2021 年 7 月 July 2021

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40038

氢冶金理论与方法研究进展



郭学益, 陈远林, 田庆华, 王亲猛

(中南大学 冶金与环境学院,长沙 410083)

摘 要: 冶金行业是我国重要的经济支撑行业,也是主要的碳排放行业。氢冶金是当前冶金领域低碳发展 的重要方向,已受到国内外广泛关注。本文对氢冶金技术在钢铁冶金、有色金属冶金以及二次资源利用领 域的基础理论研究、工艺应用研究进展进行了系统综述。作为气体还原剂,在温度大于 810 ℃的条件下, 氢气还原能力强于一氧化碳,且氢气的还原反应速率比碳还原剂高1到2个数量级。基于氢冶金的直接还 原炼铁技术已处于技术成熟、稳步发展阶段,其应用包括典型的 Midrex、HYL-III工艺、欧洲的 ULCOS、 瑞典的 HYBRT、日本的 COURSE50 项目以及我国的中晋矿业等。氢冶金在有色金属冶金以及二次资源利 用领域的发展处于基础研究阶段,有待进一步技术突破。氢气大规模、低成本制备以及氢冶金过程的热量 平衡是发展氢冶金技术亟待解决的关键问题。

关键词:氢冶金;钢铁冶金;有色金属冶金;二次资源利用;热力学;动力学 文章编号:1004-0609(2021)-07-1891-16 中图分类号:TF19 文献标志码:A

引文格式: 郭学益, 陈远林, 田庆华, 等. 氢冶金理论与方法研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1891-1906. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40038

GUO Xue-yi, CHEN Yuan-lin, TIAN Qing-hua, et al. Research progress on hydrogen metallurgy theory and method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1891–1906. DOI: 10.11817/ j.ysxb.1004.0609.2021-40038

随着世界工业的快速发展,由碳排放引起的温 室效应等环境问题日益突出。冶金行业作为我国重 要的经济发展支撑行业,同时,也是主要的碳排放 行业,我国钢铁冶金年碳排放量超过 2.2×10⁹ t CO₂^[1]、有色金属冶金年碳排放也高达 3.0×10⁹ t CO₂^[2]。在当前发展低碳经济的迫切形势下,亟需 开发清洁冶金技术,保障冶金行业的可持续发展。 氢冶金作为绿色冶金新技术,是当前冶金领域低碳 发展的重要方向,已受到国内外科研工作者广泛关 注。

1995年,EDELSON^[3]提出了采用 H₂熔融还原 炼铁的工艺,并申请了美国专利。我国徐匡迪院士 在 1999年北京第 125 次香山科学会议等学术会议 上多次提出发展 H₂ 冶金的倡议,并认为可通过向 反应体系施加物理场的方法来实现 H₂ 冶金过程强 化^[4]。郑少波^[5]和 GERMESHUIZEN 等^[6]对应用 H₂ 的钢铁冶金流程进行了技术、经济评价,认为采用 基于核能的 H₂ 替代碳作为炼铁还原剂,生产成本 提高约 12.8%,但是,CO₂排放量可降低 63%。VOGL 等^[7]认为,H₂直接还原炼铁的能量消耗与传统高炉 炼铁相当,在电力成本低和碳排放要求严格的情况 下,H₂直接还原炼铁工艺则具有广阔前景。

21 世纪是氢时代,氢冶金以氢代替碳还原,不 但碳排放低,而且反应速度极快^[8-9]。目前,国内 外冶金领域均提出了氢冶金的战略规划,包括欧洲 的 ULCOS、瑞典的 HYBRT、日本的 COURSE50 项目以及我国的中晋矿业等^[9]。TANG 等^[9]综述了 氢冶金在国内外钢铁冶金领域的研发进展,并提出

收稿日期: 2020-08-25; 修订日期: 2020-11-06

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1907400);国家自然科学基金资助项目(51904351,51620105013);湖南省重点领域研发计划资助项目(2019SK2061),中南大学创新驱动项目(2020CX028)

通信作者: 王亲猛, 副教授, 博士; 电话: 13574812541; E-mail: qmwang@csu.edu.cn

了适合我国的氢冶金路线。随着制氢技术的发展, 氢冶金将成为未来冶金行业新的竞争领域^[10-11]。本 文将对氢冶金技术在钢铁冶金、有色金属冶金及二 次资源利用领域的基础理论研究、工艺应用研究进 展进行系统综述,并对氢冶金技术未来发展前景及 亟待解决的关键问题进行分析,为氢冶金领域的研 究提供参考。

1 钢铁冶金领域氢冶金研究进展

传统高炉炼铁工艺强烈依赖冶金焦,能耗高、 污染重,为了摆脱高炉工艺的固有缺点,开发清洁 的钢铁冶金工艺,基于氢冶金的炼铁技术应运而 生。发展氢冶金是炼铁技术的一场革命,将有效推 动钢铁工业的可持续发展^[12]。目前,钢铁冶金领 域的氢冶金研究主要包括气基直接还原和熔融还

表1 氢气冶金在炼铁工艺中的应用现状[13-14]

原(见表 1)^[13-14]。

1.1 H₂还原铁氧化物的基础研究

采用纯 H₂ 代替碳作为炼铁还原剂时,产物为 H₂O,避免了碳还原产生的 CO₂,理论上可实现温 室气体的零排放,为钢铁冶金的绿色发展提供了可 能。因此,国内外对 H₂ 还原铁氧化物的行为及机 理进行了大量研究。

1.1.1 热力学研究

目前,气基还原炼铁主要采用 H₂、CO 混合气 体作为还原气,H₂、CO 还原铁氧化物时,热力学 平衡图如图 1 所示^[15-16],还原过程分为 Fe₃O₄稳定 区、FeO 稳定区和金属铁稳定区。反应温度小于 570 ℃时,铁氧化物的还原历程为 Fe₂O₃→Fe₃O₄→ Fe;反应温度大于 570 ℃时,铁氧化物的还原历程 则为 Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe。

Table 1 Application	on status of hyd	rogen metallurgy in	iron-making ¹³⁻¹⁴	
Iron-making process	Representative process		Application progress	
Direct reduction	Shaft furnace process	Midrex process	Industrialization application, annual output of about 45 million tons	
		HYL-III process	Industrialization application, annual output of about 12 million tons	
	Fluidized bed process	Finmen process	Industrialization application, annual output of about 2 million tons	
		Circored process	Industrialization application, annual output of about 500000 tons	
Smelting reduction		_	Laboratory research	

F12 141



图1 H₂、CO还原铁氧化物平衡图^[15-16]

Fig. 1 Equilibrium diagram of iron oxides reduced by H₂, CO^[15-16]

在反应温度小于 810 ℃时, CO 还原平衡曲线 位于 H₂ 还原平衡曲线下方,相同温度条件下,还 原铁氧化物生成金属铁所需 CO 平衡分压小于 H₂, 表明此温度范围内 CO 还原能力强于 H₂; 而反应温 度大于 810 ℃时,则 H₂还原能力强于 CO。由于实 际反应温度一般大于 810 ℃,因此,采用富氢或纯 氢还原气体进行铁矿还原在热力学上具有一定的 优势。

1.1.2 动力学研究

H₂对固态铁氧化物的还原过程,主要包括以下 环节^[17]:

H₂从气流层向固-气界面扩散并被界面吸附;

② 发生界面还原反应,生成气体 H₂O 和相应的固体产物;

③ 气体 H₂O 从反应界面脱附;

④ 随着反应的进行,固体产物成核、生长, 并形成产物层,H₂O 需要穿过固体产物层从反应界 面向气流层扩散,还原反应速率取决于速率最低的 环节。

H₂还原熔融铁氧化物为气-液反应过程,整体反应速率则主要由三个环节控制^[18]:

① 气相中的质量传递速率;

② 气-液界面反应速率;

