

氢冶金场景下规模化固态氢储运技术的开发及应用

魏炜, 饶文涛*

宝武清洁能源有限公司, 上海 201900

摘要 钢铁行业的氢冶金是未来氢能规模化应用的主要场景之一, 炼铁炉利用氢气作为还原剂, 替代传统的碳基还原过程, 从而减少温室气体排放。在氢冶金过程中, 建立高效可靠的氢储运产业链是成败的关键。简述了氢冶金背景和国内外氢气储存领域的研究进展和应用现状, 对各种储存技术进行了简明分析。结合氢冶金工厂的特点, 提出“气固相分离式固态氢储运技术”的方案, 理论上可实现经济、安全、长距离、面向工业应用的大规模氢储运。未来可通过工程化手段实现大宗含氢物料的制备和存储运输, 并与冶金或化工工厂的原料工艺流程实现有效衔接, 对上游合金资源产业和可再生能源制氢产业也有重要推动作用。

关键词 固体储氢; 大宗材料; 氢冶金; 工业应用

氢能自 20 世纪 70 年代因石油危机引起关注、20 世纪 90 年代气候变化框架公约引发技术爆发、21 世纪初能源安全和低碳发展推动技术和产业新兴, 业界普遍认为, 当下和今后的 10 年将是氢能作为低碳能源和产业链驱动的新质生产力能否爆发的关键时期, 可再生电力的保障、低成本工业制氢能力、电力和燃气基础设施、车企转型、冶金和化工油气领域转型、全产业链培育和大经济体政府支持是氢能应用发展不可或缺的要素, 而应用场景和氢储运技术是关键时期推动产业链自我健全和规模化发展的关键路径^[1]。氢气的产业链包括制、储、

运、用等很长的链条, 作为二次或三次能源又与上游可再生能源和油气电资源网络的基础设施密切相关。全球氢能源储存市场预计将从 2023 年的 114 亿美元增长到 2028 年的 1968 亿美元, 复合年增长率为 76.8%。欧洲将成为全球最大的氢能源储存市场, 其次是亚太地区。到 2028 年, 全球氢能源储存市场将主要包括 3 个部分: 高压压缩氢气、低温液氢、固态储氢。

氢气有质量能量密度极高、体积能量密度极低的二元性, 氢的储运技术是氢能应用的经济性、安全性和可行性的核心问题^[2-3]。固态金属储氢技术

收稿日期: 2024-05-22; 修回日期: 2024-06-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3803704); 上海市科委项目(21DZ1208200)

作者简介: 魏炜, 高级工程师, 研究方向为清洁能源, 电子信箱: weiwei@baosteel.com; 饶文涛(通信作者), 教授级高级工程师, 研究方向为氢能, 电子信箱: raowt@baosteel.com

引用格式: 魏炜, 饶文涛. 氢冶金场景下规模化固态氢储运技术的开发及应用[J]. 科技导报, 2024, 42(15): 40-48;

doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2024.05.00459

因其高能量密度、安全性和操作简便性而成为研究的热点,但以往国内外研究集中在材料机理、材料加工、吸放氢性能和交通与商业示范领域的小型成套一体化装置技术,如何面向当下迫切需要、未来影响深远的大规模(万 m^3/h 级的工艺匹配、万吨级的储存和百万 m 以上的长距离运输)工业场景应用,提供思路和产业化解决方案,将有可能促发氢能产业和冶金、化工领域的相应技术突破和新质生产力。

氢冶金利用氢气作为还原剂,从而减少冶金工艺温室气体排放,是目前世界钢铁行业公认的有潜力替代传统的碳基还原过程的一种新兴冶金技术。氢冶金为代表的低碳冶金技术的发展为减少钢铁工业生产中的碳排放提供了新途径,也为钢化联产打开了想象空间。而以蓝氢、绿氢替代传统灰氢作为化工的原料合成气也是大势所趋。

1 氢冶金中的氢能应用及氢储运场景概述

传统的钢铁生产过程依赖于焦炭作为还原剂,产生大量的二氧化碳(CO_2)和其他温室气体。根据国际能源署(International Energy Agency, IEA)的数据,钢铁行业占全球能源消耗的约9%,其 CO_2 总排放量约占全球排放量的7%,国内钢铁碳排放可以占到15%左右。

