

УДК 661.96

DOI: 10.24160/1993-6982-2018-1-29-33

## Утилизация конвертерных газов с целью получения водорода

С.Н. Петин

Проанализировано снижение расхода природного газа для действующих способов производства водорода методом пароводяной конверсии природного газа. Разработана и изучена принципиальная технологическая схема рассматриваемого производства водорода в условиях термодинамической идеальной модели, принятых на базе теории интенсивного энергосбережения.

Показано, что удельный расход природного газа на производство водорода в условиях термодинамической идеальной модели составляет  $0,327 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2$ , что на 29 % ниже лучших способов производства водорода из природного газа. Предложено снижение расхода природного газа за счет использования высокотемпературных вторичных ресурсов, в качестве которых взяты конвертерные газы сталеплавленного производства. Перспективное использование данных газов вызвано низкой степенью их утилизации и необходимостью увеличения производства водорода на металлургических предприятиях.

Представлен способ производства водорода при использовании теплового и химического потенциалов конвертерных газов. В предлагаемом способе конвертерные газы подвергаются энергохимической аккумуляции природным газом, в процессе чего происходит увеличение оксида углерода и образование водорода. После энергохимической аккумуляции полученный газ смешивают с водяным паром и направляют в реактор пароводяной конверсии оксида углерода, что способствует увеличению водорода в газовой смеси. Далее газовую смесь повторно охлаждают, сепарируют технологический конденсат и выделяют водород методом короткоциклового адсорбции (предусмотрена непрерывность получения водорода). Во время отсутствия выхода конвертерных газов используют водородсодержащий газ, полученный методом пароводяной конверсии природного газа. При анализе предлагаемого способа производства водорода расход природного газа может быть снижен до  $0,148 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2$ , что на 68 % ниже лучших способов производства водорода из природного газа.

*Ключевые слова:* конвертерные газы сталеплавленного производства, энергохимическая аккумуляция, короткоцикловая адсорбция, пароводяная конверсия природного газа, водород, природный газ.

*Для цитирования:* Петин С.Н. Утилизация конвертерных газов с целью получения водорода // Вестник МЭИ. 2018. № 1. С. 29—33. DOI: 10.24160/1993-6982-2018-1-29-33.

## Reclaiming Converter Gases for Producing Hydrogen

S.N. Petin

Ways of reducing the consumption of natural gas for the existing methods of producing hydrogen by subjecting natural gas to steam-water conversion are analyzed. The basic process flow scheme for producing hydrogen according to the above-mentioned method is developed and analyzed under the conditions of an ideal thermodynamic model adopted proceeding from the intensive energy conservation theory.

It is shown that the specific consumption of natural gas for producing hydrogen under the conditions of a thermodynamically ideal model is  $0.327 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2$  that is 29 % lower than that achieved in the best methods for producing hydrogen from natural gas. A way to reduce the consumption of natural gas is proposed which involves the use of high-temperature secondary resources, specifically, converter gases of steelmaking production. Good prospects expected from using converter gases for these purposes are stemming from the fact that these gases are reclaimed to a poor degree, and that there is a need to increase hydrogen production at metallurgical plants.

A hydrogen production method involving utilization of the thermal and chemical potential of converter gases is proposed. According to the proposed method converter gases are subjected to energy-chemical accumulation by natural gas which gives rise to a larger amount of carbon monoxide along with generation of hydrogen. After finishing the energy-chemical accumulation stage the obtained gas is mixed with steam and forwarded to the reactor in which carbon monoxide is subjected to steam-water conversion, which contributes to increasing the content of hydrogen in the gas mixture. After that the gas mixture is cooled again, the process condensate is separated and hydrogen is extracted by using the short-cycle adsorption method. The proposed technology allows a continuous hydrogen production process to be organized. When there is no yield of converter gases, hydrogen-containing gas produced by steam-water conversion of natural gas is used. An analysis of the proposed hydrogen production method shows that the consumption of natural gas can be reduced down to  $0.148 \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2$  that is 68 % lower than in the best methods for producing hydrogen from natural gas.