③ 液相中的质量传递速率。

近年来,一些关于 H₂ 还原铁氧化物的动力学 研究结果如表 2 所示。

1) H₂还原铁氧化物的影响因素

H₂ 对固态铁矿物的还原反应速率受多方面条 件影响,在动力学上,提高温度有利于加快 H₂ 扩 散及界面反应速率;热力学上,铁氧化物还原的总 体反应(Fe₂O₃+3H₂(g)=2Fe+3H₂O(g), ΔH_{298}^{Θ} = 95.8 kJ/mol)是吸热效应,提高温度,可增强反应趋势。 因此,一定范围内提高温度,有利于 H₂ 还原铁氧 化物,这与文献研究结果一致^[19-21]。

不同矿物粒度导致反应过程速率控制环节的 差异,也影响 H₂ 对铁矿物的还原反应速率。 HABERMANN 等^[21]提出,随着赤铁矿粒度增大, H₂ 还原反应速率降低,最终还原率则基本不变。 COSTA 等^[22]对竖炉内 H₂直接还原铁矿球团进行了 模拟分析,也认为在最优反应温度 800 ℃条件下, 球团粒径越小还原反应速率越快。TEPLOV^[23]则认为,对于微米级磁铁矿,还原速率随粒度减小显著提高,而纳米级磁铁矿还原速率则随粒度减小显著降低。此外,气体压力、铁氧化物孔隙率等因素对H₂还原反应也有影响^[17]。

2) H₂还原铁氧化物的动力学机制

对于 H₂ 还原铁氧化物的反应动力学机制,国 内外研究者提出了不同的数学模型。SPREITZER 等^[17]认为,H₂对固态铁氧化物的还原过程符合未反 应核模型,反应速率主要由外扩散、内扩散、化学 反应控制。由于铁氧化物的还原是分步进行,且不 同温度范围内反应历程不同,因此,不同温度条件 下 H₂ 还原铁氧化物的动力学机制存在差异^[24-27]。 如陈赓^[26]提出,H₂还原铁氧化物,在400~550℃范 围内,第一阶段发生还原反应 Fe₂O₃→ Fe₃O₄,符合 化学反应模型,第二阶段发生还原反应 Fe₃O₄,符合 化学反应模型;在 600~750℃范围内,第一阶 段发生还原反应 Fe₂O₃→Fe₃O₄,符合随机 成核和随后生长模型,第三阶段发生还原反应 FeO→Fe,符合三维扩散模型。

在大多数条件下,H₂对铁氧化物的熔融还原反 应速率则非常快,反应速率主要受气体层中的传质 速率控制^[28]。NAGASAKA 等^[18]提出,在 1673 K 条件下,H₂ 对纯铁氧化物熔体的还原反应是关于 H₂分压的一级反应,其速率函数可表示为:

 $r = k_{a}[H_{2}] \cdot (p(H_{2}) - p(H_{2}O)/K_{H})$

式中:速率常数 $k_a[H_2]=1.6 \times 10^{-6}$; K_H 为气体中 H₂O 与 H₂的分压比 $p(H_2O)/p(H_2)$ 。

不同渣系中,H₂对熔融铁氧化物的还原反应速 率也存在差异,在一定范围内随着渣中 CaO 含量增 加,反应速率提高,而 SiO₂含量增加,反应速率则 降低^[18]。

不同研究者对于 H₂ 还原铁氧化物动力学机制的研究结果存在一定差异,主要原因是采用的反应 条件(如温度)以及铁矿原料成分、形态存在差异。 XU 等^[29]和 WANG 等^[30]通过实验证明了矿物种类 (褐铁矿、赤铁矿、鲕状赤铁矿)、铁矿成分对铁矿 中铁氧化物的还原速率有显著影响。

1.1.3 H₂作为气基还原剂的优势

热力学研究表明,在反应温度大于 810 ℃时,

1894

表 2 关于 H₂还原铁氧化物的动力学研究结果^[19-27]

Table 2	Results of kinetic study	y on reducing of iron	oxides by hydrogen ^[19–27]

Material	Reaction temperature/°C	Main result	Ref.
Magnetite single crystal	900-1100	The reduction rate of magnetite increased with the increasing of reaction temperature; the reduction rate was controlled by gas diffusion.	[19]
Iron ore pellets	760–1000	The reduction degree and reduction rate increased with the increasing of temperature; the reduction rate is controlled by chemical reaction and the apparent activation energy is 40.95 kJ·mol ⁻¹ ; the reaction rate with 75% H ₂ -25%N ₂ was lower than that under pure hydrogen.	[20]
Fine iron ore	500–900	The reduction rate increased with the increasing of temperature and gas flow, while was not affected by the absolute pressure; particles with size of 0.5 -4.0 mm showed lower reduction rate than that with size of 0.125 -0.5 mm.	[21]
Hematite pellets	_	Using pure H_2 as the reducing agent could reduce the size of current industrial furnace using (CO+H ₂) owed to a faster reaction rate; the reduction rate increased with the decrease of pellet diameter.	[22]
Magnetite concentrates	300-570	The reduction rate of micron magnetite increased with decreasing particle size, while it is opposite for nanoscale magnetite.	[23]
Precipitated iron oxide	Room temperature–900	The Fe ₂ O ₃ was reduced in two stage: Fe ₂ O ₃ \rightarrow Fe ₃ O ₄ \rightarrow Fe with the activation energy of 89.13 and 70.412 (kJ·mol ⁻¹) respectively; the reaction Fe ₂ O ₃ \rightarrow Fe ₃ O ₄ followed unimolecular model and the reaction Fe ₃ O ₄ \rightarrow Fe followed two-dimensional nucleation model.	[24]
Hematite ore fines	700–900	Both the reduction degree and reduction rate of hematite ore increased with the increasing of H_2 content in mixed gas and temperature; the reaction showed fitting of first-order model below850 °C, then shifted to follow diffusion controlled at 900 °C due to the formation of dense iron layer.	[25]
Iron ore	400–750	In the temperature range of 400–550 °C, the two-stage reactions $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4, Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ followed chemical reaction and three dimensional diffusion model respectively; in 600–750 °C, the reduction reaction was in three-stage: $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$, the reactions followed chemical reaction model, nucleation and subsequent generation model, and three dimensional diffusion model.	[26]
Iron-silica magnetically stabilized porous structure	800-1000	There was a transition point during the reduction reaction, both reactions, Fe ₃ O ₄ \rightarrow FeO and FeO \rightarrow Fe followed contracting sphere model until the transition point, the reaction models were $(1-x)^{2/3}$, $(1-x)^{2/3}$ respectively; after the transition point, the reactionFe ₃ O ₄ \rightarrow FeO shifted to followed unimolecular decay model, the reaction model was $(1-x)$, and the reaction FeO \rightarrow Fe shifted to followed contracting cylinder model, the reaction model was $(1-x)^{1/3}$.	[27]

H₂对铁氧化物的还原能力强于 CO。从动力学角度 看,在相同温度条件下,H₂-H₂O 的互扩散系数(1000 K 时 7.330 cm²/s)大于 CO-CO₂ 的互扩散系数(1000 K 时 1.342 cm²/s),因此,H₂比 CO 更容易向铁矿颗 粒或球团内部扩散,对固态铁氧化物的还原速率也 更快^[31]。

TATEO 等^[32]和 HIDEKI 等^[33]采用 CO-H₂ 混合 还原气体还原铁氧化物表明,在温度为 1093 K 条 件下,随着煤气中 H₂ 含量的增加,还原反应表观 速率常数均显著增大,采用 CO、H₂-CO 混合气(体 积比 1:1)及 H₂ 为还原剂时的表观速率常数分别为 8.6、15.0 和 33.0 mol/(s·m³·atm)。ZUO 等^[34]也证明 了,采用 CO-H₂ 混合气体还原铁氧化矿球团时,提 高还原气体中 H₂ 含量,可显著提高气体的有效扩 散系数和反应速率常数。