基于还原竖炉的氢冶金技术可以使用可再生能源(如风能和太阳能)制成的电解水制氢,在炉内与含铁矿料直接还原反应生产还原铁,这有助于减少对化石燃料的依赖,并推动清洁能源的使用^[4]。广义上的氢冶金还包括传统高炉流程引入氢基合成气驱动碳循环冶炼的低碳工艺和碳捕集利用储存(carbon capture, utilisation and storage, CCUS)配套制程。氢冶金不仅有助于减少温室气体排放,还可以提高资源利用效率。例如,使用低品质铁矿石或废钢作为原料,有助于减少对高品质铁矿资源的依赖,并促进循环经济发展。世界范围内氢还原竖炉的示范工程建设进入一个小高潮,制铁生产规模从5万 t/a 发展到100万 t/a ,对氢气的需求一般在600~1000 $\text{m}^3/\text{t Fe}$,设计能力将实现85%~95%的

CO_2 近零排放;而传统高炉富氧碳循环工艺也实现了技术突破(宝武集团的HYCROF示范工程),现阶段已达到30%的 CO_2 减排效果。

与先发的交通或航天领域的燃料加注、移动终端、小规模、分布网络化的基础设施场景不同,氢冶金对氢能的需求具有明显的集中式、大规模、不间断的大工厂流程化特征,而其连续使用的工艺还原剂本质使得氢能(含其载体)具有原料化储运特征,氢冶金工厂的氢能储运本质上是工艺流程的一部分,而不是公共能源基础设施。这样的场景给现有的氢能制、储、运产业链带来巨大的机遇和挑战。新能源在我国国土空间上存在先天的资源错配,基于新能源的绿氢资源(西北、华北和东北地区)与主要钢铁基地(京津冀、长江流域和东南沿海)和钢铁产品市场的分布也存在巨大的空间错位,要实现集矿石原料、新能源、市场于一地的类似坑口电厂的“氢口”氢冶金工厂,可遇不可求,近2年中东地区因其新能源资源和大宗物料海运禀赋成为各大钢铁公司瞩目的热土不无道理。因此,必须开发大规模、长距离、高安全可靠和经济适用的氢储运技术,确保氢资源在空间上的调配。就氢冶金工厂而言,在大规模、远距离管道供应绿氢尚待时日的前提下,工厂内适用的大规模氢储存技术也成为刚性需求。根据《全球能源与气候政策》报告,到2050年,氢能有望满足全球能源需求的18%,同时减少全球 CO_2 排放量的6%,在这样的预期下,在各行各业的氢能应用需求中也离不开规模化的氢储运。

氢冶金对氢储运技术的要求是多方面的,涉及规模、效率、安全、环境影响、质量、经济性、可靠性、工厂流程适配性和行业技术成熟度等关键因素。

当前氢储运技术主要分为物理存储和材料存储2大类^[5]。

物理存储包括高压气罐(压缩氢气压力一般为35~70 MPa)、液化氢(液化温度为标准大气压下 -252.8°C)。压缩氢气运输方式一般为车载管束;压缩方式能耗高、转运能量密度低,只适合短距离(小于150~350 km半径)、小规模应用场景(如0.5~5 t/d 的加氢站);液态氢运输方式为液化球罐(高真空隔热容器)车载或船运,适合大规模长距离储运,

但液化能耗高、技术装备复杂、安全风险控制成本大,运输过程中会发生沸腾,导致储存和运输过程中的损耗。另外还有一种特殊的地下氢气储存(underground hydrogen storage, UHS)技术,特别是在盐穴中,被认为是很有前景的技术之一,因为它允许在地下构造中大量储存氢气,并且具有相对较高的能量效率和长达数十年的寿命周期,但因场景特殊,需要与长距离管道输送相结合;而长距离压力管道输氢的管道材料安全性(如“氢脆”)和管线