*Key words:* converter gases of steelmaking production, energy-chemical accumulation, short-cycle adsorption, steam-water conversion of natural gas, hydrogen, natural gas.

*For citation:* Petin S.N. Reclaiming Converter Gases for Producing Hydrogen. MPEI Vestnik. 2018;1:29—33. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2018-1-29-33.

## Введение

Среди действующих способов производства водорода наиболее распространены способы с использованием природного газа, доля которых составляет 85...90 %. Стоимость производства водорода из природного газа оценивается в 1,1...1,6 долл./кг газообразного водорода, что почти в 2 раза ниже производства из угля и нефти и в 3 — 3,5 раза ниже способов производства действующими методами электролиза воды [1, 2]. Перспективным направлением является снижение расходов природного газа, так как его доля в производстве водорода составляет 50...60 %.

## Анализ затрат природного газа на производство водорода пароводяной конверсией

Существует множество действующих способов производства водорода методом пароводяной конверсии природного газа [3]. Обобщенная технологическая схема предлагаемого варианта производства водорода представлена на рис. 1. Основными элементами схемы являются:

- подготовка сырья (гидрогенизация и удаление сернистых соединений, адсорбция окиси цинка и адсорбция щелочными растворами);
- пароводяная конверсия природного газа (паровой, конвективный и автотермический риформинг, комбинированные схемы);
- утилизация тепла при охлаждении синтез-газа и дымовых газов (производство пара, предварительный подогрев сырья и воды, подогрев топлива и окислителя);
- паровая конверсия оксида углерода (высокотемпературная, среднетемпературная, низкотемпературная);
- очистка водорода (короткоцикловая адсорбция, мембранное и криогенное разделения и др.).

Анализ энергоэффективных действующих установок показал, что удельный расход природного газа суммарно составляет 0,46...0,51 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>, а на некоторых установках может достигать и 0,66 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub> [4].

Особенностью проведения представленного способа производства водорода является необходимость

обеспечения нагрева сырья до 900...1100 °С для проведения эндотермического процесса пароводяной конверсии природного газа с последующим охлаждением полученного синтез-газа до температуры 50...400 °С с целью проведения экзотермического процесса пароводяной конверсии оксида углерода с последующим охлаждением получаемого синтез-газа до 20 °С для выделения водорода. На основе этой особенности следует отметить, что удельный расход природного газа в значительной степени зависит от системы утилизации тепла в данной схеме. Для определения минимального расхода топлива можно воспользоваться условиями термодинамически идеальной модели (ТДИМ) [5]:

- организации теоретического противотока рабочего тела и теплоносителя;
- обеспечения предельно низкого уровня потерь теплоты через ограждения теплотехнологической установки (принимаемого равным нулю);
- интенсификации внешнего теплообмена в технологических и теплотехнических элементах объекта, следствием чего является завершенность этого вида теплообмена;
- ускорении внешнего массообмена и переноса массы в теплотехнологических реакторах;
- предельно рациональной организации процесса горения топлива в реакторах;
- работы тепловых схем с различными вариантами предельно глубокой регенерации тепловых и энергетических отходов теплотехнологических объектов;
- создания предельно низкого уровня самопотребления энергии (равного нулю).

Таким образом, при максимальной утилизации теплоты минимальный удельный расход природного газа на производство водорода оценивается в 0,327 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>, теоретический резерв экономии природного газа при этом составит 29 % для действующих установок производства водорода. Снижение удельного расхода топлива до указанного предела возможно только теоретически, ниже данного уровня расход природного газа в рамках представленной технологической схемы не возможен. Дальнейшее снижение удельного расхода топлива на производство водорода методом пароводяной конверсии природного газа возможно при использовании вторичных энергетических ресурсов.