在熔融状态,H₂还原铁氧化物的反应速率常数 也比固态 C、熔解态[C]和 CO 均高1到2个数量级, 因此,H₂是高效的炼铁还原剂^[18]。

1.2 富氢气基直接还原炼铁技术研究

气基直接还原是在低于铁矿石熔点的温度下, 采用还原气体将铁氧化物还原成高品位金属铁的 方法,由于直接还原铁脱氧过程中形成许多微孔, 在显微镜下观看状似海绵,又称为海绵铁。目前, 气基直接还原炼铁已形成工业化应用,规模最大的 Midrex 工艺年产海绵铁达到 4500 万 t,采用的还原 气体为含 H₂和 CO 的富氢混合气体,因此,气基直 接还原是一种基于氢冶金的炼铁技术。富氢气基直 接还原流程生产的海绵铁约占世界海绵铁总产量 75%,主要包括竖炉工艺、流化床工艺等,其中, 基于竖炉法的 Midrex 工艺、HYL-III工艺是最成功 的两种富氢气基直接还原工艺^[35]。

1.2.1 气基竖炉法

1) Midrex 工艺,由 Midrex 公司开发成功,流 程如图 2 所示^[36]。将铁矿氧化球团或块矿原料从炉 顶加入,从竖炉中部通入富氢热还原气,炉料与热 风的逆向运动中被热还原气加热还原成海绵铁。富 氢还原气由天然气经催化裂化制取,裂化剂为炉顶 煤气。炉顶煤气经洗涤后部分与一定比例天然气混 合经催化裂化反应转化成还原气,剩余部分则与天 然气混合用作热能供应,催化裂化反应主要包 括^[35, 37-39]:

 $CH_4+CO_2 \longrightarrow 2CO+2H_2$ (1)

$$CH_4 + H_2 O \longrightarrow CO + 3H_2$$
(2)

产生的富氢还原气中,*V*(H₂)/*V*(CO)≈1.5,温度 为 850~900 ℃^[35, 37–39]。Midrex 工艺还原气中 H₂含 量较低,竖炉中还原气和铁矿石的反应表现为放热



国Z WHUCX 上乙烷但小芯因

Fig. 2 Process diagram of Midrex^[36]

效应^[40]。

Midrex 工艺可获得最优铁金属化率达 100%, 但产量大幅降低,铁金属化率约为 96%时是最优生 产条件,增加还原气体的 CO 比例可以提高产量^[41]。 对 Midrex 工艺竖炉的模拟研究表明,在竖炉 7.0 m 深度以下,随着还原气上行,H₂体积分数迅速减少, 而 CO 体积分数变化很小,直至 2.0 m 深度以上 CO 的体积分数才显著降低,铁矿原料在炉内运行约 2.0 m 即可完全变成浮氏体氧化亚铁^[42]。GHADI 等^[43] 则提出:赤铁矿在 Midrex 竖炉还原区上部完全转 变为磁铁矿,运行到中部时被还原为方铁矿,在炉 底部时方铁矿才被还原为海绵铁;采用双气体喷 嘴,可提高铁矿还原率,每生产 1 t 海绵铁可减少 H₂用量 100 m³。

2) HYL-III工艺,由墨西哥 Hylsa 公司开发,工 艺流程如图 3 所示^[36]。HYL-III工艺使用球团矿或 天然块矿为原料,原料在预热段内与上升的富氢还 原气作用,迅速升温完成预热,随着温度的升高, 矿石的还原反应逐渐加速,形成海绵铁。富氢还原 气采用天然气为原料,水蒸汽为裂化剂,经催化裂 化反应制取^[35, 37–39]:

$$CH_4+H_2O\longrightarrow CO+3H_2$$
 (3)

富氢还原气中 *V*(H₂)/*V*(CO)=5~6,温度高达 930 ℃^[35, 37-39]。该工艺还原气中 H₂含量较 Midrex 工艺高,竖炉中还原反应则表现为吸热效应,因此 对入炉还原气温度要求较高^[40]。

而后,Hylsa 公司又基于 HYL-III工艺开发了 HYL-ZR 工艺,该工艺可以直接使用焦炉煤气、煤 制气等富氢气体,为富煤缺气的地区发展气基直接 还原工艺开辟了新路径。

与 Midrex 工艺相比,采用 V(H₂)/V(CO)=1 的 煤制气生产 1 t 海绵铁产品,还原气消耗量增加约 100 m³,而能量利用率提高约 3.3%^[35]。周渝生等^[44] 认为,中国的能源结构适合发展以煤气为气源的气 基直接还原炼铁工艺,并提出了现有煤气化设备与 HYL 竖炉结合的工艺方案。王兆才^[37]对煤制气 -HYL 直接还原工艺进行了系统研究,结果表明: 采用 H₂含量 30%~75%的煤制合成气,还原反应 2 h 内,铁矿球团金属化率均可达 95%左右;还原气中 H₂含量增加有利于还原反应的进行,但 H₂含量达 到 50%后,H₂对还原反应的增强作用逐渐减弱。



图 3 HYL-III工艺流程示意图^[36]



1.2.2 气基流化床法

基于流化床法的直接还原炼铁工艺主要有 Finmet 和 Circored 工艺, Finmet 工艺由委内瑞拉 Orinoco Iron 公司和奥地利 Siemens VAI Metals Technologies 公司联合开发并运营^[14]。Circored 工 艺由 Outotec 公司开发,采用天然气重整产生的 H₂ 作为还原气体^[14]。相于竖炉法,基于流化床法的直 接还原铁生产规模较小。流化床法可直接采用铁矿 粉原料,在高温还原气流中进行还原,反应速度快, 理论上是气基法中最合理的工艺方法。但生产实践 中,使物料处于流化态所需的气体流量远大于理论 还原所需的气量,造成还原气利用率极低,气体循 环能耗高;其次,"失流"等生产问题难以解决, 阻碍了流化床法的进一步发展^[35]。

1.2.3 富氢气基直接还原炼铁技术新发展

2004年,来自欧洲 15个国家的 48 个企业、组 织联合启动了 ULCOS(Ultra-low CO₂ Steelmaking)项 目,并提出了基于氢冶金的钢铁冶金路线,通过电 解水产氢,供给直接还原竖炉,工艺路线如图 4 所 示^[45]。该项目氢冶金技术的突破,可使钢铁冶炼碳 排放从 1850 kgCO₂/t 粗钢降低 84%至 300 kgCO₂/t 粗钢^[45]。

2008年,日本启动了创新性炼铁工艺技术开发 项目(COURSE50),研究内容包括 H₂还原炼铁技术 开发,提高 H₂还原效应^[46-47]。目前,研究人员在 12 m³的试验高炉上进行了多次试验,对吹入 H₂带 来的影响及 CO₂ 减排效果等进行了验证,确立了 H₂还原效果最大化的工艺条件。COURSE50 项目 计划在 2030 年投入运行,此后将开展钢铁厂外部 供氢技术的开发,最终实现"零碳钢"目标^[47]。

2017年,瑞典钢铁公司、LKAB铁矿石公司和 Vattenfall 电力公司联合成立了合资企业,旨在推动 HYBRIT(Hydrogen breakthrough ironmaking technology)项目,开发基于 H₂ 直接还原的炼铁技术, 替代传统的焦炭和天然气,减少瑞典钢铁行业碳排 放^[48]。经估算,采用纯 H₂ 还原,考虑间接碳排放 量,可降低至 53 kgCO₂/t 粗钢^[7]。HYBRIT 项目计 划于 2018—2024 年进行中试试验,2025—2035 年 建立 H₂ 直接还原炼铁示范厂,并依托新建的 H₂储 存设施,到 2045 年实现无化石能源炼铁的目标^[48]。

2019年,德国蒂森克虏伯集团与液化空气公司 联合,正式启动了高炉 H₂炼铁试验,并计划从 2022 年开始,杜伊斯堡地区其他高炉均使用 H₂进行钢 铁冶炼,可使生产过程中 CO₂排放量降低 20%^[47]。