穿越正是目前的应用难点;国外已成功开展天然气管道掺氢的长距离管道应用测试,国内首次全尺寸掺氢天然气管道燃爆试验刚刚获得成功。

材料存储包括液态化合物、固态的空间间隙氢化物(如金属氢化物)和物理表面吸附材料等,运输方式一般根据材料性质采用特殊的车载液体槽车或固体封装罐式容器。

各种氢储运作为可再生能源和产业低碳应用的技术连结如图1所示。

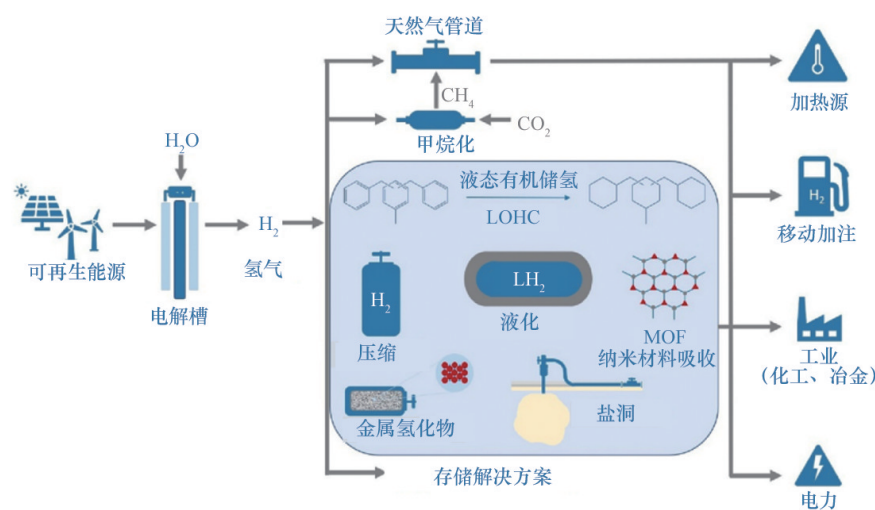


图1 氢储运技术的产业链应用示意

随着风光新能源发电工程和大型电解槽造价的不断下探,就地电解制氢成本低于1美元/kg已不再遥不可及,大规模远距离储运的成本和技术可行性成为推动氢能大规模应用,尤其是氢冶金工业应用的关键。表1是目前各种氢储运技术的对比。

从表1可以看出,在氢冶金场景下,高压气罐无法满足规模化应用需求、管道气缺少绿氢气源(或输送距离太远),大规模液氢因技术门槛高、能耗高、经济性差等劣势还未实现商业化,富氢液态化合物和固态金属是目前理论上与氢冶金规模、工艺流程场景最为匹配的氢储运技术,而液态与固态氢基资源在工厂内的存储、转送、气化入炉与冶金炉窑连续运行的原料工艺流程契合度很高,某种程度上具有“氢矿料”的工艺特征。

液态氢基化合物包括液氨、甲醇等,绿电制氢、氢合成绿氨、绿色甲醇是化工行业相对成熟的工

艺,液氨、甲醇的制造成本和大宗原料属性都有成熟的国内外市场参考,这里不展开讨论。

固态金属氢化物储存技术因其应用环境友好性(常温常压长时间存储、循环重复充放氢等)、能够利用可再生或工厂低品位辅助热源降低系统能耗成本,以及合理的体积与质量储氢密度而受到广泛关注^[6]。近年来金属固体储氢技术在气固双相变换和试验规模应用上取得一定突破,固体储运氢技术已经开始进入商业化示范的阶段,储氢量已经可以达到吨级的规模,并形成了一些以镁基金属材料为基础的固态储氢技术。然而,将目前小规模试验阶段的固态金属氢化物储运氢技术与大规模氢冶金和化工场景相结合,仍需面对材料效能、装备系统化、产业链配套、法规标准等一系列挑战。下文聚焦讨论固态金属储氢技术的现状、发展和在氢冶金场景下的研究、应用,提出工艺理论可行、场景接

表1 各种氢储运技术的对比

储运氢技术	运输温度/°C	运输压力/MPa	系统质量储氢密度/w(100 g物质中氢质量)	系统体积储氢密度/(g·L ⁻¹)	单次运氢量/kg	运输设备	充氢电耗/(kWh·kg ⁻¹)	充氢压力/MPa	放氢电耗/(kWh·kg ⁻¹)	放氢温度/°C	储运效率/%	有效运距/km	百万吨氢冶金工厂需求 ¹⁾ (约6万t/年,约8万m ³ /h,0.8~1.0 MPa)
高压气瓶(管束)	室温	~20	~1	约18	300	长管拖车	2	>20	—	室温	约90	<350	20万辆车次/a
管道输氢	室温	4~10	—	—	连续	管道	2	4~10	—	室温	95	—	>25车/h连续交替 >80万m ³ /h的天然气管线掺氢能力 ²⁾
液氢储运	-253	<1	5~9	40~60	~3000	液氢槽车	12~17	~1	—	室温	75	>1000	>800 t/d的液化装置(考虑物流周转) ³⁾
富氢液态化合物储运	室温	常压	5~7	40~60	1300	液体槽罐车	放热	>1	约10	180~400	85	>1000	近45万t/a
固态金属储运	室温	常压	4~7.6	5~75	1400	金属罐车	放热	1~1.5	约11	300~350	>90	>1000	50万t/a

