

煤化工生产过程 CO₂ 排放及减排研究

王卫军 张磊 赵渊

蒲城清洁能源化工有限责任公司 陕西 渭南 715500

【摘要】：煤化工生产过程产生的二氧化碳排放对气候变化有重大影响。随着全球变暖问题的加剧，必须采取有效措施提高减排水平，减少煤化工生产过程中的 CO₂ 排放。因此，在研究煤化工生产过程中 CO₂ 排放的同时，需要采取有效措施提高煤化工生产过程中对 CO₂ 的利用效率。这样，不仅实现了减少 CO₂ 排放的目标，而且有利于提高煤化工企业的经济效益，有利于煤化工行业的长期可持续发展。

【关键词】：煤化工生产；CO₂ 排放；减排研究

Research on CO₂ emissions and emission reduction in coal chemical production process

Weijun Wang Lei Zhang Yuan Zhao

Pucheng Clean Energy Chemical Co., Ltd. Shaanxi Weinan 715500

Abstract: Carbon dioxide emissions from the coal chemical production process have a significant impact on climate change. With the intensification of global warming, effective measures must be taken to increase the level of emission reduction and reduce CO₂ emissions in the production process of coal chemical industry. Therefore, while studying the CO₂ emissions in the coal chemical production process, it is necessary to take effective measures to improve the utilization efficiency of CO₂ in the coal chemical production process. In this way, not only the goal of reducing CO₂ emissions has been achieved, but also conducive to improving the economic benefits of coal chemical enterprises and the long-term sustainable development of the coal chemical industry.

Keywords: coal chemical production, CO₂ emissions, emission reduction studies

我国在煤炭领域资源丰富，现有煤化工产业结构发展潜力巨大。近年来，我国已经实现将芳香族化合物和碳转化为乙二醇，而其中新型煤化工作为煤炭清洁高效利用的重要领域，是拓宽有机化工原料路线、打造我国能源化工产业储备和技术储备的关键。然而，因为化学过程产生的二氧化碳排放量过大，会影响全球的生态系统。因此，本文概述了煤化工生产过程 CO₂ 排放的来源以及与 CO₂ 相关的活动。同时，包含减少化学工业排放和化学品使用未来发展的建议。

1 煤化工生产概述

在煤化工的生产过程中，煤的反应规律对 CO₂ 排放有明显的影响，因为它在化学反应过程中的碳含量很高。根据相关调查结果来看，当前我国的煤化工生产的 CO₂ 排放问题还未真正得到解决，因为煤的 H/C 原子比为 0.2~1.0，而石油的 H/C 原子比为 1.6~2.0。因此，要想用煤化工替代石油化工生产的化学品，就必须调整 H/C 原子比。但调整后，几乎一半的碳转化为 CO₂，加剧了 CO₂ 排放的问题。而且，在煤制烯烃、煤压实和煤自然生产过程中，会导致大量碳质元素以二氧化碳的形式释放到大气中，加剧了全球变暖^[1]。

2 CO₂ 排放源及特点分析

2.1 CO₂ 排放源

煤化工生产过程中产生的 CO₂ 必须在分离过程中就去除，主要采用低温甲醇洗工艺。换句话说，是在低温环境下（-35℃

至-55℃），利用气化气中 CO₂ 和 H₂S 可以溶于甲醇，进而可分离气体。变换气经热交换冷却后，进入 H₂S 吸收塔和 CO₂ 吸收塔，在甲醇吸收洗涤作用下脱除 H₂S 和 CO₂ 等组分，纯净的气体从二氧化碳吸收塔的顶部被送到后续环节中，吸收 H₂S 和 CO₂ 的富甲醇溶液在中压塔中裂解和洗涤，少量溶解的 H₂ 和 CO₂ 以及其他气体和甲醇在中压下部分解冷却塔。在二氧化碳回收塔中，富甲醇溶液吸收了大部分溶解的 CO₂，从塔顶回收高纯度 CO₂ 气体，生产出低 CO₂ 的富 H₂S 甲醇溶液。在塔底加热后，送至加热再生塔，含有高浓度 H₂S 的酸气来自热回收塔的顶部，通常将酸气送去硫磺回收。再生后的贫甲醇经预混、热交换后送入二氧化碳吸收塔循环使用。塔底的液态废水和甲醇经处理后排出系统。低温甲醇洗涤器通常需要丙烯、氨等冷却器来提供冷却能力和蒸汽以向热回收塔底部供热。再生蒸汽的冷却能力和消耗是主要的能源成本。

2.2 煤化工 CO₂ 排放特点

可以从以下几个方面更详细地体现煤化工生产中 CO₂ 排放的特征：

一是工业生产过程中 CO₂ 排放浓度较高。化工生产中的 CO₂ 排放主要分为两种：制造过程中能源密集型过程的燃烧排放和过程排放。燃烧排放主要是燃料和煤在熔炉或汽车发电厂中燃烧产生的，其浓度相对较低。炼化生产过程的排放主要来自气体处理，排放浓度较高，CO₂ 体积可达 65-95%。