2019 年 10 月,我国山西中晋矿业年产 30 万 t 氢气直还炼铁项目调试投产,该项目针对国内"富 煤缺气"的资源特点,自主研发了"焦炉煤气干重 整还原气"工艺,突破了气基竖炉直接还原技术在 我国产业化的瓶颈,CO₂ 排放量比传统高炉炼铁降 低 31.7%^[49]。

由此可见,富氢气基直接还原炼铁己经进入技 术成熟、稳步发展的阶段,并正在向纯氢气直接还 原的方向发展。



图 4 基于氢冶金的钢铁冶金路线[45]

Fig. 4 Iron and steel making route based on hydrogen metallurgy^[42]

1.3 富氢熔融还原炼铁技术研究

1995年, EDELSON^[3]提出了采用 H₂熔融还原

铁矿制备铁水的工艺,该工艺将铁矿原料和助熔剂 从炉顶加入,从还原炉中上部、中下部分别通入 O₂和过量的 H₂,炉料下落过程中首先通过由过量 H₂与 O₂燃烧产生的火焰区被完全熔化,然后熔体 通过还原区被 H₂还原,最后熔体在还原炉底部实 现渣铁分离。从炉顶将尾气回收,并利用尾气余热 对 H₂和 O₂进行预热。

由于纯 H₂ 熔融还原炼铁仍存在短期内难以实现大规模、低成本制氢的问题,近年来,上海大学提出铁浴碳-氢复吹熔融还原工艺路线,其基本路线是在熔融还原反应中以 H₂ 为主要还原剂、以碳为主要燃料,达到降低能耗和 CO₂ 排放的目标^[50]。碳-氢熔融还原工艺主要基于以下原理^[5]。

还原:

 $Fe_2O_3+3H_2(g)=2Fe+3H_2O(g)$ (4)

供热:

$$2C+O_2(g)=2CO(g)$$
 (5)

制氢:

 $CO(g)+H_2O(g)=H_2(g)+CO_2(g)$ (6)

理论计算表明,采用 H₂还原出 1molFe 消耗的 热量仅为碳还原的五分之一,且反应温度达到 1400 ℃时,还原速率比 CO 高 2 个数量级,因此, 在熔融状态下采用 H₂ 还原铁矿具有速度快、能耗 和 CO₂ 排放均较低的优势^[51]。

倪晓明等^[52]进行了碳-氢熔融还原铁矿的实验 研究,结果表明:几分钟之内可完成绝大部分铁氧 化物的还原,且终渣 TFe 可达到 1%以下;碳-氢熔 融还原反应为一级反应,随着反应进行,还原速率 降低,反应速率控制环节转变为铁氧化物的扩散。

曹朝真等^[53]对采用 H₂取代碳进行熔融还原炼 铁的可行性进行了研究,认为:基于现有的熔融还 原工艺,向熔炼炉喷吹 H₂,通过减少喷煤量并增加 H₂喷吹量,使n(C):n(O)小于1,可达到降低还原区 所需热负荷的目的;铁矿熔融还原的吨铁能耗随 $n(H_2)/n(H_2+C)$ 提高而降低,全碳熔融还原的理论吨 铁能耗达 4×10⁶ kJ,而全 H₂熔融还原理论吨铁能 耗仅为约 0.8×10⁶kJ,吨铁理论耗氢量为 980 m³。

张波^[50]针对铁浴碳-氢复吹熔融还原铁矿工艺,研究建立了反应器动力学模型,认为引入 H₂ 后还原效果优于纯碳还原,而在合适比例下的碳-氢混合还原又优于纯 H₂还原;提高 n(C):n(H₂)比例, 有利于提高产能,而随着 H₂ 量的增加,渣中铁含 量降低;碳-氢混合还原以及纯碳、纯 H₂还原反应 速率常数分别为 2.34 g-Fe/(cm²·min)、1.7~1.85 g-Fe/ (cm²·min)、2.05 g-Fe/(cm²·min),合适的 n(C):n(H₂) 比例为 0.5:1~1.2:1。

2 有色金属冶金领域氢冶金研究进展

2.1 有色金属冶金领域发展氢冶金的可行性

我国有色金属工业发展迅速,自 2002 年以来 我国有色金属产量连续17 年居世界第一^[54]。然而, 我国有色金属冶金为高污染产业,每年产生大量温 室效应气体。因此,发展氢冶金技术对我国有色金 属冶金产业升级意义重大。

根据热力学原理,金属氧化物生成吉布斯自由

能 ΔG^{Θ} (MeO)大于水生成自由能 ΔG^{Θ} (H₂O)时,该 金属氧化物可被 H₂还原。从 Ellingham 图^[55] (见图 5) 可知,在一定温度条件下,铅、锡、铜、镍、钴等 多种金属对应氧化物 ΔG^{Θ} (MeO)高于 ΔG^{Θ} (H₂O), 具有 H₂ 还原的可行性。而且,低温条件下, ΔG^{Θ} (H₂O)小于由碳生成 CO₂ 的 ΔG^{Θ} (CO₂),即 H₂ 还原能力强于碳,具备替代碳还原剂的潜能。

近年来,在发展绿色冶金的形势驱动下,氢冶 金在有色金属冶金领域也越来越受关注,特别是与 钢铁冶金相关度较高的镍、钛等冶金行业。

2.2 镍冶金

基于综合利用富氢焦炉煤气降低红土镍矿冶 炼能耗的设想,卢杰^[56]采用焦炉煤气主要成分H₂ 作为还原剂,进行了红土镍矿还原焙烧-磁选制备



镍铁的研究,结果表明:镍、铁回收率均随还原过 程H2分压增大而提高,在总气速为200 L/h、还原 温度 800 ℃、还原时间 220 min、硫酸钠添加量 20%、 还原产物磨矿时间 10 min、磁场强度 0.156 T 的优 化条件下,可获得镍品位 5.64%、镍回收率 83.59% 的镍铁产品。丁志广等^[57-58]对 H₂还原红土镍矿过 程进行了详细分析,发现在小于 600 ℃ 的低温条 件下, 镍、铁的金属化率随温度升高呈现提高的趋 势;实验所采取的氢气浓度(20%~100%)及矿物粒度 (0.15~0.83 mm)条件对镍、铁金属化率的影响并不 显著;对含 Ni 0.82%、Fe 9.67%、MgO 31.49%的硅 镁型红土镍矿,在温度 600 ℃、还原时间 90 min 及 H2浓度(体积分数)60%的条件下, 镍、铁金属化率 分别为88%、46%,其中大部分铁氧化物被还原为 低价氧化物,继续提高还原温度,则红土镍矿中无 定型镁硅酸盐通过重结晶生成致密的镁橄榄石相 (Mg₂SiO₄),包覆镍、铁氧化物,阻碍了 Ni、Fe 的 进一步还原。

对于 H₂ 还原镍、铁氧化物的动力学,张海培 等^[59]认为: Fe₂O₃-NiO 体系在 H₂ 气氛下还原过程的 反应机理函数为 $G(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^4$ (α 为反应分 数),反应过程符合随机成核和随后生长模型,体系 中 Fe₂O₃ 含量越高,反应活化能越高;反应过程中, NiO 被优先还原,生成的 Ni 可作为催化剂促进 Fe₂O₃ 的还原。

有研究者通过采用钠盐添加剂强化 H₂ 对红土 镍矿的还原过程,并取得了良好的效果。LU 等^[60] 研究了硫酸钠对强化 H₂ 还原红土镍矿的作用,在 0%~20%的添加范围内,增加硫酸钠添加量可提高 产品镍品位与回收率,Na⁺和SO²⁻被吸附在红土镍 矿表面,加快了界面反应速率;同时,硫酸钠被 H₂还原形成 Fe-S 固溶体,加速了整个反应的传质 过程,促进镍铁金属颗粒的传质和聚集长大。高金 涛等^[61]认为,焙烧过程中碳酸钠可促进红土镍矿 镍、铁氧化物的释放,有利于进一步还原,还原产 物中镍主要以铁为载体,并以 Fe-Ni 形式生成。

