



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105586463 B

(45)授权公告日 2018.08.03

(21)申请号 201610166685.6

审查员 杨鹏鹏

(22)申请日 2016.03.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105586463 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(73)专利权人 北京科技大学

地址 100083 北京市海淀区学院路30号

(72)发明人 王新东 杨澍 黄敏 刘高阳

陈明 李亮

(74)专利代理机构 北京金智普华知识产权代理

有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51)Int.Cl.

G21B 13/00(2006.01)

G25B 1/04(2006.01)

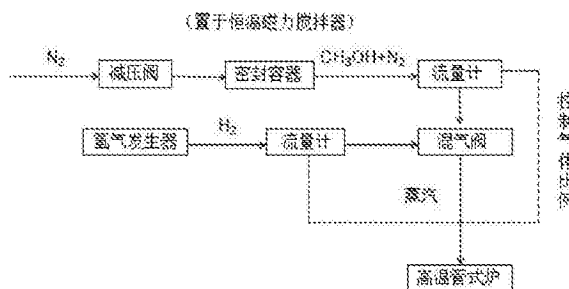
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺

(57)摘要

本发明一种利用甲醇还原球团铁矿石的工艺,利用原位阻抗检测系统测试还原过程中的阻抗变化,采用甲醇液体进行加热汽化,再与氢气、氮气混合,将混合气体通入750-900℃下的气氛反应炉,甲醇在高温下裂解成为还原活性气体,结合氢气、氮气混合气体共同进行球团矿的还原反应,再将连在球团两端的导线连于电化学检测装置,实时监测混合气体通入后球团阻抗的变化。本发明利用了原位阻抗测试系统,能与电化学测试体系实现良好的耦合,安全可靠;采用氢气发生器制氢为氢源,环境友好,能实现能源的高效利用。另采用甲醇气体代替部分氢气,可节省成本,易于操作,工艺简单,气体利用率高,在工业生产中的实用价值较大。



1. 一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺,其特征在于,包括以下步骤:该工艺首先将甲醇液体汽化,再通入5-13Mpa的氮气,氮气将甲醇气体带出与氢气发生器所产的氢气按照1:9到9:1之间的比例均匀混合,氢气产生的流量在10-500ml/min之间,再将混合气体通入至已升温达到还原温度为750-900℃的高温管式炉内,与加工改造过的球团矿进行高温下的还原反应,每隔20min检测还原过程中球团的阻抗变化,待球团阻抗值稳定后,停止供气,待温度降至室温,得到的还原产物为Fe和Fe₃C,取还原后的球团矿表层粉末若干,用研钵研磨经筛选后,取一定量进行XRD分析。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述球团矿改造工艺如下:将待还原球团矿打磨出两个平面,并在两个平面上打出两孔,称取质量记录下来,在两孔内拧入螺钉,螺钉连接两导线,然后,将球团矿置于瓷舟内,放入管式炉的刚玉管内,用炉钩推瓷舟到刚玉管的中心位置,将氧化铝炉塞置于合适位置,保持两导线不接触,从一端引出,连接于VMP-2电化学工作站。

3. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述甲醇液体汽化的工艺为:采用恒温磁力搅拌器将甲醇液体加热至温度为67-80℃,甲醇液体汽化。

4. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于:电化学测试系统采用VMP-2电化学工作站,以三电极体系进行交流阻抗测试。

5. 一种如权利要求1-4任意一项所述的工艺的还原装置,其特征在于,该装置包括:氮气瓶(1)、1号流量计(2)、氢气发生器(3)、2号流量计(4)、甲醇汽化装置(5)、3号流量计(6)、混气阀(7)、4号流量计(8)、管式气氛炉(9)和VMP-2电化学工作站(10);

其中,所述氢气发生器(3)通过2号流量计(4)与所述混气阀(7)一端连通,所述氮气瓶(1)通过1号流量计(2)与所述甲醇汽化装置(5)的一端连通,所述甲醇汽化装置(5)的另一端通过所述3号流量计(6)与所述混气阀(7)一端连通,所述混气阀(7)的另一端通过4号流量计(8)与管式气氛炉(9)的进气口连通,所述VMP-2电化学工作站(10)通过线缆与所述管式气氛炉(9)数据连接。

