird in einem Einschmelzvergaser 48 hergestellt, in den einerseits Kohle in Form von stückiger Kohle 49 und von Kohle in Pulverform 50 - diese gemeinsam mit Sauerstoff O_2 - zugeführt wird, in den andererseits das in den Reduktionsreaktoren 37-40 vorreduzierte und in der Eisenbrikettierung 51 in heißem Zustand zu Eisenbriketts (engl.: HCl Hot Compacted Iron) geformte Eisenerz zugegeben wird. Die Eisenbriketts gelangen dabei über eine Heißförderanlage 52 in einen Speicherbehälter 53, der als Festbettreaktor ausgebildet ist, wo die Eisenbriketts mit grob gereinigtem Generatorgas 54 aus dem Einschmelzvergaser 48 gegebenenfalls vorgewärmt und reduziert werden. Hier können auch kalte Eisenbriketts und/oder Eisenoxide (z.B. in Form von Pellets oder Stückerz) 63 zugegeben werden. Anschließend werden die Eisenbriketts bzw. -oxide von oben in den Einschmelzvergaser 48 chargiert. Niedrig reduziertes Eisen (engl. LRI ... low reduced iron) 67 kann ebenfalls aus der Eisenbrikettierung 51 abgezogen werden.

[00107] Die Kohle im Einschmelzvergaser 48 wird vergast, es entsteht ein Gasgemisch, das überwiegend aus CO und H_2 besteht, und als Reduktionsgas (Generatorgas) 54 abgezogen und ein Teilstrom als Reduktionsgas 43 den Reduktionsreaktoren 37-40 zugeleitet wird.

[00108] Das im Einschmelzvergaser 48 erschmolzene heiße Metall und die Schlacke werden abgezogen, siehe Pfeil 56.

[00109] Das aus dem Einschmelzvergaser 48 abgezogene Generatorgas 54 wird zuerst in einem Abscheider 57 geleitet, um mit ausgetragenen Staub abzuscheiden und den Staub über Staubbrenner in den Einschmelzvergaser 48 zurückzuführen. Ein Teil des von grobem Staub gereinigten Generatorgases 54 wird mittels Nasswäscher 58 weiter gereinigt und als Überschussgas 59 aus der Finex-Anlage entnommen und -erfindungsgemäß - dem Absorber 17 der Anlage 14 zur chemischen Absorption von CO_2 zugeführt.

[00110] Ein weiterer Teil des gereinigten Generatorgases 54 wird ebenfalls in einem Nasswäscher 60 weiter gereinigt, zur Abkühlung einem Gaskompressor 61 zugeleitet und dann nach Mischung mit dem aus dem Absorber 17 entnommenen, von CO_2 befreiten Produktgas 62, wieder dem Generatorgas 54 nach dem Einschmelzvergaser 48 zur Kühlung zugeführt. Durch diese Rückführung des von CO_2 befreiten Gases 62 können die darin enthaltenen reduzierenden Anteile noch für das Finex-Verfahren ausgenutzt werden und andererseits die erforderliche Kühlung des heißen Generatorgases 54 von ca. $1050^\circ C$ auf $700-870^\circ C$ sichergestellt werden.

[00111] Das aus der Speicheranlage 53, wo die Eisenbriketts bzw. Eisenoxide mit entstaubtem und gekühltem Generatorgas 54 aus dem Einschmelzvergaser 48 erwärmt und reduziert werden, austretende Topgas 55 wird in einem Nasswäscher 64 gereinigt und dann ebenfalls dem Absorber 17 zur Entfernung von CO_2 zugeführt.

[00112] Das Restgas 20 nach dem Stripper 18 kann wieder ganz oder zum Teil nach einer H_2S -Reinigung 21 in die Atmosphäre entlassen werden oder ganz oder zum Teil - nach Verdichtung mittels Verdichter 22 - einer CO_2 -Lagerung zugeführt werden.

[00113] Das Exportgas 12 kann in einem Exportgasbehälter 13 zwischengespeichert werden. Eine optionale Entspannungsturbine 35 dient der Ausnützung der im Exportgas 12 enthaltenen Energie.