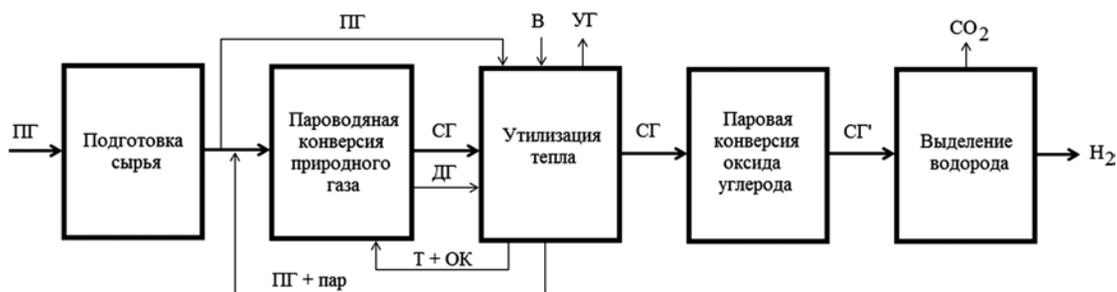


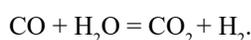
Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства водорода методом пароводяной конверсии природного газа:

ПГ — природный газ; СГ — синтез газ; Т — топливо; ОК — окислитель; В — вода; УГ — уходящие газы; CO<sub>2</sub> — диоксид углерода; Н<sub>2</sub> — водород



В результате этой реакции температура полученного газа составляет 900...1000 °С, возрастает содержание оксида углерода СО и появляется водород Н<sub>2</sub>, что приводит к снижению диоксида СО<sub>2</sub>. Также в реакторе ЭХА 5 в связи со снижением температуры до 900 – 1000 °С отвердевает и отделяется металлосодержащий унос, находящийся в конвертерных газах. Он возвращается в конвертерный процесс производства стали.

Из реактора ЭХА 5 полученный газ ЭХА поступает в котел-утилизатор 6 для охлаждения до температуры 250...400 °С с целью получения пара температурой 500...550 °С. Пар, полученный в котле-утилизаторе 6, поступает в сепаратор пара 7, а затем в смеситель газа ЭХА и пара 8, где смешивается с газом ЭХА после котла-утилизатора 6. После смесителя 8 парогазовая смесь попадает в реактор пароводяной конверсии оксида углерода 9, где происходит следующая химическая реакция:



В результате данной реакции выделяется водород Н<sub>2</sub>, снижается оксид углерода СО и увеличивается диоксид углерода СО<sub>2</sub>. Температура синтез-газа после реактора пароводяной конверсии оксида углерода составляет 200...400 °С, в процессе данной реакции теплота отводится за счет нагрева питательной воды перед котлом-утилизатором. Дополнительное охлаждение синтез-газа после реактора паровой конверсии оксида углерода проводится в подогревателе питательной воды 10, при необходимости окончательное охлаждение синтез-газа происходит оборотной водой в холодильнике 11. Поддача питательной воды осуществляется благодаря питательному насосу 12. После охлаждения в холодильнике 11 синтез-газ поступает в сепаратор 13 для отделения технологического конденсата, а затем в узел короткоциклового адсорбции для выделения водорода с отводом отдувочного газа.

При отсутствии выхода конвертерных газов, во время слива стали и загрузки конвертера 1 водород получают за счет использования процесса пароводяной конверсии природного газа в реакторе 15. Природный газ для конверсии поступает в подогреватель природного газа 16 водородсодержащим газом, полученным пароводяной конверсией природного газа, и затем смешивается с паром в смесителе 17. Процесс пароводяной конверсии природного газа в реакторе 15 идет с подводом теплоты за счет сжигания природного газа в качестве топлива, при этом в качестве окислителя используется воздух. Отходящие газы и водородсодержащий газ охлаждаются в котле-утилизаторе 6, затем синтез-газ поступает на производство водорода по описанной схеме.