2.3 钛冶金

LI 等^[62-63]采用 H₂、CO 混合气体,对钒钛磁铁 矿球团进行还原,并分析反应过程的动力学,发现: 随着还原温度、V(H₂)/V(CO)比例的升高以及球团粒 径减小,金属总还原率呈升高趋势;还原反应表面 活化能为 60.78 kJ/mol,反应过程初始阶段由表面 化学反应控制,末尾阶段则由化学反应与内扩散环 节联合控制;对含 FeO 26.25%、TiO₂ 9.26%、V₂O₅ 0.62%、Cr₂O₃ 1.48%的钒钛磁铁矿,采用焙烧-富氢 气基直接还原-熔融分离工艺,进行铁、钛、钒、 铬金属的提取;在焙烧温度 1200 ℃、焙烧时间 15 min、还原温度 1050 ℃、V(H₂)/V(CO)为 2.5、还原 时间 30 min、熔融温度 1580 ℃、熔融分离时间 30 min 的优化条件下,获得铁、钛、钒、铬回收率分 别达到 97.9%、89.8%、96.7%、97.8%。

SARGEANT 等^[64-65]进行了 H₂还原钛铁矿的实验研究,结果证明,钛铁矿还原过程中发生了以下反应:

 $FeTiO_3 + H_2(g) = Fe + TiO_2 + H_2O(g)$ (7)

并发现,H₂浓度对钛铁矿的还原具有显著影响, 1000 ℃条件下还原钛铁矿,反应初始的1h时间内, 低H₂压力下还原反应速率更高,随着反应的进行, 则需要提高 H₂压力才能保持与初始相当的还原反 应速率。

ZHAGN 等^[66]采用 H₂ 辅助镁热还原 TiO₂ 制备 了钛金属粉末。由于钛对氧具有极强的亲和力, Mg 难以直接还原 TiO₂, 而高温条件下 Ti-H-O 固溶体 稳定性低于 Ti-O 固溶体,因此,可采用 H₂气氛增 强 Mg 与 Ti-O 反应的热力学驱动力,通过镁的进一 步脱氧作用,获得钛金属粉末。

2.4 其他有色金属冶金

氢冶金技术也被应用于钨、钼金属粉末的制备。ZHU等^[67]采用 H₂对含砷钨氧化物进行还原,制备钨金属粉末,在800℃条件下还原3h,最终可获得W-1%As复合纳米粉末。KANG等^[68]研究了H₂分别还原纯WO₃和WO₃-NiO体系的动力学,结果表明:H₂对纯WO₃的还原反应活化能为94.6~117.4 kJ/mol,而对WO₃-NiO体系中WO₃、NiO的还原反应活化能分别为87.4 kJ/mol、79.4 kJ/mol;混合物体系中,反应生成的Ni可促进H₂对WO₃的还原。

ZHANG 等^[69]采用 H₂对 MoO₂ 粉末进行还原, 并添加超细钼粉末作为成核剂,成功制备了纳米钼 粉末。H₂ 对 MoO₂ 的还原反应速率受表面化学反应 控制,活化能为 54.89~62.23 kJ/mol,在还原过程中 添加 0.1%NaCl,反应活化能提高至 67.05~73.76 kJ/mol,因此,适量添加 NaCl 可限制反应生成的钼 颗粒长大,从而获得微细颗粒的钼粉末^[70]。

氢冶金技术在有色金属冶金领域的研究目前 仍处于实验室研究阶段,而且仅针对氧化矿物的冶 金过程。将氢冶金技术应用于有色金属硫化矿资源 的冶金过程,如高铅渣、锑氧的还原熔炼,仍然具 有很大的发展潜力。

3 二次资源利用领域氢冶金研究进展

目前,氢冶金技术在有色金属二次资源利用领 域的应用也已有文献报道。

张怀伟^[71]采用碳-氢复合还原对铜渣进行贫 化,研究表明:在还原改性过程中,铜渣脱氧量和 还原速率随还原气体中 H₂含量的增加而提高,CO 和 H₂最佳体积比为 V(CO):V(H₂)=1:2;熔融还原过 程的固-液-气三相反应主要包括以下环节:

1) 以 H₂和 CO 为核心的气泡形成并长大;

2) H₂和CO通过气相边界层扩散到渣-气界面;

3) 熔渣中 Fe³⁺向渣-气界面迁移;

 在渣-气界面处,还原气体将 Fe₃O₄(Fe³⁺)还 原成 FeO(Fe²⁺)和 H₂O;

5) Fe²⁺向熔渣内部迁移;

6) 气泡上升过程中,游离态的碳与 H_2O 发生 反应, 生产 $CO 和 H_2$ 。

计算结果表明,熔融铜渣的碳-氢复合还原反应为一级反应,表观活化能为58.8 kJ/mol^[71]。通过分析熔融还原铜渣过程铜和铁的分布状态发现,喷吹H₂可为冰铜颗粒的碰撞聚集提供有利条件^[72]。

EBIN 等^[73]采用 H₂还原辅助热解技术从 Zn-C 废弃电池的电极材料中回收锌,在 950 ℃的还原热解条件下,锌回收率达到 99.8%,通过分析认为: 在该反应条件下,H₂ 对电池黑粉的还原是主要反应,碳热还原为次要反应。

付辉龙等[74]采用铁浴碳-氢混合还原工艺对不

锈钢粉尘中的铬进行回收,也获得了较好的效果,结果表明,底吹 H₂ 可显著加快含铬物料的还原进程。

4 发展氢冶金亟待解决的关键问题

4.1 H₂的大规模、低成本制备

冶金工业属于资源、能源密集型行业,要发展 氢冶金技术,首先需要解决大容量、低成本制氢的 问题。以钢铁冶金为例,采用纯 H₂ 熔融还原炼铁 技术,吨铁理论耗氢量高达 980 m^{3[53]}。因此,发展 氢冶金需要保证 H₂ 的大规模、低成本制备。此外, 尽管在末端利用环节,H₂ 被认为是一种清洁的能源 和还原剂,但是制氢过程的清洁指数是实现整个行 业清洁生产的关键。目前,比较成熟的电解水、煤 焦气化、天然气裂解等制氢技术生产成本较高,且 均依赖传统能源,缺乏可持续性^[10]。

随着传统能源短缺问题的日益突出,基于太阳 能的新型制氢技术,如光催化、光电解、热解制氢, 已越来越受国内外研究者关注,并已取得大量研究 成果^[75]。ACAR等^[76-77]从经济性、技术可行性、环 境影响等方面对不同的制氢技术进行可持续性分 析认为,采用太阳能的热解制氢是基于现存电网水 解制氢以外最具可持续性的制氢技术,但仍需突破 大规模应用的技术障碍。

4.2 H₂还原过程热量平衡

H2直接还原过程,以铁氧化物还原为例:

$$3Fe_2O_3+H_2(g)=2Fe_3O_4+H_2O(g),$$

 $\Delta H_{298}^{\Theta} = -12.1 \text{ kJ/mol}$
(8)

$$Fe_3O_4+H_2(g)=3FeO+H_2O(g), \Delta H_{298}^{\Theta} = 164.0 \text{ kJ/mol}$$

FeO+H₂(g)=Fe+H₂O(g),
$$\Delta H_{298}^{\Theta} = 135.6 \text{ kJ/mol}$$
(10)

总反应:

 $Fe_2O_3 + 3H_2(g) = 2Fe + 3H_2O(g),$

$$\Delta H_{298}^{69} = 95.8 \text{ kJ/mol}$$
(11)

整个还原反应过程表现为强烈的吸热效应,导 致纯 H₂ 还原体系热量平衡需氢量远大于化学平衡 需氢量,炉内化学能和物理能不匹配,须解决还原 过程的热量平衡问题,以维持稳定的反应温度。