[00114] Dem Stripper 18 wird vorgewärmte Absorptionsflüssigkeit zugeführt, welche über zumindest einen Wärmetauscher 19 unter Abgabe der Wärme der heißen verdichteten Luft nach dem Hauptluftkompressor 24 bzw. Boosterluftkompressor 25 oder mittels Wärmeträgermedium erwärmt wird. Der Wärmetauscher 19 wird - genauso wie in Fig. 3 - von mindestens einem Heißgasstrom aus einer Luftzerlegungsanlage 23 gespeist: ein Gasstrom 26 kommt aus dem

Hauptluftkompressor 24 und hat einen Druck von 5 bis 12 bar_g, insbesondere von etwa 5.2 bar_g, und eine Temperatur von etwa 280°C; ein zweiter Gasstrom 27 kommt aus dem Boosterluftkompressor 25 und hat einen Druck von 20 bis 25 bar_g, insbesondere von 23 bar_g, und eine Temperatur von ca. 200°C. Nach dem Boosterluftkompressor 25 wird die verdichtete Luft auf bis zu 36 bar_g verdichtet durch einen turbinenbetriebenen Kompressor 34.

BEZUGSZEICHENLISTE

- 1 Hochofen
- 2 Sinteranlage
- 3 Sauerstoffhaltiges Gas
- 4 Ringleitung
- 5 Reduktionsgas
- 6 Reduktionsgasofen
- 7 Schlacke
- 8 Roheisen
- 9 Top- oder Gichtgas
- 10 Staubabscheider oder Zyklon
- 11 Nasswäscher
- 12 Exportgas
- 13 Exportgasbehälter
- 14 Anlage zur chemischen Absorption von CO₂
- 15 Kompressor
- 16 Nachkühler
- 17 Absorber
- 18 Stripper
- 19 Wärmetauscher
- 20 Restgas nach Stripper 18
- 21 H₂S-Reinigung
- 22 Verdichter zur Verflüssigung von CO₂
- 23 Luftzerlegungsanlage
- 24 Hauptluftkompressor
- 25 Boosterluftkompressor
- 26 Gasstrom aus Hauptluftkompressor 24
- 27 Gasstrom aus Boosterluftkompressor 25
- 28 Waschturm
- 29 Adsorber
- 30 gereinigter Luftstrom
- 31 Cold Box
- 32 Abfallstickstoff aus Rektifikationssäule 33
- 33 Rektifikationssäule
- 34 turbinenbetriebener Kompressor
- 35 Entspannungsturbine
- 36 flüssiger Sauerstoff
- 37 Vierter Reduktionsreaktor
- 38 Dritter Reduktionsreaktor
- 39 Zweiter Reduktionsreaktor
- 40 Erster Reduktionsreaktor
- 41 Feinerz und Additive
- 42 Erztrocknung
- 43 Reduktionsgas
- 44 Abgas aus Reduktionsreaktoren 37-40
- 45 flüssiger Stickstoff
- 46 Stickstoff-Kühlturm
- 47 Nasswäscher für Abgas 44