6. 根据权利要求5所述的装置,其特征在于,所述甲醇汽化装置(5)由恒温磁力搅拌器和密封容器组成。

一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种球团铁矿石的甲醇还原工艺,具体涉及甲醇与氢气混合气体还原球团矿的工艺。

背景技术

[0002] 近年来,随着钢铁工业的迅速发展,钢铁行业的总能耗、温室气体和各类污染物的排放、铁矿石、焦炭资源的日益匮乏越来越受到社会各界的关注,加快冶金行业循环经济发展进程,促进节能减排新理论、新方法、新技术、新工艺、新材料和新装备的发展,已是钢铁行业的大势所趋和必然选择。球团矿的直接还原工艺作为一项非高炉炼铁工艺,是近代炼铁技术中重要的工艺流程。气基直接还原铁工艺是当前直接还原工艺的主要方向,气基直接还原是指在矿石尚未熔化温度下,采用气体对矿粉进行还原,直接将铁氧化物还原成金属铁的工艺方法。常见的气基还原性气体为: H_2 、 CO 等。

[0003] 氢气作为高能燃料、还原性气体、用于氢-碳熔融还原炼铁、氢还原高炉炼铁等冶金领域,是清洁、高效提取冶金技术的重要发展方向,不仅可以从根本上减少焦炭使用量,降低 CO_2 排放,而且生铁产品具备低碳、磷、硫含量等优点,在还原铁氧化物的动力学和传热方面具有明显的优势。然而,氢冶金技术面临着诸多的问题,限制了其发展:首先氢还原铁氧化物为吸热反应,氢气在反应器中起到提供反应热与还原剂的作用,然而氢气作为物理热造成了氢能的利用率低;此外,氢还原铁氧化物获得产物活性大,高温下易引起物料粘结,导致严重后果,而低温下又无法满足还原要求;另外,钢铁生产规模巨大,氢气的来源以及如何解决低能耗低成本制氢成为了氢冶金所面临的重要问题。

[0004] 涉及碳还原的炼铁流程是钢铁生产中 CO_2 的主要排放工序,直接和相关排放占钢铁行业总排放量的90%以上。高的 CO_2 排放量使得基于氢还原的“氢冶金”日益受到广泛关注。因此,低碳还原技术能很好的解决以上问题,是目前利用氢能炼铁,降低 CO_2 排放的可行性方案。

[0005] 传统的碳还原工艺需要天然气作为还原气源,其局限性十分明显,需要具有特殊的地域优势,以煤制气原理上固然可行,但其投资成本巨大。另外,流化床反应器中煤气的利用效率较低,使依靠纯还原气循环使用也是不经济的。因此,开发非天然气还原技术是一个相对理想和经济的选择,开发出经济、廉价、稳定的还原气源是碳还原工业化的关键。

[0006] 故本发明设定氢气气体中混入部分由甲醇液体汽化产生的甲醇气体,甲醇作为一种有机醇类,其沸点较低,易于汽化,且可以在一定温度下裂解生成氢气以及一氧化碳等还原性气体,不但可以作为氢气的来源之一,也可以提供部分碳源。实现低碳的氢还原,可降低成本。同时,还原过程中再应用原位阻抗检测系统,使得还原过程与电化学测试体系实现了良好的耦合,从而及时反映出还原过程中的阻抗变化,通过阻抗的变化控制反应的进程,安全可靠。

发明内容

[0007] 本发明的目的之一是提供一种针对氢气还原球团矿,采用部分甲醇代替氢气,实现低碳还原的直接还原工艺,以解决现有球团矿直接还原工艺的不足,不仅可降低成本,具有良好的经济性;目的之二是还原过程采用原位电化学阻抗检测,既能将电化学与非高炉炼铁相结合,又能及时反映球团矿阻抗变化,操作工艺简单,实用价值大。

[0008] 本发明是通过以下技术方案实现的:一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺,包括以下步骤:该工艺首先将甲醇液体汽化,再通入一定压力的氮气,氮气将甲醇气体带出与氢气发生器所产的氢气按照合适的比例均匀混合,再将混合气体通入至已升温达还原温度的高温管式炉内,与加工改造过的球团矿进行高温下的还原反应,每隔20min检测还原过程中球团的阻抗变化,待球团阻抗值稳定后,停止供气,待温度降至室温,得到的还原产物为Fe或Fe₃C,取还原后的球团矿表层粉末若干,用研钵研磨经筛选后,取一定量进行XRD分析。

