

煤基氢冶金回转窑碳循环技术研究

Research on Carbon Cycle Technology of Coal-based Hydrogen Metallurgy Rotary Kiln

王一

Yi Wang

酒钢集团宏兴钢铁股份有限公司炼铁厂 中国·甘肃 嘉峪关 735100

Jiugang Group Hongxing Iron and Steel Co., Ltd. Ironmaking Plant, Jiayuguan, Gansu, 735100, China

摘要: 氢冶金工艺主要研究方向是高炉富氢冶炼和氢基直接还原,国内各钢铁企业也在积极探索减碳甚至零碳的氢冶金工艺,围绕高炉以氢代碳、增加氢气还原比例是现阶段工艺改进的首选方式。现就回转窑工艺中对于碳氢利用碳循环基数进行研究,浅谈氢冶金试点工艺碳循环。

Abstract: The main research direction of hydrogen metallurgy is hydrogen-rich smelting in blast furnace and hydrogen-based direct reduction, to replace carbon with hydrogen and increase the reduction ratio of hydrogen is the preferred method of technological improvement at present. In this paper, the base number of carbon cycle in rotary kiln process is studied, and the carbon cycle in pilot hydrometallurgy process is discussed.

关键词: 碳循环; 回转窑; 氢冶金; 煤热解

Keywords: carbon cycle; rotary kiln; hydrogen metallurgy; coal pyrolysis

DOI: 10.12346/etr.v5i10.8670

1 引言

于氢能所具有的清洁环保、优越的高还原性能等特点,氢冶金是目前世界各国钢铁行业从源头实现碳减排的首要选择,国内外钢铁企业基本都已经将氢冶金技术开发作为高质量、低碳转型的发展创新方向。对于氢冶金技术在回转窑中的应用,也逐步完善形成,对于节能减排中碳基数的循环利用,也逐步受到业内的重视^[1]。

2 氢冶金发展背景

氢冶金在钢铁行业的应用就是以氢气代替碳还原铁氧化物,产物为水,不但没有排放二氧化碳,而且还原速度快,还原性也优于碳。目前钢铁行业都在积极探索“以氢代碳”的工艺,全氢直接还原铁技术是对炼铁工艺的革新,但快速制氢、用氢成本过高,制约着氢冶金前进的步伐。如何低成本地获取氢气是钢铁行业的成本难题,也是中国乃至全球面临的技术瓶颈。随着碳达峰、碳中和任务的迫近,钢铁工业只有逐渐从“减碳”过渡到“代碳”才能从根本上实现碳减排。

并在“以气代焦”的技术基础上,逐渐提高氢气在还原气中的比重。由此决定了钢铁行业在较长的时期内以煤为基的能源结构将不会改变。煤炭资源的低碳化利用,以此减少对环境造成的影响,将是煤炭资源利用的一个重要方向^[2]。

钢铁行业面临资源、能源、环境的巨大压力,能源消耗量大,固废排放量、废水排放量均占比较大。钢铁行业也是二氧化硫、氮氧化物、烟(粉)尘的主要排放者。钢铁行业未来实现碳达峰、碳中和目标,必须进行能源结构、工艺结构的深度创新。

能源消费结构的调整是未来减少碳排放总量的关键,寻找新的可替代的清洁能源将是未来实现碳中和的关键举措之一。探索突破性技术、低碳甚至零碳技术和工艺的发展应用是未来钢铁工业的主要发展方向。

氢冶金回转窑工艺的诞生,对于碳减排是一个有效的承接,碳基数的循环利用,对于碳中和利用,减碳减排,减少钢铁行业面临的资源、能源、环境的压力,是一个比较有前景的研究方向。

【作者简介】王一(1985-),男,中国辽宁新民人,本科,工程师,从事回转窑煤基氢冶金研究。

3 回转窑煤基氢冶金技术原理

根据回转窑焙烧特性,以及物料在不同区域的温度、形态等差异,氢冶金回转窑从窑尾至窑头可分为干燥预热区、低温氢冶金反应区、碳冶金反应区、高温氢冶金反应区、物料冷却区(空气预热区)五个逻辑分段,逻辑分段示意图如图1所示。