- 48 Einschmelzvergaser
- 49 stückige Kohle
- 50 Kohle in Pulverform
- 51 Eisenbrikettierung (HCl-Anlage)
- 52 Heißförderanlage
- 53 als Festbettreaktor ausgebildeter Speicherbehälter zur Vorwärmung und Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts
- 54 Generatorgas aus Einschmelzvergaser 48
- 55 Topgas aus Nasswäscher 64
- 56 heißes Metall und Schlacke
- 57 Abscheider für Feinerz
- 58 Nasswäscher
- 59 Überschussgas
- 60 Nasswäscher
- 61 Gaskompressor
- 62 von CO₂ befreiten Gas aus Absorber 17
- 63 kalte Eisenbriketts oder Oxidmaterialien
- 64 Nasswäscher
- 65 Kühleinheit
- 66 Vorwärmanrichtung
- 67 Niedrig reduziertes Eisen (LRI)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von CO₂ aus Abgasen (12, 44, 55, 59), wie Abgase aus Anlagen zur Roheisenherstellung oder Abgase aus Synthesegasanlagen, **dadurch gekennzeichnet**, dass das CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption (14) entfernt wird, wobei die Wärme zur Regeneration des Absorptionsmittels zumindest teilweise aus einer Luftzerlegungsanlage (23) bezogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Absorptionsmittel Kaliumkarbonat verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass es eine Aminwäsche umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass primäre Amine, wie Methy-lamin, Monoethanolamin (MEA) und/oder Diglycolamin (DGA), zum Einsatz kommen.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass sekundäre Amine, wie Diethanolamin (DEA) und/oder Diisopropanolamin (DIPA), zum Einsatz kommen.
6. Verfahren nach Anspruch 3, 4 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass tertiäre Amine, wie Triethanolamin (TEA) und/oder Methyldiethanolamin (MDEA), zum Einsatz kommen.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass Topgas (9) aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen (1) mit Topgasrückfüh-rung, von CO₂ gereinigt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass Abgas (44, 55, 59) aus einer Schmelzreduktionsanlage gereinigt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eines der folgen-den Abgase gereinigt wird:
 - Abgas (59) aus einem Einschmelzvergaser (48),
 - Abgas (44) aus zumindest einem Reduktionsreaktor (37-40),
 - Abgas (55) aus zumindest einem Festbettreaktor (53) zur Vorwärmung und/oder Redukti-on von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest ein Teil des gereinigten Abgases (62) wieder als Reduktionsgas zur Roheisenherstellung verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass heiße Luft oder ein Wärmeträgermedium aus der Luftzerlegungsanlage (23) in einen Wärmetauscher (19) zur Erwärmung und Regeneration des Absorptionsmittels geleitet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass heiße Luft aus dem Hauptluftkompressor (24) und/oder dem Boosterluftkompressor (25) oder deren Abwärme mittels Wärmeträgermedium verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass das gewonnene CO₂ reiche Gas aus dem CO₂-Entfernungsprozess als Substitutgas im Eisenerzeugungsprozess bzw. zur Aufbereitung und Lagerung von CO₂ verwendet wird.
14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Anlage (14) zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption vorgesehen ist, wobei der Anlagenteil (18) zur Regeneration des Absorptionsmittels so mit einer Luftzerlegungsanlage (23) verbunden ist, dass die darin erzeugte Wärme zumindest teilweise zur Regeneration des Absorptionsmittels verwendet werden kann.
15. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Leitung vorgesehen ist, mit welcher Topgas (9) aus einem Hochofen, insbesondere aus einem Sauerstoffhochofen (1) mit Topgasrückführung, in die Anlage (14) zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption geleitet werden kann.
16. Vorrichtung nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Leitung vorgesehen ist, mit welcher Abgas (44, 55, 59) aus einer Schmelzreduktionsanlage in die Anlage (14) zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption geleitet werden kann.
17. Vorrichtung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine dieser Leitungen mit zumindest einer der folgenden Einrichtungen verbunden ist:
 - mit einem Einschmelzvergaser (48),
 - mit einem oder mehreren Reduktionsreaktoren (37-40),
 - mit einem Festbettreaktor (53) zur Vorwärmung und Reduktion von Eisenoxiden und/oder Eisenbriketts.
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Leitung vorgesehen ist, mit der zumindest ein Teil (62) des gereinigten Abgases wieder als Reduktionsgas zur Roheisenherstellung zurück geleitet werden kann.
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Leitung vorgesehen ist, mit der heiße Luft (26, 27) oder ein anderes Wärmeträgermedium aus der Luftzerlegungsanlage (23) in einen Wärmetauscher (19) zur Erwärmung und Regeneration des Absorptionsmittels geleitet wird.
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest eine Leitung vorgesehen ist, mit der heiße Luft (26, 27) oder ein anderes Wärmeträgermedium aus dem Hauptluftkompressor (24) und/oder dem Boosterluftkompressor (25) in den Wärmetauscher (19) geleitet werden kann.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Anlage (14) zur Entfernung von CO₂ mittels chemischer und/oder physikalischer Absorption so mit einer Anlage zur Roheisenherstellung und/oder einer Anlage zur Aufbereitung und Lagerung von CO₂ verbunden ist, dass das gewonnene CO₂ reiche Gas als Substitutgas im Eisenerzeugungsprozess und/oder zur Aufbereitung und Lagerung von CO₂ verwendet werden kann.