Приведем пример реализации описанного способа. В конвертер емкостью 350 т загружают металлический лом, заливают жидкий чугун, опускают фурму и продувают расплав. Образующийся при окислении углерода конвертерный газ с учетом уплотнительного азота имеет: СО — 57,35 %, СО<sub>2</sub> — 23,52 %, О<sub>2</sub> — 4,22 %, N<sub>2</sub> — 14,62%, Н<sub>2</sub> — 0,29 % [8, 9], и усредненную температуру 1600 °С. Он проходит последовательно через горловину конвертера, уплотнительное устройство 2 и через газоход отходящих конвертерных газов 3 попадает в реактор ЭХА 5, куда подают природный газ по трубопроводу природного газа 4 (удельный объем природного газа составляет 0,11 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> конвертерного газа). В процессе ЭХА получается газ с содержанием компонентов: СО — 61,96 %; СО<sub>2</sub> — 11,45 %; N<sub>2</sub> — 9,84 %; Н<sub>2</sub> — 13,11 %; Н<sub>2</sub>О — 3,64 %, при температуре 1000 °С в количестве 1,36 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> конвертерного газа. В процессе ЭХА конвертерных газов идет отделение и возврат металлосодержащего уноса в конвертерный процесс до 30 кг/т стали. Затем газ ЭХА охлаждают в котле-утилизаторе 6, подают в сепаратор 7 и смешивают с охлажденным газом ЭХА в смесителе 8, таким образом, получается газопаровая смесь: СО — 28,60 %; СО<sub>2</sub> — 5,29 %; N<sub>2</sub> — 4,54 %; Н<sub>2</sub> — 6,05 %; Н<sub>2</sub>О — 55,52 % при температуре 400 °С в количестве 2,95 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> конвертерного газа. Парогазовую смесь подают в реактор пароводяной конверсии оксида углерода 9, охлаждая питательной водой для котла-утилизатора, и получают газ с содержанием компонентов: СО — 0,44 %; СО<sub>2</sub> — 33,45 %; N<sub>2</sub> — 4,54 %; Н<sub>2</sub> — 34,21 %; Н<sub>2</sub>О — 27,36 % при температуре 250 °С. Полученный газ охлаждают в подогревателе питательной воды 10 и холодильнике 11 до температуры 25 °С и направляют в сепаратор 13 для отделения технологического конденсата, потом подают в узел короткоциклового адсорбции 14 для выделения водорода в количестве 0,74 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> конвертерного газа при температуре 25 °С. Таким образом, производство водорода при выплавке 350 т стали может составить до 22,7 тыс. м<sup>3</sup> водорода. С учетом работы конвертерного цикла производство водорода при использовании одного конвертера емкостью 350 т может составить 40...45 тыс. м<sup>3</sup>/ч, при этом затраты природного газа на производство водорода при отсутствии конверторного газа составят 18,4...20,7 тыс. м<sup>3</sup>/ч. При использовании в конвертерном производстве двух и более кислородных конвертеров затраты природного газа на производство водорода могут быть сведены к минимуму. В таблице представлены удельные расходы природного и конвертерного газа на производство водорода при работе с кислородным сталеплавильным конвертером в различных режимах.

Удельные расходы природного и конвертерного газов при различных режимах работы конвертора

Режим работы кислородного конвертора	Расход газа на производство Н <sub>2</sub> , м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	
	природный	конвертерный
Работа одного конвертера	0,354	0,455
Работа двух конвертеров	0,198	0,91
Работа трех конвертеров	0,148	1,37

Из таблицы следует, что удельные расходы природного газа на производство водорода при использовании конвертерных газов сталеплавильного производства при работе двух и более конвертеров составляют 0,148...0,198 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> Н<sub>2</sub>, что значительно ниже удельных расходов газа даже в условиях термодинамически идеальной модели производства водорода методом пароводяной конверсии природного газа.

## Выводы

Таким образом, теоретическое максимальное снижение удельного расхода природного газа при производстве водорода методом пароводяной конверсии оценивается в 29 % для наиболее энергоэффективных действующих технологических установок.

Производство водорода при использовании конвертерного газа позволяет организовать снижение расходов природного газа на 23...68 % в зависимости от количества работающих конвертеров и при этом решить проблему глубокой утилизации конвертерных газов.

Статья выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по государственному заданию в рамках конкурсного отбора научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (заявка № 13.3233.2017/ПЧ).