[0009] 进一步,所述氢气同氮气甲醇混合气体的比例介于1:9到9:1之间。

[0010] 进一步提供氮气的压力为5-13MPa。

[0011] 进一步,所述球团矿改造工艺如下:将待还原球团矿打磨出两个平面,并在两个平面上打出两孔,称取质量记录下来,在两孔内拧入螺钉,螺钉连接两导线,然后,将球团矿置于瓷舟内,放入管式炉的刚玉管内,用炉钩推瓷舟到刚玉管的中心位置,将氧化铝炉塞置于合适位置,保持两导线不接触,从一端引出,连接于VMP-2电化学工作站。

[0012] 进一步,所述甲醇液体汽化的工艺为:采用恒温磁力搅拌器将甲醇液体加热至温度为67-80℃,甲醇液体汽化。

[0013] 进一步,所述氢气采用氢气发生器电解水制取,氢气产生的流量在10-500ml/min之间。

[0014] 进一步,所还原温度为750-900℃。

[0015] 进一步,所述电化学测试系统采用VMP-2电化学工作站,以三电极体系进行交流阻抗测试。

[0016] 本发明的另一目的是提供上述还原工艺的还原装置,该装置包括:氮气瓶、1号流量计、氢气发生器、2号流量计、甲醇汽化装置、3号流量计、混气阀、4号流量计、管式气氛炉和VMP-2电化学工作站;

[0017] 其中,所述氢气发生器通过2号流量计与所述混气阀一端连通,所述氮气瓶通过1号流量计与所述甲醇汽化装置的一端连通,所述甲醇汽化装置的另一端通过所述3号流量计与所述混气阀一端连通,所述混气阀的另一端通过4号流量计与管式气氛炉的进气口连通,所述VMP-2电化学工作站通过线缆与所述管式气氛炉数据连接。

[0018] 进一步,所述甲醇汽化装置由恒温磁力搅拌器和密封容器组成。

[0019] 本发明开发了一种利用甲醇还原球团矿的直接还原工艺,该工艺首先将甲醇液体汽化,再通入一定压力的氮气,氮气将甲醇气体带出与氢气发生器所产的氢气按照合适的比例均匀混合,再将混合气体通入至已升温达750-900℃的高温管式炉内,与加工改造过的球团矿进行高温下的还原反应,还原时间则根据球团矿的质量控制,固定于球团矿两侧的导线与电化学工作站相连,进而实现原位检测球团矿的阻抗变化。

[0020] 本发明优点:

[0021] 本发明的优点在于以氢气发生器制氢,可采用核电、水电、风力及地热等可再生能源转化电能制氢;能以甲醇代替部分氢气,降低氢气还原球团矿过程中氢气使用比例,实现

低碳还原;能实现原位检测,实现了及时监控还原阻抗的变化。

[0022] 本发明采用甲醇汽化后在高温下裂解产生的CO和H₂作为还原性气体,工艺简单,投资、消耗较少。同时,采用甲醇液体加热汽化的方式可以通过添加甲醇量而及时补充所需的还原性气体,工序方便简易,可实现彻底的还原。

附图说明

[0023] 图1为本发明所述的一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺,以及还原时所应用到的原位阻抗检测系统示意图。

[0024] 图2为球团矿改造加工的接线图。

[0025] 图3为球团矿通氢气、甲醇后的阻抗值及变化曲线。

[0026] 图4为球团矿通氢还原后的XRD曲线。

[0027] 图5为球团矿通氢、甲醇还原后的XRD曲线。

[0028] 图6为本发明一种利用甲醇还原球团矿的直接还原工艺流程图。

[0029] 图中:1、氮气瓶;2、1号流量计;3、氢气发生器;4、2号流量计;5、甲醇汽化装置;6、3号流量计;7、混气阀;8、4号流量计;9、管式气氛炉;10、电化学工作站;11、螺丝;12球团矿。

具体实施方式

[0030] 为了更好的了解本发明的内容、特点、优势,以下结合附图和实例对本发明工艺进行详细的说明,具体内容如下:

[0031] 实施例1:

[0032] 结合图1和图2,本实施例的一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺系统由氮气瓶1、1号流量计2、氢气发生器3、2号流量计4、甲醇汽化装置5、3号流量计6、混气阀7、4号流量计8、管式气氛炉9和阻抗检测系统等组成。

[0033] 将球团矿打磨出两个平面,并在两个平面上打出两孔,称取质量记为3.659g,在两孔内拧入螺钉,螺钉连接两导线。然后,将球团矿置于瓷舟内,放入管式炉的刚玉管内,用炉钩推瓷舟到刚玉管的中心位置,将氧化铝炉塞置于合适位置,保持两导线不接触,从一端引出,连接于VMP-2电化学工作站。将管式炉升温达到预定温度时,检测其阻抗值。接着打开QL氢气发生器、氮气瓶减压阀,通入氢气与氮气,控制氢气、氮气比例为1:9,采用VMP-2电化学工作站每隔20min检测还原过程中球团的阻抗变化,待球团阻抗值稳定后,控制气氛炉在氢气、氮气气氛下自然冷却,待温度降至室温,取出球团矿称量为3.409g,取反应后的球团矿表层粉末若干,用研钵研磨经筛选后,取一定量进行XRD分析。

[0034] 以上示意性的对本发明专利及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,附图中所示的也只是本发明专利的实施方式之一,实际的结构并不局限于此。所以,如果本领域的普通技术人员受其指示,在不脱离本发明专利创造宗旨的情形下,不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式与实施例,均应属于本发明专利的保护范围。

[0035] 实施例2:

[0036] 结合图1和图2,本实施例的一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺系统由氮气瓶1、1号流量计2、氢气发生器3、2号流量计4、甲醇汽化装置5、3号流量计6、混气阀7、4号流量计8、管式气氛炉9和阻抗检测系统等组成。

[0037] 将球团矿打磨出两个平面并打孔,并在两个平面上打出两孔,称取质量记为3.796g,在两孔内拧入螺钉,螺钉连接两导线。然后,将球团矿置于瓷舟内,放入管式炉的刚玉管内,用炉钩推瓷舟到刚玉管的中心位置,将氧化铝炉塞置于合适位置,保持两导线不接触,从一端引出,连接于VMP-2电化学工作站。将管式炉升温达到预定温度时,检测其阻抗值。接着打开QL氢气发生器、氮气瓶减压阀,通入氢气与氮气,控制氢气、氮气比例为1:9,并且开启使甲醇汽化的恒温磁力搅拌器装置,控制密封容器内的液体甲醇量为80ml,汽化温度为67℃,采用VMP-2电化学工作站每隔20min检测还原过程中球团的阻抗变化,待球团阻抗值稳定后,控制气氛炉在氢气、氮气气氛下自然冷却,待温度降至室温,取出球团矿称量为3.426g,取反应后的球团矿表层粉末若干,用研钵研磨经筛选后,取一定量进行XRD分析。

[0038] 以上示意性的对本发明专利及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,附图中所示的也只是本发明专利的实施方式之一,实际的结构并不局限于此。所以,如果本领域的普通技术人员受其指示,在不脱离本发明专利创造宗旨的情形下,不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式与实施例,均应属于本发明专利的保护范围。

[0039] 实施例3:

[0040] 结合图1和图2,本实施例的一种利用甲醇直接还原球团矿的工艺系统由氮气瓶1、1号流量计2、氢气发生器3、2号流量计4、甲醇汽化装置5、3号流量计6、混气阀7、4号流量计8、管式气氛炉9和阻抗检测系统等组成。