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

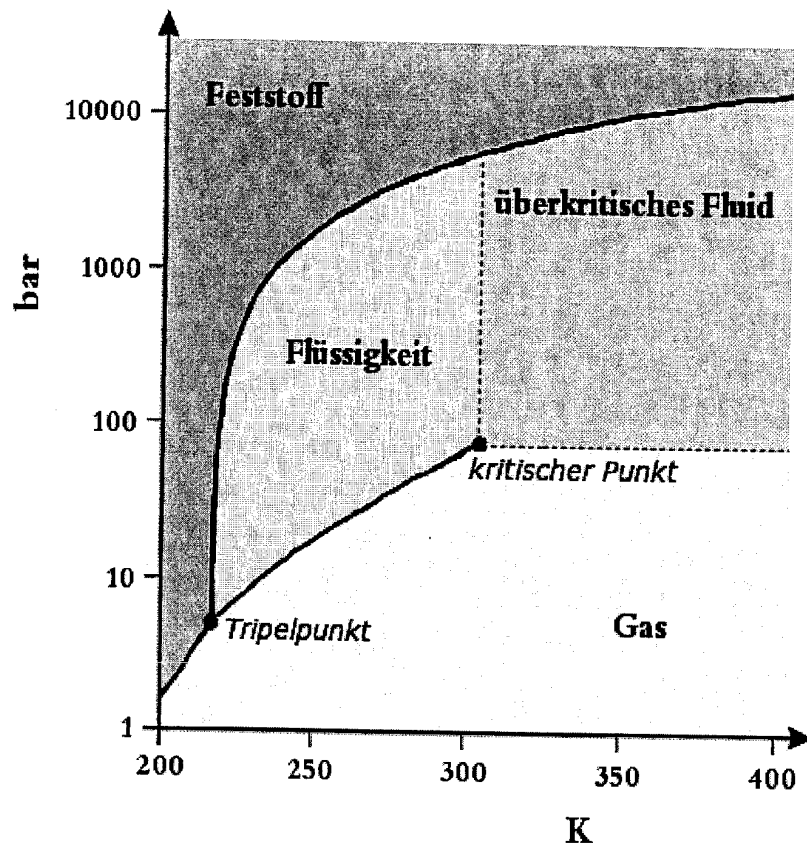