注: ¹⁾国内某氢基竖炉设计需求; ²⁾以内公认10%管道掺氢比测算; ³⁾目前世界最大的液氢储存设施,美国肯尼迪航天发射场的液氢球罐,容积3800 m³,相当于266 t。

受度高、技术上可以深入工程化、商业前景广阔的解决方案。

相比较于有机液体储运氢、小型液氢储运氢、20 MPa 高压气体储运氢以及大型液氢储运氢,金属固态氢化物中等距离(约150~250 km)储运氢具有较低的成本(图2⁷⁾)。有机液体储运氢(liquid organic hydrogen carrier, LOHC)具有高储氢密度和高安全性的优点,适合长距离运输。然而,氢气的释放过程效率较低,增加能耗和成本。小型液氢储运氢适用于小规模 and 短距离运输,但液氢储存成本高,存在挥发损失。商用的小规模液氢系统,如LS20,提供了高效的储运解决方案,但成本较高。20 MPa 高压气体储运氢技术比较成熟,适合短距离和分散用户。高压气氢储运成本较低,但单位体积的储氢量低,需要高压设备的维护。大型液氢储运氢适合大规模、长距离运输,储氢密度高。虽然液化和储存的成本较高,且技术复杂,但在长距离运输中具有明显优势。金属固态氢化物储运氢的储氢密度高,安全性好,虽然金属氢化物的成本较高,反应速度较慢,但仍然具有比较高的储运氢潜力。

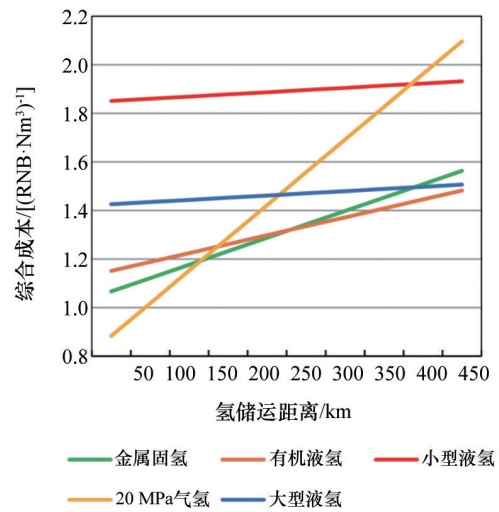


图2 氢储运距离与综合成本

相比于低温液态储运氢和高压气态储运氢,固态金属氢化物储运氢具有相对较高的安全性。液态储氢需要在极低温(-253°C)下储存氢气,需要使用复杂的低温设备。虽然液态氢储存密度高,但在温度升高时,液态氢容易气化,存在爆炸风险,需要

特殊的防爆措施。高压气态储氢主要依靠高压储氢瓶进行储存,通常压力可达到200~350个大气压。尽管高压气态储氢技术成熟,但高压氢气存在泄漏和爆炸风险,尤其是在运输和使用过程中,高压氢气的泄漏和爆炸危险系数进一步增大。镁基固态储氢在常温常压下进行储存和运输,无需高压或低温环境,这大大降低了储运过程中的风险。固态储氢材料,如镁基储氢材料,不仅安全性高,还能避免高压和低温相关的事故风险,是当前最具安全优势的储氢方式之一。

2 固态金属储氢技术现状及与氢冶金适配的主要问题

固态储氢主要是指固体复杂金属(往往含有一

定量的稀土元素)氢化物在一定条件下利用分子空间间隙原理,氢气分子在金属表面离解为原子氢,原子氢通过在材料晶格中间隙位置之间的扩散形成金属氢化物,即通过金属或合金储存介质吸收气态氢生成稳定的二元或多元金属氢化合物来实现储氢。这个反应在一定的条件下是双向可逆的,即储氢过程是气态氢吸热成为固态氢化物,放氢过程是固态氢化物放热成为气态。如从氢气的充放转换流程来看,承载和促成这一可逆转换的容器空间相当于一个气—固—气的双相(向)反应器。储氢合金是由易生成稳定氢化物的金属A(如La、Ce、Zr、Ti、V、Mg等)与氢亲和力较小的过渡金属B(如Fe、Co、Ni、Cu、Mn等)组成的金属间化合物。表2列出了各种储氢合金及其氢化物的特性及资源储量。

