

上海大学出版社

2005年上海大学博士学位论文 7



冷等离子体氢还原金属 氧化物的基础研究

- 作者：张玉文
- 专业：钢铁冶金
- 导师：丁伟中



2005 年上海大学博士学位论文 7

冷等离子体氢还原金属 氧化物的基础研究

作 者：张玉文
专 业：钢铁冶金
导 师：丁伟中

上海大学出版社

· 上海 ·

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求.

答辩委员会名单:

主任:	任忠鸣	教授,上海大学	200072
委员:	李劲	教授,复旦大学	200433
	孟繁德	教授级高工,上海宝钢集团	200940
	谢志明	教授级高工,上海金属学会秘书长	200025
	李重河	教授,上海大学	200072
导师:	丁伟中	教授,上海大学	200072

评阅人名单:

郭占成	研究员,中科院过程工程研究所	100080
李福葵	教授,北京科技大学理化系	100083
任忠鸣	教授,上海大学冶金工程系	200072

评议人名单:

王新华	教授,北京科技大学	100083
叶以富	教授,华东理工大学	200237
王龙妹	教授,北京钢铁研究总院	100081
薛向欣	教授,东北大学	110004
区铁	高工,武钢集团公司	430080

答辩委员会对论文的评语

张玉文同学的博士学位论文“冷等离子体氢还原金属氧化物的基础研究”在广泛阅读相关文献、对比相关研究的基础上,对冷等离子体氢还原金属氧化物的规律进行了有创新性的基础研究.所做研究及结果对于如何强化冷等离子体氢还原金属氧化物开辟了新的道路.

论文的主要研究结果和创新归纳如下:

(1) 区别于传统的等离子体在冶金中应用主要作为传递能量的媒介,提出了利用冷等离子体的化学活性来强化氢还原金属氧化物的思想;

(2) 选择了具有不同还原难易程度的 CuO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 进行了实验,系统地研究了冷等离子体强化氢还原金属氧化物的规律;

(3) 从理论上分析、确定了冷等离子体氢中存在的主要活性粒子,并通过热力学计算确定了这些粒子还原势的大小;

(4) 首次系统地研究了冷等离子体鞘层对氢还原的影响,并探索了其作用机理.

张玉文同学的博士论文研究内容新颖,工作量大,系统完整,理论分析有相当的深度.论文写作条理清晰,文字流畅.答辩过程中论述清楚,回答问题正确.论文工作表明张玉文同学具有坚实的理论基础和专业知识以及独立从事科研工作的能力.

经答辩委员会全体五位委员投票表决,一致认为张玉文同学的博士论文及答辩已达到博士学位的要求,同意通过该同学的博士学位论文答辩,建议授予张玉文同学博士学位.

答辩委员会表决结果

经答辩委员会表决,全票同意通过张玉文同学的博士学位论文答辩,建议授予工学博士学位.

答辩委员会主席: **任忠鸣**

2005年1月13日

摘 要

氢代替碳还原金属氧化物的主要优点在于其反应产物 H_2O 不对环境产生任何负面影响,是一种符合人类社会可持续发展战略的绿色冶金过程.但是,要使氢还原真正成为传统碳还原过程强有力的挑战者,除了解决廉价的氢源、氢的安全储运等技术问题之外,还必须寻找出一种低温高效强化还原反应的新方法和新技术.本文研究了施加外场条件下的冷等离子体强化氢还原氧化物的效果和机理,从热力学上比较了等离子体氢和分子氢还原氧化物的差别,揭示了冷等离子体在还原过程中的作用,并分析了冷等离子体氢还原动力学,为将来的应用提供了理论和实践指导依据.

本文在综述了相关的研究进展情况和分析了低温等离子体及其化学特性基础上,选择具有不同还原难易程度的 CuO 、 Fe_2O_3 和 TiO_2 进行了实验,利用直流脉冲电场产生辉光冷等离子体氢对金属氧化物进行还原.

冷等离子体氢还原 Fe_2O_3 实验研究发现,在分子氢不能还原的条件下(1 500 Pa, 490°C),利用冷等离子体氢实现了 Fe_2O_3 的低温还原.冷等离子体氢还原 Fe_2O_3 符合逐级还原规律: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.随着还原时间的增长,还原过程出现一个加速阶段,这可能是由于试样表面等离子体鞘层的变化导致更多高能量、具有更强还原势的离子氢参加还原过程引起的.进一步的实验结果验证了这一推断.这表明等离子体相中带正电

的离子氢和中性的原子氢一样都参加了还原反应,过程中氧化物在反应系统中的电位变化会影响还原的进程,这个结论对工业装置和工艺过程的设计具指导意义.在 $390^{\circ}\text{C} \sim 530^{\circ}\text{C}$ 范围内,温度变化对还原层厚度影响不大.在 680°C 的较高温条件下,利用分子氢还原 Fe_2O_3 仅得到少量的金属 Fe 和部分 FeO ,而利用等离子体氢(气体压力为 1850 Pa ,等离子体的输入电压为 500 V 、放电电流为 0.3 A ,还原时间为 15 min)还原后的试样表面检测全部为金属铁相,这表明等离子体氢的还原能力比单纯的分子氢大得多.随着放电电压、气压、脉冲占空比的增加,还原层的厚度增大,增大的趋势与等离子体中产生的活性氢粒子浓度的大小密切相关.实验证明,把试样放置在活性氢粒子浓度较大的阴极区才能实现氧化物的有效还原.