Fig. 1

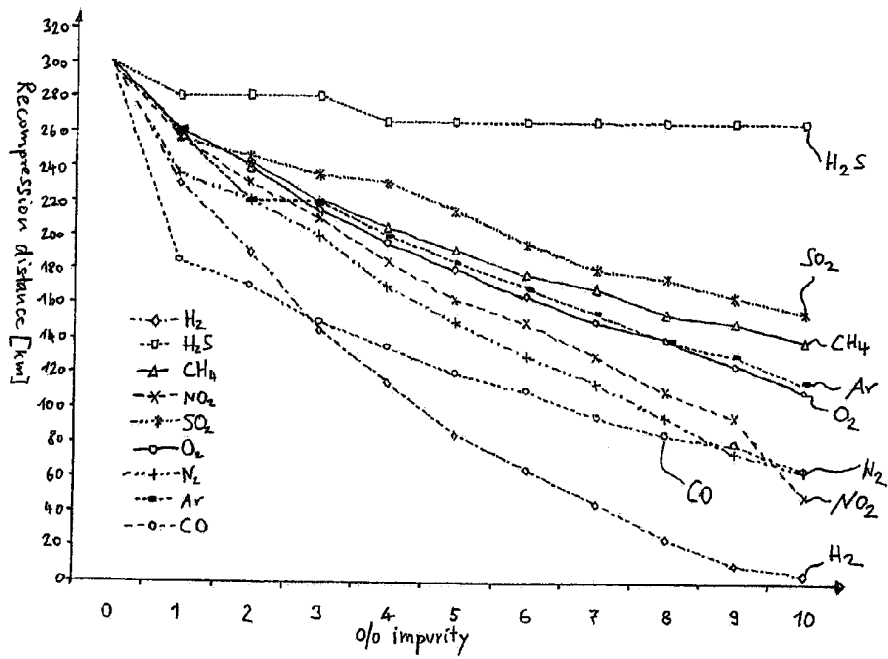


Fig. 2