## Литература

1. Радченко Р.В., Мокрушин А.С., Тюльпа В.В. Водород в энергетике. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2014.
2. Синяк Ю.В. Перспективы применения водорода в системах децентрализованного электро- и тепло-снабжения // Проблемы прогнозирования. 2007. № 3. С. 35—47.
3. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2009.
4. Клышников С.Т. и др. Установка для получения водорода из природного газа и водяного пара // Сталь. 2010. № 3. С. 114—115.
5. Ключников А.Д. Основы теории интенсивного энергосбережения. Конспект лекций. М.: Изд-во МЭИ, 2016.
6. Столяровский А.Я. Развитие крупномасштабного производства альтернативного топлива на основе инновационных ядерных энергоисточников // Труды II Междунар. симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательский дом МЭИ, 2005. С. 48—53.
7. Ключников А.Д., Картавец С.В. Повышение эффективности использования природного газа в восстановительной плавке путем энергохимической аккумуляции // Состояние и перспективы развития электро-технологии: Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Иваново, 1985. Т. 2. С. 90—91.

8. Картавец С.В. Природный газ в восстановительной плавке. СВС и ЭХА. Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2000.

9. Тахаудинов Р.С. Производство стали в кислородно-конвертерном цехе Магнитогорского металлургического комбината. Магнитогорск: Изд-во ММК, 2001.

## References

1. Radchenko R.V., Mokrushin A.S., Tyul'pa V.V. Vodorod v Energetike. Ekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo Un-ta, 2014. (in Russian).
2. Sinyak Yu.V. Perspektivy Primeneniya Vodoroda v Sistemah Detsentralizovannogo Elektro- i Teplosnabzheniya. Problemy Prognozirovaniya. 2007;3:35—47. (in Russian).
3. Kozlov S.I., Fateev V.N. Vodorodnaya Energetika: Sovremennoe Sostoyanie, Problemy, Perspektivy M.: Gazprom VNIIGAZ, 2009. (in Russian).
4. Klyshnikov S.T. i dr. Ustanovka dlya Polucheniya Vodoroda iz Prirodnogo Gaza i Vodyanogo Para. Stal'. 2010;3:114—115. (in Russian).
5. Klyuchnikov A.D. Osnovy Teorii Intensivnogo Energoberezeniya. Konspekt Lektsiy. M.: Izd-vo MPEI, 2016. (in Russian).
6. Stolyarovskiy A.Ya. Razvitie Krupnomasshtabnogo Proizvodstva Al'ternativnogo Topliva na Osnove Innovatsionnyh Yadernyh Energoistochnikov. Trudy II Mezhdunar. Simpoziuma po Vodorodnoy Energetike. M.: Izdatel'skiy dom MPEI, 2005:48—53. (in Russian).
7. Klyuchnikov A.D., Kartavtsev S.V. Povyshenie Effektivnosti Ispol'zovaniya Prirodnogo Gaza v Vosstanovitel'noy Plavke Putem Energohimicheskoy Akkumulyatsii. Sostoyanie i Perspektivy Razvitiya Elektrotekhnologii: Tezisy Dokl. Vsesoyuz. Nauch.-tekhn. Konf. Ivanovo, 1985;2:90—91. (in Russian).
8. Kartavtsev S.V. Prirodnyy Gaz v Vosstanovitel'noy Plavke. SVS i EKHA. Magnitogorsk: Izd-vo MG TU, 2000. (in Russian).
9. Tahautdinov R.S. Proizvodstvo Stali v Kislородно-konverternom Tsekhe Magnitogorskogo Metallurgicheskogo Kombinata. Magnitogorsk: Izd-vo MMK, 2001. (in Russian).

## Сведения об авторе

Петин Сергей Николаевич — кандидат технических наук, доцент кафедры энергетике высокотемпературной технологии НИУ «МЭИ», e-mail: Spetin@yandex.ru

## Information about author

Petin Sergey N. — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Energetic of High-Temperature Technologies Dept., NRU MPEI, e-mail: Spetin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 21.08.2017