二是 CO₂ 排放分布比较集中，单一来源排放量较大。尽管

不同煤矿在生产过程中二氧化碳排放量存在一定差异,但大型化工厂的二氧化碳排放量相对较高,可以达到百万吨以上。其中,工业CO₂排放量占电厂CO₂排放总量的55%以上,排放源相对集中。因此,工业生产中的二氧化碳排放量正在增加。但是,CO₂提纯的投资相对较小,操作相对简单,而煤化工生产过程中二氧化碳排放的工业浓度相对较高,在提取成本方面具有明显优势。特别是在以纯氧为氧化剂的煤气化和煤化工生产的最新技术中,合成气生产过程中分离CO₂的成本相对较低^[2]。

3 煤化工生产过程中的CO₂减排措施

3.1 CO₂减排技术

第一,当使用煤和天然气作为化学原料时,合成氢与碳的比例存在差异,存在原料耦合可行性。但天然气制甲醇过程中产生的气氢碳比较大,补碳操作通常以引入外部CO₂为补充。用煤生产甲醇时,合成气会释放大量CO₂,这允许开发低碳化学技术以减少源头的二氧化碳排放。通过以适当的比例使用煤炭和天然气原料,甲醇生产过程中产生的二氧化碳可用于天然气中加工甲醇,从而减少生产过程中的二氧化碳排放量,提高二氧化碳的利用率。天然气煤气化技术是与天然气转化和煤气化相结合开发和使用的,因此它在生产过程本身是活跃的。制备的H₂/CO在1到1.5之间,而且对氢氮比例可以轻松调节。此外,使用共气化技术可直接用于富氢二氧化碳和炼厂气,减少氢源浪费和二氧化碳排放。

第二,在煤化工生产过程中,气态CO₂可作为气源输送煤粉,平衡利用气态CO₂。甲醇和燃煤电厂都是煤炭排放,可以提高整体CO₂效率以减少CO₂排放。在应用过程中,将低温甲醇洗涤塔中产生的高浓度CO₂脱除,压缩后送入炭气化炉,用于加压粉料的进料以及煤炭、煤尘和锡的运输。这样,进入气化炉的CO₂气体不仅可以与炉内的煤完全反应,还可以转化为有效的气体——一氧化碳。同时,可有效降低空分装置的N₂原料,降低合成剂的N₂含量。它还可以减少合成气排放并减少氢气回收的负荷,这将极大地有助于提高煤化工生产的经济效益。

第三,采用CO₂+O₂氧化技术,CO₂+O₂可作为气化炉,可将焦炭汽化生产含碳量高的一氧化碳,这项技术相对较新。在应用过程中,这些技术主要以无烟煤或石油焦为原料,以氧气和CO₂为气态物质,在常压下在固定床中连续气化产生高含量的一氧化碳。在煤化工生产过程中,应用CO₂减排措施可以有效减少CO₂排放,是提高煤炭的整体利用率是一项重要技术。

3.2 CO₂利用技术

为了减少碳基化学品生产过程中的二氧化碳排放,所有与使用二氧化碳基化学品相关的技术研究都必须得到允许。目前,CO₂的化学利用主要体现在以下几个方面:

3.2.1 可以生产食品级或者工业级的CO₂

CO₂本身是现代工业的重要原料,在冶金、钢铁、石化、食品等工业中的应用非常重要。随着我国经济的发展,我国对食品基CO₂的需求量不断增加。在新型煤化工生产过程中,可以在生产过程中增设CO₂净化提纯装置,对冷甲醇洗涤塔尾气CO₂进行净化,以获取工业级或食品级CO₂。通过这种方式,CO₂可以作为副产品出售,可以减少煤化工生产过程中的CO₂排放,并提高煤化工的生产效率。

3.2.2 利用CO₂补给封存以及驱油技术。

CO₂补给封存以及驱油技术是减少全球CO₂排放的重要途径,也是各国应对气候变化进程的重要技术之一。通过这项技术,可以补充源CO₂,并将补充后的CO₂注入合适的封存地层中,以确保CO₂从大气中去除。这一阶段封存CO₂的地质矿床主要包括枯竭油田、枯竭气田、未利用煤层和深度卤水层等。

3.2.3 利用CO₂生产化工产品

近年来,利用CO₂生产优质化学品也成为煤化工行业的研究课题,如利用CO₂生产烯烃、甲醇、汽油、生物降解塑料等。

(1) CO₂转化为甲醇。冰岛CRI公司目前正在开发甲醇中的二氧化碳和氢气的技术,并将其投入商业应用,冰岛的示范工厂正在步入正轨。中国科学院上海研究所和中国科学院大连化学研究所也开发了用于甲醇合成的CO₂加氢技术。(2) CO₂-甲烷重整。山西潞安集团煤液化基地某合成气装置的甲烷和CO₂自热转化已实现稳定运行。(3) 二氧化碳制可降解塑料。中科院长春应用化学研究所研制的二氧化碳塑料核心技术已进入产业化阶段,到2011年12月,已联合浙江台州邦丰塑料有限公司生产1万吨二氧化碳塑料。上述化学CO₂技术基于廉价的氢源,利用太阳能和风能与二氧化碳的使用相结合,具有巨大的制氢潜力。