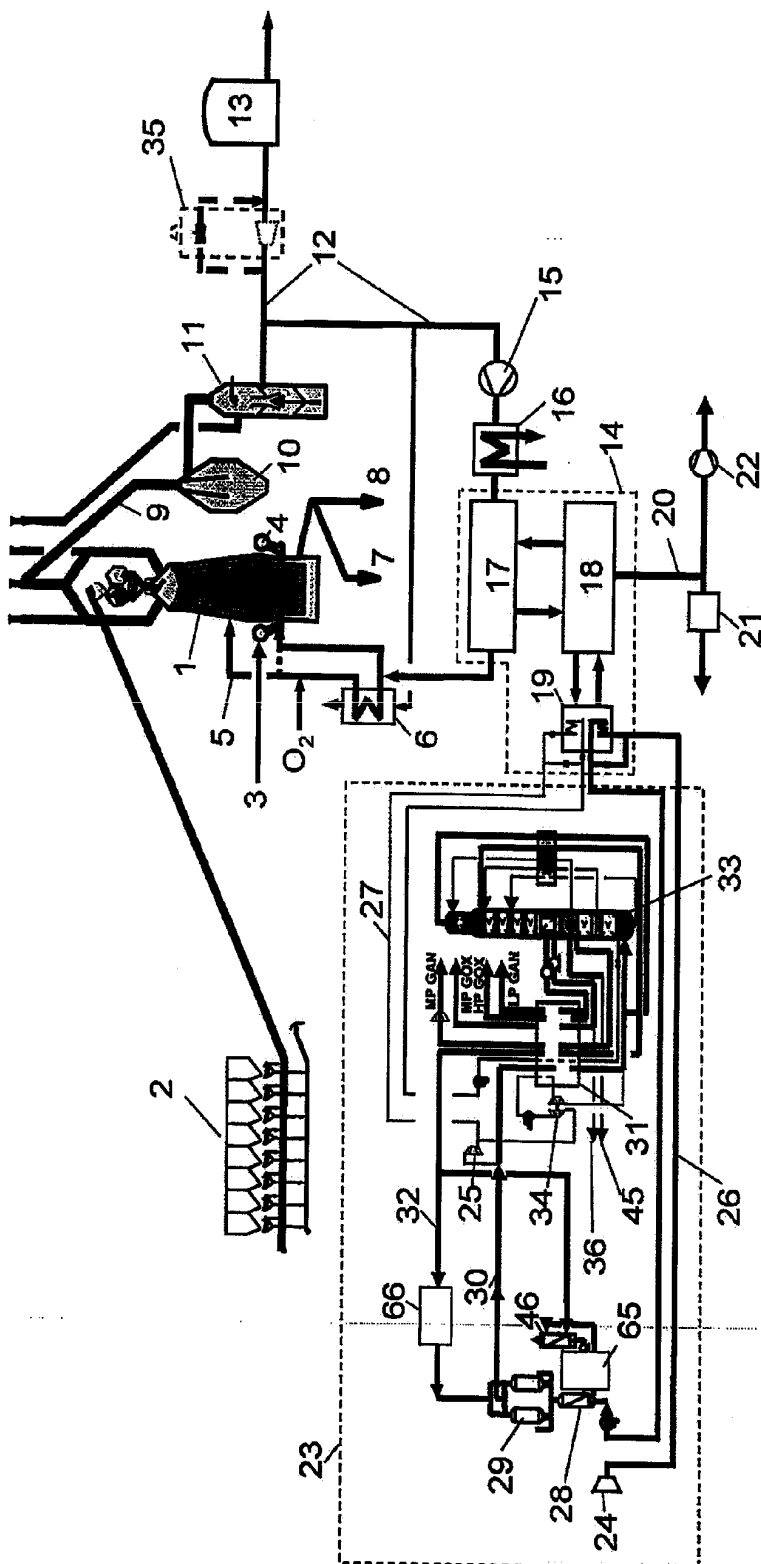


Fig. 3

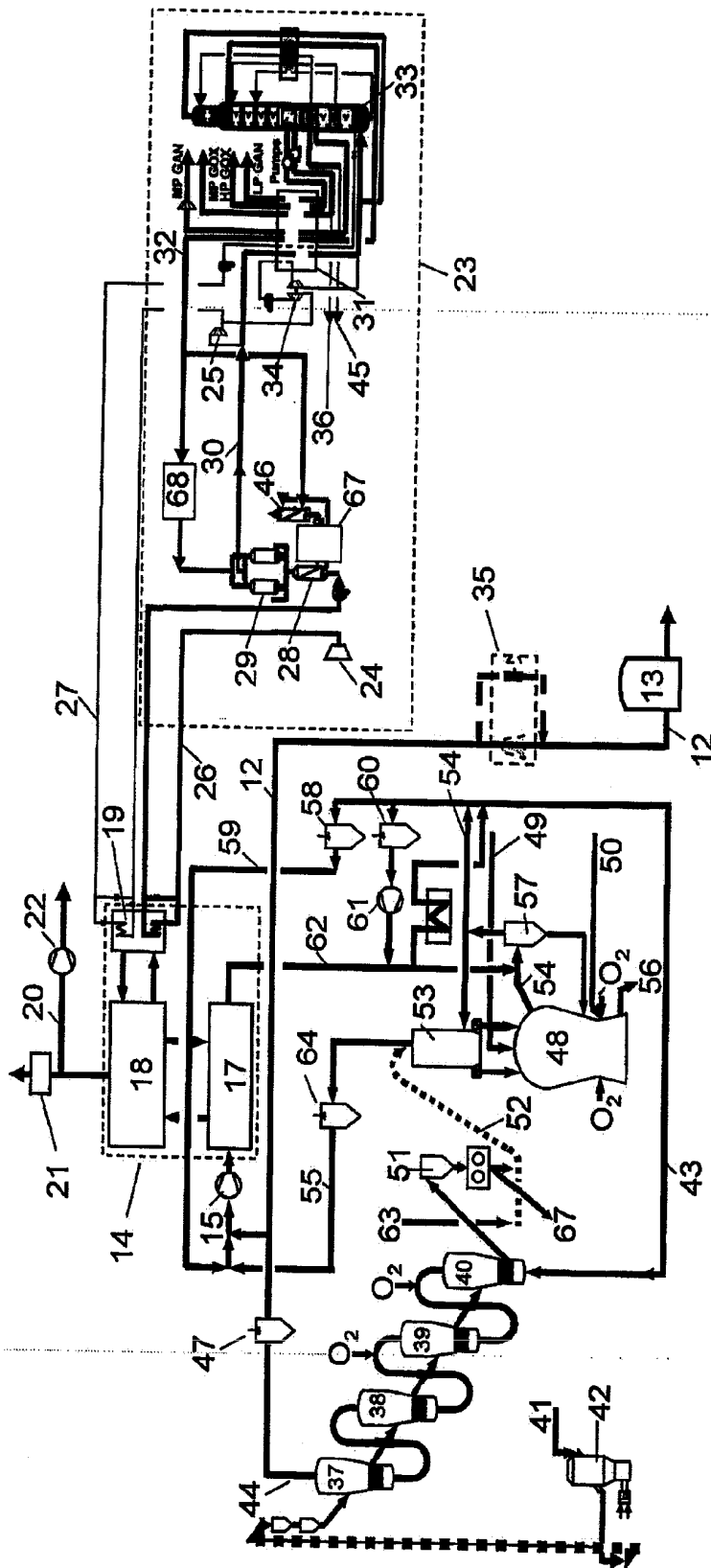


Fig. 4