传统竖炉 H₂利用率低,炉顶气的还原势较高。 李路叶^[78]和白明华等^[79]通过模拟分析,设计了吹氧 竖炉,燃烧部分未反应的 H₂,利用燃烧热对上部冷 炉料进行预热,可使 H₂ 用量比传统竖炉减少 22.08%、H₂利用率提高 33.43%。因此,氢冶金过 程,采用 H₂为还原剂的同时燃烧过剩的 H₂补充热 量,维持反应热量平衡,是提高反应效率,降低生 产成本的可行方法。

5 结语

 1) 作为气体还原剂,在温度大于 810 ℃的条件 下,H₂对铁氧化物的还原能力强于 CO,且 H₂的还 原反应速率比碳还原剂高1到2个数量级。因此, H₂是高效、清洁的炼铁还原剂。

2) 富氢气基直接还原炼铁技术处于技术成熟、 稳步发展的阶段。Midrex 和 HYL-III工艺是典型的 基于氢冶金的直接还原炼铁工艺,目前,国内外冶 金领域均在发展基于氢冶金的直接还原炼铁技术, 如欧洲的 ULCOS、瑞典的 HYBRT、日本的 COURSE50 项目以及我国的中晋矿业等。H₂熔融 还原炼铁技术处于实验室研究阶段。

3)氢冶金技术在镍、钛、钨、钼等有色金属冶 金及二次资源利用领域的应用已越来越受关注,但 目前处于实验室研究阶段,有待进一步的技术突 破。

4)由于氢冶金耗氢量大,因此,发展氢冶金须 突破 H₂的大规模、低成本、可持续制备技术。H₂ 直接还原过程为吸热效应,还须解决热量平衡问 题,以维持稳定的反应过程。

REFERENCES

- LIN Bo-qiang, WU Rong-xin. Designing energy policy based on dynamic change in energy and carbon dioxide emission performance of China's iron and steel industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 256: 1–14.
- [2] 陈 星. 中国有色金属工业全要素碳排放效率与碳排放 绩效研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2017.

CHEN Xing. Research of total-factor carbon emission efficiency and carbon emission performance in China's non-ferrous metals industry[D]. Xiamen: Xiamen University, 2017

- [3] EDELSON J. Method for reducing particulate iron ore to molten iron with hydrogen as reductant. American, 5464464[P]. 1999–11–07.
- [4] 徐匡迪,蒋国昌.中国钢铁工业的现状和发展[J].中国工 程科学, 2000, 2(7): 1-8.
 XU Kuang-di, JIANG Guo-chang. Present situations and development of Chinese iron and steel industry[J]. Engineering Science, 2000, 2(7): 1-8.
- [5] 郑少波. 氢冶金基础研究及新工艺探索[J]. 中国冶金,
 2012, 22(7): 1-6.
 ZHENG Shao-bo. Basic research on hydrogen metallurgy

and new ironmaking idea-process[J]. China Metallurgy, 2012, 22(7): 1–6.

- [6] GERMESHUIZEN L M, BLOM P W E. A techno-economic evaluation of the use of hydrogen in a steel production process, utilizing nuclear process heat[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25): 10671–10682.
- [7] VOGL V, ÅHMAN M, NILSSON L J. Assessment of hydrogen direct reduction for fossil-free steelmaking[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 203: 736–745.
- [8] 干 勇. 21 世纪是"氢"的时代[EB/OL]. [2019-09-20]. http://www.sohu.com/a/238747317_655347.
 GAN Yong. The 21th Century is the Age of Hydrogen[EB/OL].
 [2019-09-20]. http://www.sohu.com/a/238747317_655347.
- [9] TANG Jue, CHU Man-sheng, LI Feng, et al. Development and progress on hydrogen metallurgy[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(6): 713–723.
- [10] 张佩兰,郑 黎. 工业制氢技术及经济性分析[J]. 山西化 工, 2014, 34(5): 54-56.
 ZHANG Pei-lan, ZHENG Li. Several industrial hydrogen production technology and economic analysis[J]. Shanxi Chemical Industry, 2014, 34(5): 54-56.
- [11] DAWOOD F, ANDA M, SHAFIULLAH G M. Hydrogen production for energy: An overview[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 3847–3869.
- [12] 王太炎,王少立,高成亮.试论氢冶金工程学[J]. 鞍钢技
 术,2005(1):4-8.
 WANG Tai-yan, WANG Shao-li, GAO Cheng-liang.

Exploratory discussion on hydrogen metallurgical engineering[J]. Angang Technology, 2005(1): 4–8.

- [13] 张福明,曹朝真,徐 辉. 气基竖炉直接还原技术的发展 现状与展望[J].钢铁, 2014, 49(3): 1-10.
 ZHANG Fu-ming. CAO Chao-zhen, XU Hui. Current status and prospects of gas-based shaft furnace direct reduction technology[J]. Irom and Steel, 2014, 49(3): 1-10.
- [14] SCHENK J L. Recent status of fluidized bed technologies for producing iron input materials for steelmaking[J]. Particuology, 2011, 9(1): 14–23.
- ZHOU Shi-wei, WEI Yong-gang, ZHANG Shuo-yao.
 Reduction of copper smelting slag using waste cooking oil[J].
 Journal of Cleaner Production, 2019, 236: 1–5.
- [16] 葛俊礼. 气基直接还原竖炉炉内行为与炉型关系研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.
 GE Jun-li. The research on relationship of furnace profile and behavior in gas-based direct reduction shaft[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2014.
- [17] SPREITZER D, SCHENK J. Reduction of iron oxides with hydrogen—A review[J]. Steel Research International, 2019, 90(10): 201900108.
- [18] NAGASAKA T, HINA M, BAN-YA S. Interfacial kinetics of hydrogen with liquid slag containing iron oxide[J]. Metall and Materi Trans B, 2000, 31(5): 945–955.
- [19] BAHAGAT M, KHEDR M H. Reduction kinetics, magnetic behavior and morphological changes during reduction of magnetite single crystal[J]. Materials Science and Engineering B, 2007, 138(3): 251–258.
- [20] BAI Ming-hua, LONG Hu, REN Su-bo, et al. Reduction behavior and kinetics of iron ore pellets under H₂-N₂ atmosphere[J]. ISIJ International, 2018, 58(6): 1034–1041.
- [21] HABERMANN A, WINTER F, HOFBAUER H, et al. An experimental study on the kinetics of fluidized bed iron ore reduction[J]. ISIJ International, 2000, 40(10): 935–942.
- [22] COSTA A R, WAGNER D, PATISSON F. Modelling a new, low CO₂ emissions, hydrogen steelmaking process[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 46: 27–35.
- [23] TEPLOV O A. Kinetics of the low temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2012(1): 8–21.
- [24] LIN H Y, CHEN Y W, LI C. The mechanism of reduction of iron oxide by hydrogen[J]. Thermochimica Acta, 2003, 400(1/2): 61–67.

- [25] WEI Zheng, ZHANG Jing, QIN Bao-ping, et al. Reduction kinetics of hematite ore fines with H₂ in a rotary drum reactor[J]. Powder Technology, 2018, 332: 18–26.
- [26] 陈 赓. 气基还原氧化铁动力学机理研究[D]. 大连: 大 连理工大学, 2011.

CHEN Geng. The kinetics of the gas-based reduction of iron oxide[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.