表2 主要储氢合金及其氢化物的性质和资源储量

类型	典型合金或金属	氢化物	吸氢量/ $w(100\text{ g}$ 物质中氢质量)%	过程能耗(氢化物生成焓)/($\text{k}\cdot\text{mol}^{-1}$)	材料资源的稀缺性
AB ₃	LaNi ₃	LaNi ₃ H ₆	1.4	-30.1	镧属于稀土贵金属,按现有生产速度,我国的中、重类稀土储备仅能维持15~20 a
AB ₂	TiMn ₂	TiMn ₂ H _{2.5}	1.8	-28.5	全世界钛矿资源7.6亿t(中国占2亿t居首位),钛熔炼技术复杂、加工难度大,钛被归为“稀有”金属
AB	TiFe	TiFeH ₂	1.8	-23.0	同上
Mg基合金	Mg ₂ Ni	Mg ₂ NiH ₄	3.6	-64.5	全球150亿t镁矿(中国占45亿t居首位)
V基合金	TiV ₂	TiV ₂ H ₄	2.6	—	世界探明钒金属储量为1350万t

综上所述,金属氢化物(尤其是引入稀土元素的镁基固态金属氢化物)目前已经进入示范应用阶段^[8]。镁基合金固有的充放氢速率、热源消耗、循环利用次数和材料机械理化特性等在一定程度上制约着通用商业化应用进程,然而当应用场景投射到氢冶金工厂,其原料工艺流程适配性的特征得以在相当程度上弥补上述不足。表3列出了镁基合金储氢与氢冶金场景的适配性。

从国内某钢厂氢基竖炉流程需求入手,分析以固态金属作为氢资源运转载体的资源可行性。表4列出了镁基储氢合金作为氢冶金原料在流程中的理论用量(以镁基合金为例)。

根据表4的流程匹配周转量,考虑100次以下的现阶段实际工程化等效循环利用次数(即满充满放的等效次数),以5年来计储氢材料更换寿命周期,一个镁合金基地年产18万t即可以满足一个全氢冶炼百万吨工厂5年的储氢矿料需求,我国目前的镁总产量为70万t/a。以每年仅100万t钢铁产能示范升级替换为低碳氢冶金的预期,则对镁合金材料产生25%的增长需求;同比类推,储运氢技术在冶金应用场景的突破将对我国非化工原料用氢率产生8%的增长贡献(我国非化工原料用氢约120万t/a)。以上都将对上游镁资源产业和可再生能源制氢产业产生巨大的场景拉动。

表3 镁基合金储氢存在问题与氢冶金场景的适配性

分析项	存在问题	与氢冶金的场景适配性
储氢速度	慢(2~6 h)	可以和级联配置的工业级反应器、机械连续式输送系统和大型原料仓储配合,以获得平稳的充氢生产节奏
放氢速度	慢(2~4 h)且头尾非线性,残氢率高	同上
储放氢的热源消耗	最大	可以通过光热、工厂余热和吸氢热回收系统来实现可再生的热源补充
金属氢化物的循环重复利用次数	实验室理论可达2000次,工程中有可 能大幅减少	如实现万吨级的大宗物料转运,100次的循环使用寿命可满足冶金工厂5年的消耗
金属氢化物的机械理化性能	在材料安全数据表(material safety data sheet, MSDS)中明确了对金属氢化物的储存、稳定性和生态毒性的要求;氢化物物料应对机械化转运作业的机械强度和安全风险	可以通过镁合金物料成品的加工特性优化(颗粒度、造粒刚度等)来提升材料本身理化性能,可以实现对转运系统(含交通工具、容器空间和输送系统等)的工程化改造(类似冶金还原铁、合金辅料的安全转运)

表4 储氢合金在100万t氢冶金原料流程中的理论用量

氢气用量	对应氢气用量的镁基材料			工艺单位	说明
	Mg基合金	Mg含量	Ni含量		
6.8	94.4	76.8	10	t/h	以国内某氢基竖炉设计用量和镁合金理论吸氢量(100 g物质中氢质量)测算
~2500	~35000	28400	3700	t/15 d	以冶金工厂15 d常规库存测算
54000	~105000	85000	11000	t/a	以冶金工厂15 d常规库存、3倍周转量测算