物料在窑内不断往窑头方向运动并吸热升温,当物料运动至回转窑高温带时,根据高温带的温度变化及窑尾温度变化,调整供风结构,逐步上调总供风量,将高温带温度提升至物料要求温度。

物料入窑后时刻关注窑身各温度点及窑尾温度变化趋势,适时介入加湿燃烧技术对窑内热负荷进行调控。抛煤加湿燃烧的使用使碳冶金反应区实现均温效果,雾化水加湿燃烧的使用使氢冶金反应区至窑头实现均温效果。加湿燃烧的使用,可使窑内热负荷分布较为均匀,消除局部高温,同时回转窑物料预热区可保持较高温度,客观上增加了物料在回转窑内的有效还原区间。加湿燃烧所需的加湿量以窑尾温度保持680℃左右、窑身各点温度无明显波动为调控原则。

回转窑窑内在高温气氛下,煤热解产生的 H_2 还原铁氧化物产出 H_2O , H_2O 又与高温碳进行碳气化反应生成 H_2 和 CO ,根据化学分子在高温气氛下的活跃性,反应过程中 CO 只有少部分参加还原铁氧化物的反应,整个还原过程以氢还原为主。通过在铁矿石中配入一定比例的高挥发分粒煤,可使煤在热解过程中产出 H_2 , H_2 还原铁氧化物后产生 H_2O , H_2O 与高温碳发生碳气化反应又生成 H_2 形成一个耦合反应,使煤热解过程与铁矿石还原过程产生热态交集,实现 H_2 对铁矿石的快速、高效还原^[3]。

铁矿厂内配煤中的挥发分大部分被消耗后,进入碳冶金反应区,此时料温达到800℃以上,料层内部以 CO_2 气化为核心的碳冶金反应开始剧烈发生,并随着反应的进行释放大冶金煤气,冶金煤气在该区域燃烧放热,料温水平在物料行进过程中不断升高。物料在碳冶金反应区的最高温度应控制在1150℃左右。

物料经过一段时间的碳冶金反应后进入氢冶金反应区,

料层内的冶金还原气氛开始明显变弱,此时通过窑头抛入高挥发分煤的方式进行氢冶金干预,大幅度提高料层内的气相体量,强化冶金反应中后期的还原性气氛,反应物料在氢冶金反应区被进一步还原。

4 煤碳在氢冶金过程中的循环利用和原理

4.1 氢冶金中的煤热解

在氢冶金过程中,煤在惰性气氛的条件下不断加热升温,发生了一系列复杂的物理和化学变化,生成气体(煤气)、液体(焦油,温度520℃以上时仍是气体)、固体(焦炭或煤焦)等产物。

高挥发分的煤在达到400℃以上时,开始分解成富碳和富氢,回转窑工艺温度一般维持在950℃左右,产生包括焦油(含苯、萘)、烷、烯、炔类等大分子量气体和 H_2 、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 等小分子量气体,包括富碳的固态残渣(我们将其称为“呆滞碳”,煤焦或焦炭)。

4.2 碳还原在碳冶金与氢冶金中的对比

传统的碳冶金(碳基还原)相关理论告诉我们:由于焦炉的传热特点,在焦炉炭化室里发生的煤热解是不充分的,产出富氢的焦油、苯、萘、烷、烯、炔等煤化工产品,在焦炉煤气中也只含有60%左右的 H_2 ,这些 H_2 与高炉还原铁矿石的过程没有任何关系。高炉中铁矿石的还原过程是一个以 CO_2 做气化剂的碳气化反应($CO_2+C \rightarrow 2CO -165.8kJ/mol$)为核心、将C(焦炭)气化成 CO 做还原剂的系列冶金反应过程。

回转窑氢冶金焙烧区料层内部的碳还原过程只有当粒煤中挥发份析出达到一定程度后,铁原料中的铁氧化物才会与带有活性颗粒碳的高温呆滞粒炭进行以 CO_2 为气化剂的碳气化反应为核心的系列冶金还原反应,这一过程对铁原料中铁氧化物的还原率仅在10%左右,这一过程称为“碳还原过程”。