- [27] BARDE A A, KLAUSNER J F, MEI R. Solid state reaction kinetics of iron oxide reduction using hydrogen as a reducing agent[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(24): 10103–10119.
- [28] HAYASHI S, IGUCHI Y. Hydrogen reduction of liquid iron oxide fines in gas-conveyed systems[J]. ISIJ International, 1994, 34(7): 555–561.
- [29] XU Run-sheng, DAI Bo-wen, WANG Wei, et al. Effect of iron ore type on the thermal behaviour and kinetics of coal-iron ore briquettes during coking[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 173: 11-20.
- [30] WANG H T, SOHN H Y. Effect of CaO and SiO₂ on swelling and iron whisker formation during reduction of iron oxide compact[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2011, 38(6): 447–452.
- [31] 邹宗树,王 臣. 熔融还原炼铁工艺的煤气富氢改质预还 原[J]. 钢铁, 2007, 42(8): 17-20.
 ZOU Zong-shu, WANG Chen. On hydrogen-enriching gas reform for pre-reduction in smelting reduction iron-making process[J]. Iron and Steel, 2007, 42(8): 17-20.
- [32] TATEO U, TSUNEHISA N, HIDEKI O, et al. Effective use of hydrogen in gaseous reduction of iron ore agglomerates with H₂-CO[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2009, 16(2): 1179–1184.
- [33] HIDEKI O, TOSHINARI Y, TATEO U. Effect of water-gas shift reaction on reduction of iron oxide powder packed bed with H₂-CO mixtures[J]. ISIJ International, 2003, 43(10): 1502–1511.
- [34] ZUO Hai-bin, WANG Cong, DONG Jie-ji. Reduction kinetics of iron oxide pellets with H₂ and CO mixtures[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2015, 22(7): 688–696.
- [35] 易凌云. 铁矿球团混合气体气基直接还原基础研究[D].
 长沙: 中南大学, 2013.
 YI Ling-yun. Fundamental research on gas-based direct

reduction of iron ore pellets with carbon monoxide and

hydrogen mixtures[D]. Changsha: Central South University, 3013.

- [36] 刘 龙. 氢气直接还原竖炉还原段内温度场及流场研 究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
 Liu Long. Research on temperature field and flow field in the hydrogen direct reduction shaft furnace reduction[D].
 Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [37] 王兆才. 氧化球团气基竖炉直接还原的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
 WANG Zhao-cai. Fundamental study on direct reduction of oxidized pellets by gas-based shaft furnace[D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.
- [38] 张福明, 曹朝真, 徐 辉. 气基竖炉直接还原技术的发展 现状与展望[J]. 钢铁, 2014, 49(3): 1-10.
 ZHANG Fu-ming, CAO Chao-zhen, XU Hui. Current status and prospects of gas-based shaft furnace direct reduction technology[J]. Iron and Steel, 2014, 49(3): 1-10.
- [39] 董 跃,乔星星,刘改换,等. 气基直接还原铁工艺还原 气研究现状[J]. 能源与节能, 2016(3): 1-4.
 DONG Yue, QIAO Xing-xing, LIU Gai-huan, et al. Research situation of reduction gas used in gas-based direct reduction iron technology[J]. Energy and Energy Conservation, 2016(3): 1-4.
- [40] 吕建超. 气基直接还原竖炉内还原过程的研究与分析[D].
 秦皇岛:燕山大学,2017.
 LÜ Jian-chao. Research and analysis on the reduction

process of gas-based direction shaft furnace[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2017.

- [41] PARISI D R, LABORDE M A. Modeling of counter current moving bed gas-solid reactor used in direct reduction of iron ore[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 104(1/3): 35–43.
- [42] 徐 辉, 邹宗树, 周渝生, 等. 竖炉生产直接还原铁过程的数值模拟[J]. 材料与冶金学报, 2009, 8(1): 7-11.
 XU Hui, ZOU Zong-shu, ZHOU Yu-sheng, et al. Preliminary numerical simulation of shaft furnaceprocess for DRI production[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2009, 8(1): 7-11.
- [43] GHADI A Z, VALIPOUR M S, BIGLARI M. CFD simulation of two-phase gas-particle flow in the Midrex shaft furnace: The effect of twin gas injection system on the performance of the reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(1): 103–118.

- [44] 周渝生,钱 晖,齐渊洪,等. 煤制气生产直接还原铁的 联合工艺方案[J]. 钢铁, 2012, 47(11): 27-35.
 ZHOU Yu-sheng, QIAN hui, QI Yuan-hong, et al. Scheme of direct reduction iron production combined with coal gasification[J]. Iron and Steel, 2012, 47(11): 27-35.
- [45] QUADER M A, AHMED S, DAWAL S Z. Present needs, recent progress and future trends of energy-efficient Ultra-Low Carbon Dioxide (CO₂) Steelmaking (ULCOS) program[J]. Renewable Sustainable Energy Rev., 2016, 55: 537–549.
- [46] 全 荣. COURSE50 炼铁工艺研发进展[N]. 世界金属导报, 2016-05-17(B03).
 QUAN Rong. Research progress of COURSE50 ironmaking technology[N]. World Metals, 2016-05-17(B03).
- [47] 张京萍. 拥抱氢经济时代全球氢冶金技术研发亮点纷呈
 [N]. 世界金属导报, 2019-11-26(F01).
 ZHANG Jing-ping. Many breakthroughs on hydrometallurgy technology in the era of hydrogen economy[N]. World Metals, 2019-11-26(F01).
- [48] KARAKAYA E, NUUR C, ASSBRING L. Potential transitions in the iron and steel industry in Sweden: Towards a hydrogen-based future?[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 651–663.
- [49] 中晋冶金科技有限公司. 山西中晋矿业年产 30 万吨氢气
 直还铁项目即将投产 [EB/OL]. [2019-09-20].
 http://www.zjthky.com/view.asp?id=274.

Zhongjin Metallurgical Technology Co. LTD. A project with annual output of 300 thousand tons of DRI by hydrogen reduction will be put into production in Shanxi Zhongjin Mining[EB/OL]. [2019–09–20]. http://www.zjthky.com/ view.asp?id=274.

[50] 张 波. 铁浴碳-氢复合吹终还原反应动力学研究[D]. 上海: 上海大学, 2011.

ZHANG Bo. Study on end-reduction kinetics of iron ore in a bath reactor with H₂-C mixed reduction agents[D]. Shanghai: Shanghai University, 2011.

[51] 郑少波,洪 新,徐建伦,等. C-H₂ 绿色高效铁矿熔态还 原技术构想[C]// 2006 年非高炉炼铁年会论文集. 沈阳: 中国金属学会, 2006: 117-123.

ZHENG Shao-bo, HONG Xin, XU Jian-lun, et al. Technical conception on green and efficient molten reduction of iron ore with C-H₂mixed reduction agents[C]// Proceeding of the 2006 Annual Conference on Non-blast Furnace Ironmaking.

Shenyang: The Chinese Society for Metals, 2006: 117-123.

 [52] 倪晓明, 骆 琳, 杨森龙, 等. 氢-碳熔融还原实验室试验 研究[C]// 2008 年非高炉炼铁年会文集. 延吉: 中国金属 学会, 2008: 310-315.

NI Xiao-ming, LUO Lin, YANG Sen-long, et al. Experiment study on smelting reduction with carbon and bottom-blowing hydrogen[C]// Proceeding of the 2008 Annual Conference on Non-blast Furnace Ironmaking. Yanji: The Chinese Society for Metals, 2008: 315–320.

- [53] 曹朝真, 郭培民, 赵 沛, 等. 高温熔态氢冶金技术研究[J]. 钢铁钒钛, 2009, 30(1): 1-6.
 CAO Chao-zhen, GUO Pei-min, ZHAO Pei, et al. Study on high temperature smelting hydrogen metallurgy[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2009, 30(1): 1-6.
- [54] 郭学益,田庆华,刘 咏,等. 有色金属资源循环研究应用进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 1859–1901.
 GUO Xue-yi, TIAN Qing-hua, LIU Yong, et al. Progress in research and application ofnon-ferrous metal resources recycling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 1859–1901.
- [55] HASEGAWA M. Treatise on process metallurgy: Chapter 3.3-ellingham diagram[M]. Stockholm, Sweden: Royal Institute of Technology, 2014.
- [56] 卢 杰. 硫酸钠对红土镍矿在氢气和甲烷气氛下的还原 性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
 LU Jie. The reducibility research of sodium sulphate on the hydrogen and methane reduction process of nickel laterite ore[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [57] 丁志广. 硅镁型红土镍矿气基固相还原的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
 DING Zhi-guang. Study on gas-based solid phase reduction of garnieritic laterite ore[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2017.
- [58] 丁志广,李 博,魏永刚. 氢气作用下硅镁型红土镍矿的低温还原特性[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(8): 1669-1675.
 DING Zhi-guang, LI Bo, WEI Yong-gang. Reduction characteristic of garnieritic laterite ore using hydrogen at low temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(8): 1669-1675.
- [59] 张海培,李 博,丁志广,等.非等温条件下氢气还原 Fe₂O₃-NiO 制备镍铁合金的反应动力学[J].中国有色金属 学报,2017,27(1):171-177.