3.3 利用CO₂的物理特性,开展CO₂的循环利用

二氧化碳在社会经济发展等许多方面都发挥着重要作用。例如,它可以用作高性能溶剂,能够在植物蒸发时将液态CO₂从植物中快速分离出来。当释放大量热气体时,液态二氧化碳会变成干冰。干冰广泛用于食品回收、工业模具清洗、印刷行业清洗等。在其他情况下,也可用于美容、唇疱疹治疗。此外,国内外制药企业正在开发利用CO₂的新技术、CO₂超临界萃取技术。目前,由于CO₂具有优良的安全性、原料易得性和化学性质稳定等优良特性,该技术研究的主要重点是从天然药物和香料中提取有价值的热敏活性成分,同时,也是超临界萃取技术的最佳萃取剂。当前,煤炭行业也在开发和应用各种使用二氧化碳的新技术。主要有以下几个方面:首先,采用CO₂代替N₂实现煤粉密集相输送介质技术。煤粉加压气化最重要的技术是浓相输运技术。密相输运是空气输送的一种形式,是指通过封闭管道和在加热、干燥、冷却等化学或物理操作过程中输送

颗粒状物料(煤粉)的气流的分类和运输。用于输送高密度相中的粉煤的气体是 N_2 或 CO_2 。研究表明, CO_2 被用作液体而不是 N_2 来运输煤炭,而 CO_2 也可用作蒸发器。该试剂在运输过程中与焦炭反应生成 CO ,显著降低 H_2 含量,保障后续合成气的后续煤化工加工环节的顺利进行。其次,液态 CO_2 用于替代或部分替代碳水浆中的水,形成二氧化碳液态浆技术。液态二氧化碳煤浆是近年来发展起来的一种新型燃料。研究和实验表明,在一定配比的(38%的水质,62%的粉状碳水化合物质量)水煤浆中逐渐降低水的质量,然后注入了相同量的液态 CO_2 。这样,不仅加快焦炭的燃烧速度和气化炉的二次反应,有效地提高了焦炭的燃烧速率和质量。

3.4 地下封存

地下储存包括非开采型煤矿储存、油气矿山罐式储存、提高采收率和回注储存、采矿、深卤水层储存等方式。这些最常用天然水库的存储方法提供了一定程度的安全性和足够的存储容量。基于对产气和油气藏地质的深入了解,向油田注入 CO_2 可使采收率提高5-15%,并延长油田的生产寿命。美国先进资源企业预估了世界的二氧化碳储存能力,可达到923 Gt,相当于全球化石燃料发电厂125年的二氧化碳排放量。目前的强化采油回注埋存方法于2000年9月由美国的大平原气化企业首次实施。同时,该方法也在欧洲得到广泛应用,并已在ICCC(Integrated Cassette Combination Cycle)电厂中得到验证。2009年,澳大利亚也被列入计划,我国也正在开展这方面的研

究。

但在我国,应用地下封存方法仍有一定的难度,原因如下:

(1)煤化工企业通常不在油田上方,通常修建长距离的管道来供应二氧化碳。(2)任何储存在地下的二氧化碳都不能永久留在地下。随着油田和煤层的深层开采会继续增加释放到地下的二氧化碳量。

3.5 植树造林

植树造林是回收二氧化碳的最佳方式,主要利用自然阳光和水。通过光化学将 CO_2 转化为有机化合物,一举两得。以合成油和甲醇工厂为例子:10000平方米的阔叶林每天可吸收1吨 CO_2 ,支持一个160kt/a的合成油厂需要42.24平方公里的阔叶林,而5Mt/a的合成油厂需要1320平方公里的大片阔叶林。因此,将煤化工装置安置在绿色区域可以有效减少二氧化碳排放^[3]。

4 结语

本文首先对煤化工生产进行了概述,然后从 CO_2 排放源以及煤化工 CO_2 排放特点等方面对 CO_2 排放源及特点进行了分析,最后从 CO_2 减排技术、 CO_2 利用技术、利用 CO_2 的物理特性、开展 CO_2 的循环利用、地下封存以及植树造林等方面提出煤化工生产过程中的 CO_2 减排措施。总而言之,煤化工行业必须重视二氧化碳排放量的减少工作,它们之间的关系可以提高化工过程中二氧化碳的处理水平,为化工企业的安全健康发展做出贡献。

参考文献:

- [1] 金玲,郝成亮,吴立新,徐鑫,刘文革,陈潇君,严刚,张泽宸,张鸿宇.中国煤化工行业二氧化碳排放达峰路径研究[J].环境科学研究,2022,35(02):368-376.
- [2] 杨志怀,王存军,李志强,金达龙.煤化工生产过程 CO_2 排放及减排研究[J].智能城市,2020,6(11):123-124.
- [3] 田涛,王之茵,刘兆鑫.煤化工生产过程 CO_2 排放及减排研究[J].石油石化绿色低碳,2019,4(03):6-10+56.