[0041] 将球团矿打磨出两个平面并打孔,并在两个平面上打出两孔,称取质量记为3.574g,在两孔内拧入螺钉,螺钉连接两导线。然后,将球团矿置于瓷舟内,放入管式炉的刚玉管内,用炉钩推瓷舟到刚玉管的中心位置,将氧化铝炉塞置于合适位置,保持两导线不接触,从一端引出,连接于VMP-2电化学工作站。将管式炉升温达到预定温度时,检测其阻抗值。接着打开QL氢气发生器、氮气瓶减压阀,通入氢气与氮气,控制氢气、氮气比例为1:9,并且开启使甲醇汽化的恒温磁力搅拌器装置,控制密封容器内的液体甲醇量为80ml,汽化温度为67℃,采用VMP-2电化学工作站每隔20min检测还原过程中球团的阻抗变化,待球团阻抗值稳定后,控制气氛炉在氢气、氮气气氛下自然冷却,待温度降至室温,取出球团矿称量为3.256g,取反应后的球团矿表层粉末若干,用研钵研磨经筛选后,取一定量进行XRD分析。

[0042] 以上示意性的对本发明专利及其实施方式进行了描述,该描述没有限制性,附图中所示的也只是本发明专利的实施方式之一,实际的结构并不局限于此。所以,如果本领域的普通技术人员受其指示,在不脱离本发明专利创造宗旨的情形下,不经创造性的设计出与该技术方案相似的结构方式与实施例,均应属于本发明专利的保护范围。

[0043] XRD分析结果表明,还原产物为Fe和Fe₃C,单通氢气还原时,还原产物为Fe,通氢气与甲醇混合气体还原后的产物为Fe和Fe₃C。经物相分析,实施例2的产物中,Fe₃C占73%,而Fe占27%。

[0044] 表1为球团矿在不同流量下通氢气、甲醇后的阻抗值的变化,如下所示:

[0045]

Time/min	0	20	40	60	80	100	120	140	160
Re(Z)/Ohm	560	25.14	16.63	10.15	8.65	7.91	7.76	7.75	7.76
Time/min	180	200	220	240	260	280	300	320	340
Re(Z)/Ohm	7.44	6.84	6.15	5.1	4.65	4.3	2.2	2.08	1.91