ZHANG Hai-pei, LI Bo, DING Zhi-guang, et al. Reduction kinetics of Fe₂O₃-NiO composites for production of Fe/Ni alloy using hydrogen under non-isothermal conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 171–177.

- [60] LU Jie, LIU Shou-jun, SHANGGUAN Ju, et al. The effect of sodium sulphate on the hydrogen reduction process of nickel laterite ore[J]. Minerals Engineering, 2013, 49: 154–164.
- [61] 高金涛, 张颜庭, 陈培钰, 等. 红土镍矿富集镍和铁的焙烧、氢气还原和磁选分离[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(10): 1289–1296.

GAO Jin-tao, ZHANG Yan-ting, CHEN Pei-yu, et al. Enrichment of Ni and Fe from nickel laterite by calcination, hydrogen reduction and magnetic separation[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(10): 1289–1296.

- [62] LI Wei, FU Gui-qin, CHU Man-sheng, et al. Reduction behavior and mechanism of Hongge vanadium titanomagnetite pellets by gas mixture of H₂ and CO[J]. Journal of Iron and Steel Research, Internationa, 2017, 24(1): 34–42.
- [63] LI Wei, FU Gui-qin, CHU Man-sheng, et al. An effective and cleaner process to recovery iron, titanium, vanadium, and chromium from Hongge vanadium titanomagnetite with hydrogen-rich gases[J]. Ironmaking & Steelmaking, 2020, 1743–2812. DOI: 10.1080/03019233.2020.1721955.
- [64] SARGEANT H M, ABERNETHY F A J, BARBER S J, et al. Hydrogen reduction of ilmenite: Towards an in situ resource utilization demonstration on the surface of the Moon[J]. Planetary and Space Science, 2020, 180: 104751.
- [65] SARGEANT H M, ABERNETHY F A J, ANAND M, et al. Feasibility studies for hydrogen reduction of ilmenite in a static system for use as an ISRU demonstration on the lunar surface[J]. Planetary and Space Science, 2020, 180: 104759.
- [66] ZHANGY, FANGZ Z, XIA Y, et al. Hydrogen assisted magnesiothermic reduction of TiO₂[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 299–310.
- [67] ZHU Hong-bo, TAN Dun-qiang, LI Ya-lei, et al. Refining mechanisms of arsenic in the hydrogen reduction processof tungsten oxide[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(3): 1013–1020.
- [68] KANG H, JEONG Y K, OH S T. Hydrogen reduction behavior and microstructural characteristics of WO₃ and WO₃-NiO powders[J]. International Journal of Refractory

1905

Metals & Hard Materials, 2019, 80: 69–72.

- [69] ZHANG Yong, JIAO Shu-qiang, CHOU Kuo-Chih, et al. Size-controlled synthesis of Mo powders via hydrogen reduction of MoO₂ powders with the assistance of Mo nuclei[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(3): 1435–1443.
- [70] SUN Guo-dong, WANG Kai-fei, JI Xin-peng, et al. Preparation of ultrafine/nano Mo particles via NaCl-assisted hydrogen reduction of different-sized MoO₂ powders[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2019, 80: 243–252.
- [71] 张怀伟. 基于直流电场和碳-氢复合还原改性的铜渣贫化 过程的实验研究[D]. 上海: 上海大学, 2014.
 ZHANG Huai-wei. Study of copper slag cleaning process based on DC electric field and C-H₂ mixed reduction[D].
 Shanghai: Shanghai University, 2014.
- [72] QU Guo-rui, WEI Yong-gang, LI Bo, et al. Distribution of copper and iron components with hydrogen reduction of copper slag[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 824: 1–9.
- [73] EBIN B, PETRANIKOVA M, STEENARI B M, et al. Investigation of zinc recovery by hydrogen reduction assisted pyrolysisof alkaline and zinc-carbon battery waste[J]. Waste Management, 2017, 68: 508–517.
- [74] 付辉龙,牛 帅,陈文彬,等.含铬物料铁浴碳氢还原的 实验研究[J].过程工程学报,2013,13(2):246-249.

FU Hui-long, NIU Shuai, CHEN Wen-bin, et al. Experimental study on reduction of Cr-containing materials in iron bath with C and $H_2[J]$. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(2): 246–249.

- [75] LIU G, SHENG Y, AGER J W, et al. Research advances towards large-scale solar hydrogen production from water[J]. Energy Chem, 2019, 1(2): 1–41.
- [76] ACAR C, BESKESE A, TEMUR G T. Sustainability analysis of different hydrogen production options using hesitant fuzzy AHP[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(39): 18059–18076.
- [77] ACAR C, DINCER I. Review and evaluation of hydrogen production options for better environment[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 218: 835–849.
- [78] 李路叶. 直接还原竖炉氢气利用率及炉内温度场研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
 LI Lu-ye. Research on hydrogen utilization in DR shaft furnace and temperature field[J]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016.
- [79] 白明华,李路叶,徐 宽,等. 直接还原竖炉氢气利用率的数值分析及优化[J]. 燕山大学学报,2016,40(6): 481-486.

BAI Ming-hua, LI Lu-ye, XU Kuan, et al. Numerical analysis and optimization on hydrogen utilization in DR shaft furnace[J]. Journal of Yanshan University, 2016, 40(6): 481–486.

Research progress on hydrogen metallurgy theory and method

GUO Xue-yi, CHEN Yuan-lin, TIAN Qing-hua, WANG Qin-meng

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The metallurgy industry is a strong support for economic and a major carbon emission industry in China. Hydrogen metallurgy is regarded as a vibrant research branch in developing efficient metallurgical technologies with low-carbon emission at present. Therefore, hydrogen metallurgical technology has been concerned worldwide. In the present paper, the recent developments of theory researches and applications of hydrogen metallurgical technology in the fields of extractive metallurgy of ferrous metals and nonferrous metals, and secondary resources utilization are systematically reviewed. As a gaseous reducing agent, H_2 possesses a stronger reduction capacity than CO at the temperature higher than 810 °C. And the reduction reaction rate of H_2 is higher than that of carbon reducing agent with 1 to 2 orders of magnitude. The direct reduction iron making technology based on hydrogen metallurgy is in the stage of steady development, its application includes the typical processes Midrex and HYL-III, and some other new projects, such as Europe's ULCOS, Sweden's HYBRT, Japan's COURSE50, and China's Zhongjin Mining. While the researches of hydrogen metallurgy in the fields of extractive metallurgy is in the stage of steady evelopment are in theoretical study stage, and further technical breakthrough is in needed. The production of hydrogen with large scale and low cost and the thermal balance in hydrogen metallurgy process are the key problems to be solved in the future.

Key words: hydrogen metallurgy; extractive metallurgy of ferrous metals; extractive metallurgy of nonferrous metals; secondary resource utilization; thermodynamics; kinetics

Foundation item: Project(2019YFC1907400) supported by the National Key Research and Development Program of China; Projects (51904351, 51620105013) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2019SK2061) supported by the Key Research and Development Program of Hunan Province, China; Project(2020CX028) supported by the Innovation Driven Program of Central South University, China

Received date: 2020-08-25; Accepted date: 2020-11-06

Corresponding author: WANG Qin-meng; Tel: +86-13574812541; E-mail: qmwang@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)