4.3 H_2 还原在氢冶金中的优势

H_2 是一个好东西,它是高化学能还原剂,其还原潜能是 CO 的11倍,同时由于其分子直径小,在铁矿石中的穿透能力是 CO 的5倍。

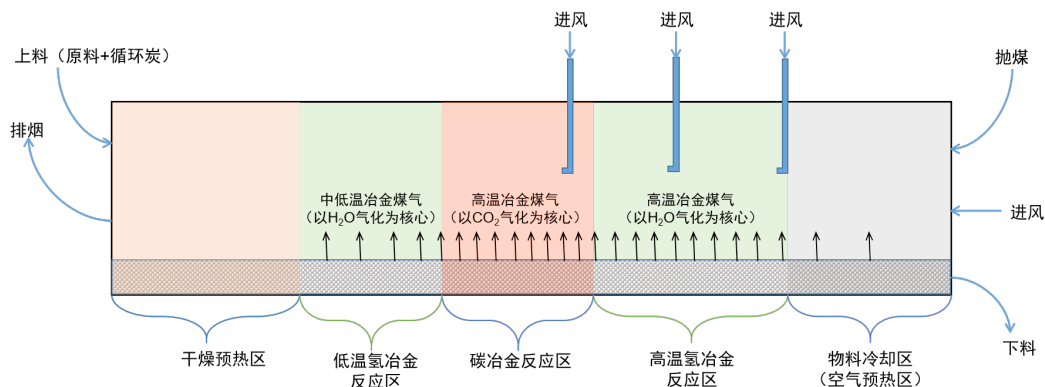


图1 逻辑分段示意图

从煤的充分热解中先行得到H₂，以H₂还原铁氧化物产生的H₂O做气化剂气化C再得到H₂，这一系列过程能够产生足够多的H₂实现氢冶金过程。

回转窑氢冶金焙烧区料层内部的煤热解氢还原过程：在褐煤等高挥发份煤中，氢元素含量一般为4%~5%，通过煤的充分热解获得的H₂中能有70%左右用于铁矿石还原。这部分H₂可将原料中铁氧化物的氧元素脱掉40%左右，这一过程称为“煤热解氢还原过程”。

4.4 氢冶金中碳循环原理

在回转窑煤基氢冶金中要将煤的不充分热解产物中富氢的挥发份（气相），包括焦油（含苯、萘）、烷、烯、炔类物质，在100~1200℃的温度下继续进行热解，使其所含的氢基尽多的转化为H₂，其所含的碳元素尽可能多的转化为活性颗粒碳（反应性远好于“呆滞碳”）。

回转窑正常生产环境下，窑内温度在1000℃~1200℃，是铁氧化物被还原生成H₂O和单质铁，而此时正是产生的H₂O作为气化剂与碳气化反应的最佳温度区间，生成的水蒸气在高温状态下和碳生成新的H₂和CO，进行剧烈的还原耦合效应。在这一反应中，改质煤的配入量要远大于反应量，才能保证碳循环，才能保证回转窑内参与反应后剩余的“呆滞碳”量。“呆滞碳”从窑内排出后，以工艺循环的方式再次加入回转窑进行反应。在碳的不断循环中，逐步调控，达到碳输入与输出的一个均衡值，一是要使碳提供的热量能够保证窑内物料反应温度；二是要满足对物料的还原性；三是碳进入后，不能使烘干段过长，进而缩短中低温反应区域段，造成回转窑内整体气氛的不平衡。

5 碳循环试验验证碳循环技术在煤基氢冶金中的应用

在氢冶金回转窑内，由于粒煤连续进入氢冶金焙烧区料层内部的方式，以及燃烧空间对料层表面暨料层内部的传热特性，决定了在铁原料还原过程中存在煤热解氢还原过程和碳气化氢还原过程，且在热态下交织在一起。