[0046] 表1。

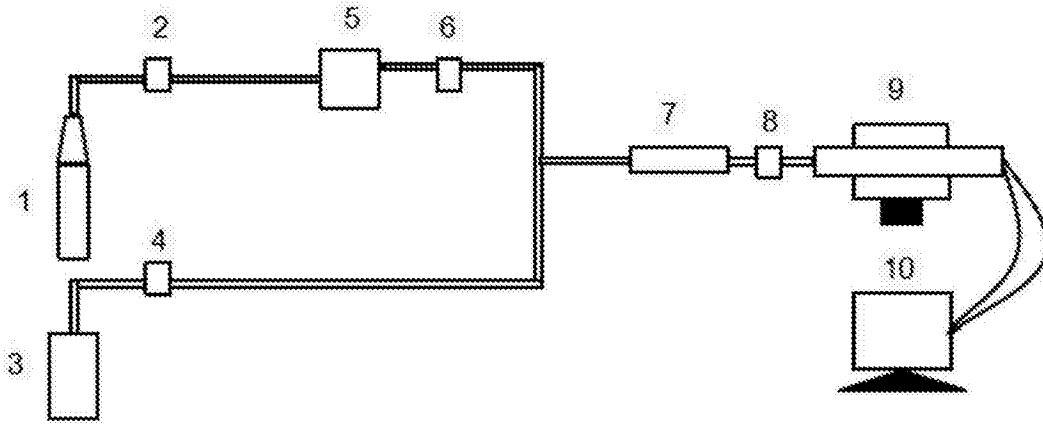


图1

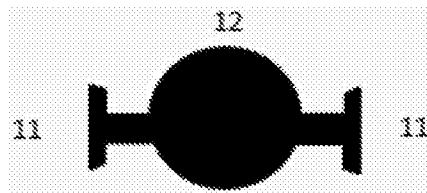


图2

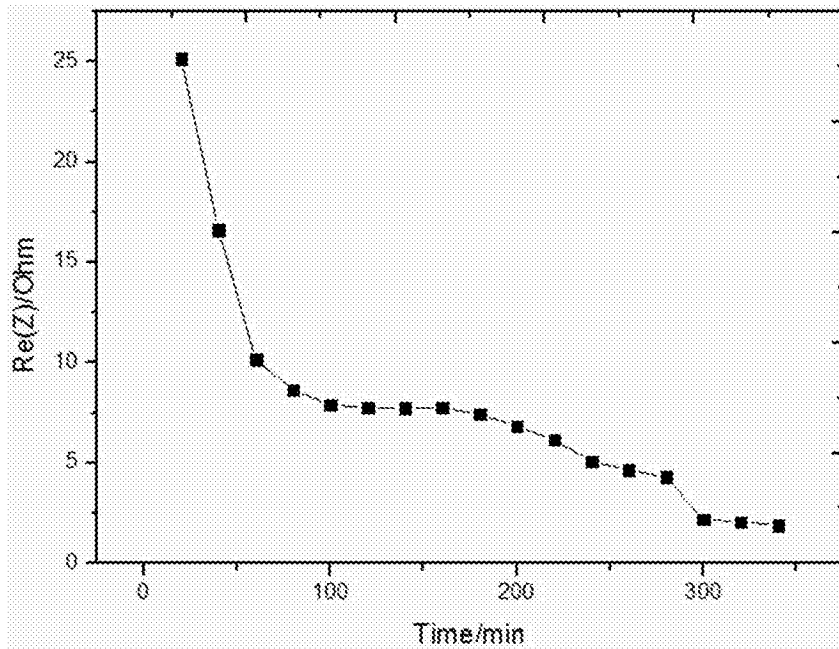