3 建立在固态技术储氢基础上的氢冶金用储运氢工艺系统

3.1 工艺系统方案

针对目前固态金属储运氢技术与氢冶金工艺适配的问题,结合氢能产业链的潜在发展需求,这里提出“大规模分离式固态氢储运技术”的概念方案,目标是满足氢冶金用氢的“原料氢矿”的工艺衔接要求。为明确“原料氢矿”的概念,进行如下定义。

固态储氢原料:由镁加工企业提供的镁基储氢固体原料(新料)或循环利用固体物料。

解氢矿料:由含氢矿料析出氢气后形成的可用于重复储氢的循环利用固体物料。

含氢矿料:由固态储氢原料经吸氢生成的富含氢(100 g物质中氢质量一般为2~7 wt%)的固体物料。

失活废料:经过多次氢储放相变转换,不再具备储氢、放氢功能活性的固体物料。

气—固转化器:可以将氢气固化到储氢金属材料中的装置。

固—气转化器:可以快速将含氢矿料中氢分离气化出来的装置。

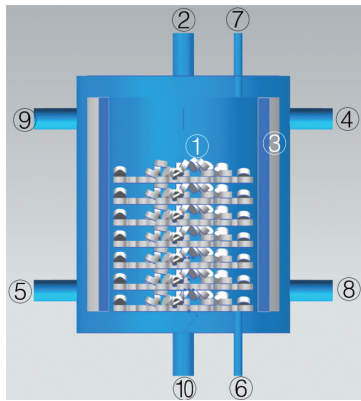
工艺系统方案如下。

1) 在镁业基地,用已有(含潜在改进可能)的商业化制备工艺,获取固态储氢原料。

2) 在风光基地,用已有的可再生电力和水电解组合工艺(或潜在改进工艺),获取绿氢。

在风光基地,用固定式气—固相转化器实现固态储氢原料装入,氢气的连续导入、储氢、含氢矿料加工生成与导出,以及废料的导出,并采用封闭、安全的散料仓作为连续生产和物流缓冲;充氢热源采用基地富裕的光热资源,通过集热方式(如聚光系统)及储热介质(如导热油、熔盐)实现热量输送和充氢系统的热管理。储氢用固定式气固相转化器见图3。

3) 从风光基地到冶金工厂,用已有的车、船大



- ① 储氢用的金属材料;② 进料口;③ 固定式气固两相转化器;
- ④ 余热蒸汽进口;⑤ 蒸汽出口;⑥ 氮气入口/氢气入口;
- ⑦ 氮气出口/氢气出口;⑧ 冷却水进口;⑨ 冷却水出口;
- ⑩ 金属氢化物出料口

图3 储氢用固定式气固相转化器

规模散料运输手段,实现含氢矿料的常温常压、远距离安全运输。

4) 在冶金基地,用固定式固-气相转化器实现含氢料矿的装入,放氢、氢气输出、解氢矿料的加

工与导出,以及失活废料的导出,并采用封闭、安全的散料仓和原料输送系统作为连续生产适配和原料库存;放氢热源采用冶金基地的工厂余热余能资源(200~560℃的烟气、蒸汽等),通过热交换方式实现热量输送和放氢系统的热管理。

5) 失活废料转运镁业基地,完成再生加工,形成新一轮可循环利用的储氢原料。

3.2 产业协同方案

将储氢和放氢工艺流程分离,并实现分别在绿电基地和冶金基地的固定工业设施化及相应的制氢和用氢连续生产流程适配,从而实现镁合金氢化物的“原料矿”式转运与循环使用,这样氢基资源的开发利用,从远距离转运和工厂长周期、大容量贮存角度无疑具有规模化成本和产业流程效率优势,而镁基资源的生产、循环利用符合产业链循环经济。尽管氢冶金目前的成本比传统高炉炼铁工艺高20%~30%,但随着制氢成本的降低和碳排放交易机制的完善,其经济性将有所提升(表5^[9])。氢冶金用规模化固态储运氢产业链协同流程如图4所示。

表5 焦炭冶金与氢冶金成本计算

炼铁方式	吨铁消耗量/ (kg·t ⁻¹)	运输费用 ³⁾ / (元·t ⁻¹)	原料单价/ (元·t ⁻¹)	碳排放量/ (tCO ₂ ·t ⁻¹)	碳税/ (元·tCO ₂ ⁻¹)	总价/ (元·t ⁻¹)
焦炭	340	135	2000	1.25	0	730
氢气 ¹⁾	89	17300	15000	0	524	2920
绿氢 ²⁾ (2030年)	89	11100	10450	0	0	1910