回转窑碳主要消耗在两个方面：一是前期煤作为还原剂间接或直接还原铁氧化物中的氧；二是间接或直接作为燃料燃烧，产生热量为回转窑提供反应的工艺温度。煤炭从进入回转窑反应就承担着还原和供热的双重角色。煤基冶金回转窑物料中的C气化所需的CO₂或H₂O，主要源于铁氧化物还原过程中的气体产物。因此，回转窑冶金煤基还原过程中，料层中逸出的冶金煤气中H₂的含量很低，而CO等可燃气体的含量很高，热值约为8830kJ/Nm³。这一热值级别的冶金煤气在回转窑内的燃烧空间通过外供空气助燃，理论燃烧温度在（2455℃左右），可使窑温达到（1718℃左右），进而满足回转窑的窑温工艺条件，在氢冶金过程中达到自热平衡，在整个回转窑氢冶金中动力煤、改质煤的使用情况如表1所示。

表1 在整个回转窑氢冶金中动力煤、改质煤的使用情况

日期	白班/夜班	原料量	广汇（高挥发分）煤量	改质煤量	循环碳量	备注
		吨位	吨位	吨位	吨位	
5月8日	白班	43.1	14.4	77.3	74.0	
	夜班	42.6	14.7	75.8	70.0	
5月9日	白班	39.5	14.0	75.7	74.0	
	夜班	38.5	13.8	74.7	72.0	
5月10日	白班	42.1	15.1	73.2	74.0	
	夜班	43.1	14.5	71.6	69.0	
5月11日	白班	39.5	14.1	67.8	71.0	
	夜班	37.2	14.7	67.4	72.0	
5月12日	白班	43.5	13.9	65.4	66.0	
	夜班	45.4	13.8	65.3	64.0	
5月13日	白班	36.9	14.8	64.8	65.0	
	夜班	40.8	14.3	64.0	64.0	
5月14日	白班	38.4	14.0	64.1	64.0	
	夜班	45.0	14.4	64.5	66.0	
5月15日	白班	36.7	14.0	64.9	62.0	
	夜班	40.2	13.8	64.1	62.0	
5月16日	白班	41.6	14.1	63.5	63.0	
	夜班	41.6	14.3	63.8	64.0	
合计		735.7	256.7	1227.9	1216.0	

在碳循环的过程中，改质煤提供的热值并不足以维持回转窑温度生产工艺温度，但实际上，回转窑的温度能够得以保证，就得益于在碳、氢冶金区的碳循环提供热能。试验研究发现，在对物料采用碳循环增氧暨碳氢联合还原方式的焙烧过程中，能从料层中稳定产生并逸出大量的高热值冶金煤气（CO等可燃气体的体积含量合计在80%左右）。经热平衡测算，在一个特定的热态系统中，通过煤的充分分解产生碳、氢元素与铁氧化物还原，产生水，交替发生反应，从而实现碳基数的循环利用，是对碳减排、碳中和的有效证明。

6 结语

合理的碳循环基数是回转窑连续稳定运行的“定海神针”，碳循环基数保证了，碳冶金反应区以CO₂气化C为核心的系列冶金反应明显强化，使铁氧化物到达氢冶金反应区时还原率能稳定达到60%以上；氢冶金反应区以H₂O气化C为核心的碳气化氢还原反应也能更剧烈地发生。合理碳循环基数及供风结构条件下，窑尾温度控制在较高水平，碳冶金反应较强，回转窑内碳循环反应，保障了铁氧化物还原的温度，到达氢冶金反应区后，煤热解反应及H₂O气化C为核心的冶金还原等强吸热反应剧烈发生，物料温度有一定程度下降，并顺利排出窑口，也削弱了铁氧化物结圈粘窑状况。

参考文献

- [1] 王晶,王朋.国内外氢冶金技术研究进展[J].河北冶金,2022(4):1-5.
- [2] 支现方,宋旭.碳达峰与碳中和背景下工业低碳发展制度探讨[J].能源与节能,2022(3):39-40.
- [3] 寇明月,权芳民,王明华,等.铁矿石回转窑煤基氢冶金工艺研究与试验验证[J].甘肃冶金,2021,43(6):55-58.