图3

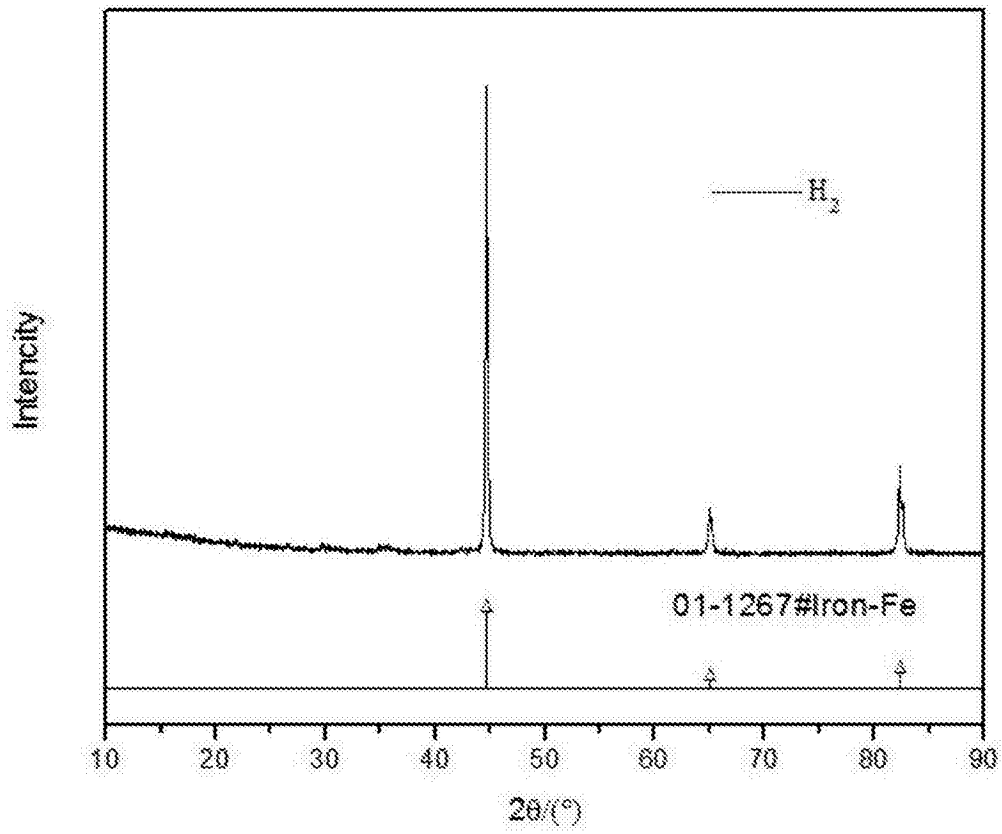


图4

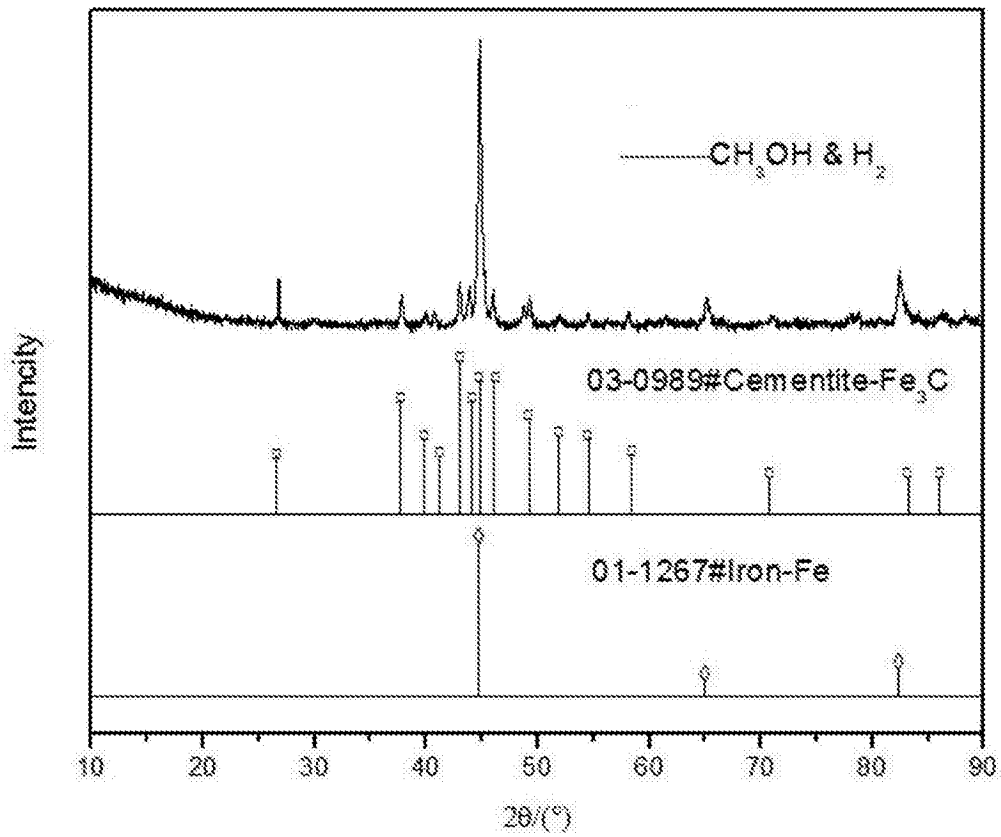


图5

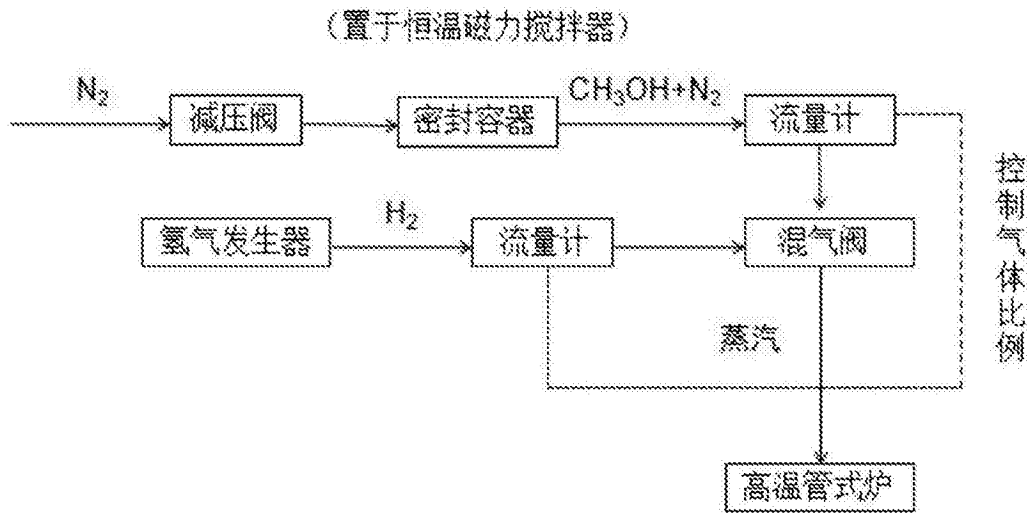


图6