注: ¹⁾以固态金属氢化物储运氢为例; ²⁾假设2030年储运绿氢成本下降为1元/Nm³; ³⁾运输为450 km时,金属氢化物运氢成本约为1.55元/Nm³。

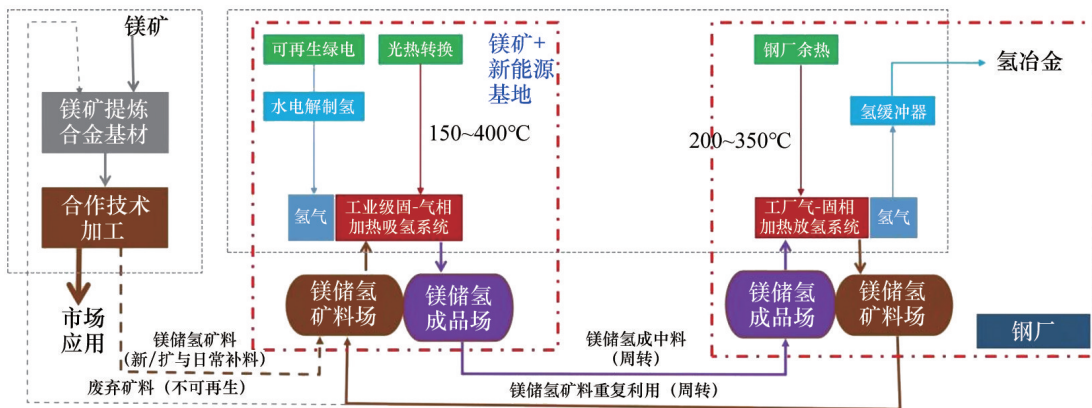


图4 氢冶金用规模化固态储运氢产业链协同流程

3.3 工程产业化需要注意的问题

1) 相较于现有的移动式的单罐体间歇式一次性充、放共用储运方式,将储氢和放氢分开异地实施,可以构成完整的储、放氢工艺设施系统,生产规模更大,可实现工厂规模级和工艺连续的储氢和放氢,适用于氢冶金和化工领域大规模连续用氢的场景。但气—固、固—气两相的反应器尚需进行原型设计和工厂测试,结合热源管理和氢安全管理特点,选定合适的密闭流化设备类型。目前宝武集团已开展相关工程化工作。

2) 含氢矿料(氢化镁为主的材料)的储运要求参考 MSDS, 储存“干性的保护气体下处置,保持贮藏器密封;放入紧密的贮藏器内,储存在阴凉,干燥的地方”,稳定性“如果遵照规格使用和储存则不会分解,避免接触氧化物,水分/潮湿”,生态毒性“对水是稍微危害的,若无政府许可,勿将材料排入周围环境”。作为大宗材料运输,仓储式容器、运输工具(如矿石散货船)、机械连续式物料装卸系统必须进行针对性设计(防水、气密、防燃爆等等),确保过程安全受控并符合现行的工业标准。

3) 含氢矿料使用的经济性很重要的一部分体现在循环重复充放使用、满充满放效能和高价值失效废料回收再利用上。目前镁基合金实验室理论上可以循环充放氢超过 2000 次,但实际工程应用中由于材料理化稳定性波动、反复进出反应器和运输中机械作业与环境影响、反应器内产生未充分反应的“呆滞料”等因素,可能使含氢矿料的循环重复利用大大低于理论值,造成储运效能下降,需要进一步研究大规模工程化的气—固反应机理、优化密闭流化反应效能。同时,关于失效废料回收再利用,在镁金属制造基地的“生产+回收”一体化工艺符合循环经济和制造成本优化的原则,但失效废料的理化特性需要进行批量的试验分析,结合再加工利用工艺技术和原有的镁矿还原冶炼工艺对物料进行循环利用。目前宝武集团已开展相关工程技术工作。

4) 充、放氢所需外部热源优化以及放氢热量的回收利用是提供系统经济性和整体效率的最直接手段。其中充氢端结合可再生能源基地先天的

光热资源,采用常规低温光热和聚焦高温光储热结合的形式可以有效解决热源问题;钢厂和化工厂的工艺余热是放氢端的经济热源(如 350~400℃的饱和蒸汽、高温烟气等);利用热泵技术回收利用放氢热量的技术研发也见诸项目;上述都需要针对性设计热量管理和充、放氢反应器内的热交换介质(如导热油)系统。

4 结论

1) 国内氢冶金需求与绿电绿氢资源分布呈空间错配,远距离、低成本地从异地通过大规模储运导入氢资源是现实的期望。固态金属储运氢因其“含氢矿料易搬运”等特性,与钢铁、化工领域的大规模原料还原剂场景有机结合,有潜力成为绿氢和氢储运产业的新型助推器。

2) 我国全球首位的镁矿优势和领先的镁金属冶炼产业,为镁基固态储氢材料的规模化、低成本应用和循环利用奠定了资源基础,而在冶金、化工领域的规模化场景应用也将为镁资源产业和产品开发打开新的增长空间。同理,结合我国的资源禀赋,钛铁、钛锰等合金储氢材料在技术升级和场景突破后也有各自的工业应用潜力。

3) 固态金属储氢技术本身需要升级材料理化性能、装备系统规模化集成制造,与气—固—气分离式储放和储运颠覆性工艺路线相向而行、协同推进,为大规模、相对低成本氢应用尤其是作为工业还原剂原料的应用打开了新的工程场景和商业模式。

4) 一定规模的中试和示范工程,是推动上述方案落地的前提,只有工程化的实践才能不断优化材料、装备、工艺和场景系统集成。宝武集团积极开拓钢铁行业的低碳转型实践,湛江百万吨氢基竖炉和氢基能源中试基地的投运将为不远的工程化和商业化提供技术策源和场景示范。

参考文献(References)

- [1] Schlapbach L, Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications[J]. Nature, 2001, 414(6861): 353-358.

- [2] Ley M B, Meggouh M, Moury R, et al. Development of hydrogen storage tank systems based on complex metal hydrides[J]. *Materials*, 2015, 8(9): 5891–5921.
- [3] Barbir F, Basile A, Veziroglu T N. *Compendium of Hydrogen Energy*[M]. Sawston Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.
- [4] Tang J, Chu M S, Li F, et al. Development and progress on hydrogen metallurgy[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2020, 27(6): 713–723.
- [5] Ekpotu W F, Akintola J, Obialor M C, et al. Historical review of hydrogen energy storage technology[J]. *World Journal of Engineering and Technology*, 2023, 11(3): 454–475.
- [6] He T, Cao H J, Chen P. Complex hydrides for energy storage, conversion, and utilization[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(50): e1902757.
- [7] 黄宣旭, 练继建, 沈威, 等. 中国规模化氢能供应链的经济性分析[J]. *南方能源建设*, 2020, 7(2): 1–13.
- [8] Rusman N A A, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(28): 12108–12126.
- [9] 张真, 杜宪军. 碳中和目标下氢冶金减碳经济性研究[J]. *价格理论与实践*, 2021(5): 65–68.

Development and application prospect of large-scale solid-state hydrogen storage and transportation technology for hydrogen metallurgy

WEI Wei, RAO Wentao*

Baowu Clean Energy Co., Ltd., Shanghai 201900, China

Abstract Hydrogen metallurgy in the steel industry will be the main scenario for large-scale hydrogen application in the future. Blast furnaces can use hydrogen as a reducing agent to replace the traditional carbon-based reduction process, thereby reducing greenhouse gas emissions. In the process of hydrogen metallurgy, establishment of an efficient and reliable hydrogen storage industry chain is the key to success. A brief review on hydrogen metallurgy and worldwide development of hydrogen storage and transportation tech especially via solid-metal hydride is given in this paper. Combined with the demand on hydrogen storage and transportation for hydrogen metallurgy, a scheme for massive H₂ usage in iron&steel plant via conceptual "gas-solid-gas phases" separate charge&discharge system by solid-metal hydride is proposed to reach a theoretically economic, safe, long-distance and scale-up industrial application. In the future, production and storage&transportation for massive H₂-contained solid material for raw-material handling process in iron&steel or chemical plants will be realized by attainable engineering, which will propel revolutionary change in the upstream alloy industry and green H₂-via-renewable industry.

Keywords solid hydrogen storage; massive materials; hydrogen metallurgy; industrial applications ●



(责任编辑 赵庆圆)