容易还原的 CuO 可以在更低的放电气压和电压下得到还原.在体系压力为 450 Pa 、温度为 200°C 下,与分子态的氢不同,等离子体氢可以还原 CuO 为 Cu ,还原过程按 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 的规律逐级进行.与 Fe_2O_3 还原相似,随着还原时间的增长,饼状 CuO 试样的还原层厚度变化受到试样表面等离子体鞘层变化的影响.在 $160^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内还原层厚度变化受温度的影响不大.实验中还发现冷等离子体氢的还原过程与产物金属本身的性质有着密切的关系.

冷等离子体氢对高熔点、难还原的 TiO_2 的还原实验结果表明,在反应体系的压力为 2500 Pa 、反应温度为 1233 K 和还原时间为 60 min 的条件下,利用冷等离子体氢还原 TiO_2 可以得到 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 和少量的 Ti_9O_{17} ,而利用传统的热分子氢仅能还原得到极少量的 $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ 和 Ti_9O_{17} .更深入的实验表明,试

样表面生成的 Ti_2O_3 还有可能被进一步还原. 在目前的等离子体技术条件下, 没有还原得到金属钛可能与反应动力学以及试样表面活性氢粒子的浓度有关, 这需要通过进一步研究以证实.

本文从理论上分析、确定了实验所用的冷等离子体氢中存在的主要活泼粒子包括 H 、 H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ ; 其中中性的原子氢的浓度较高, 其他氢粒子的浓度相对较小. 通过热力学计算知道这几种活泼氢粒子还原势的强弱顺序为: $\text{H}^+ > \text{H}_2^+ > \text{H}_3^+ > \text{H}$. 虽然等离子体系中离子氢的浓度较小, 但它们在热力学上具有更强的还原势. 含有较多离子氢 (H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 等) 的等离子体对于非常稳定的氧化物的还原可能具有很大的潜力. 具体考察了氢等离子体中原子氢的还原能力, 原子氢可以在比较低的温度下还原稳定的氧化物如 Cr_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 等. 这部分工作对于如何利用等离子体氢还原高熔点、难还原金属氧化物以及认识氧化物低温还原的机理是十分重要的.

在实验研究的基础上, 结合等离子体化学的知识, 对冷等离子体氢还原金属氧化物过程的组成步骤和可能的限制性环节做了比较详尽的分析. 当试样直接放置于阴极板上时, 由于试样表面等离子体鞘层的变化引起还原速率的增大, 使试样表面还原层厚度增加随着时间的变化呈拉长的 S 形. 还原层厚度随着时间的变化可以分为三个阶段, 前两个阶段的反应速率主要受制于到达氧化物表面活性氢粒子流的浓度或通量, 如果阻碍或限制活性粒子流通量, 反应会在一个很长时间内以很低的速率进行. 等离子体氢还原氧化物第三阶段的速率限制性环节是氢粒子在反应产物层向反应界面的扩散, 它使反应的进一步进行变得比较困难. 因此要实现等离子体氢还原应用规模的扩大,

氧化物颗粒的大小是一个需要考虑的重要参数。

冷等离子体氢和普通分子氢还原金属氧化物过程主要有两点不同：一是热分子氢还原时，分子氢的化学吸附、离解和电离发生在试样表面的活性点上；而冷等离子体氢还原时，分子氢离解为原子氢以及原子氢的电离主要发生在气相中，部分原子氢参加还原时的电离则发生在反应界面上，这样改变了直接参加还原反应的粒子状态，一些微观步骤在气相中完成，提高了直接参加反应的粒子的能量和反应活性。第二是利用冷等离子体氢还原时试样表面存在等离子体鞘层，而分子氢还原的试样表面气相存在的是浓度边界层。等离子体鞘层代替试样表面的浓度边界层，使到达试样表面的氢粒子得到更高能量，它们碰撞试样而产生更多的活性点，促进氢粒子的表面吸附和扩散，改变了传统分子氢还原的部分微观反应环节。高能电子参加的分子氢离解、电离反应会耦合到还原反应中，对反应活化能大且反应速度很慢的、但热力学上可能进行的反应，通过等离子体状态的激发可以产生反应活性基团减小活化能、增大反应速度，使必须在高温下才能发生的反应可以在较低的温度下进行。

关键词 冷等离子体，氢还原，金属氧化物，热力学，动力学，强化机理

Abstract

Reduction of oxides with hydrogen in place of carbon is considered as a green process, which is in accord with the continuable development policy. If hydrogen is applied as a reductant in metallurgical process, besides a solution to low-cost hydrogen source and its safe storage, it's necessary to find out a novel way to enhance the reduction of oxides with hydrogen at low temperature. In this paper, the reduction of oxides with hydrogen cold plasma was investigated. In terms of thermodynamics, the comparative research on reduction with plasma hydrogen and molecular one had been carried out. The effects of cold plasma on the reduction with hydrogen were explored. All done in this work are directive for the application of hydrogen reduction.

On the basis of brief review of previous research work and the analysis of the chemical characteristics of cold plasma, a wide range of oxides with different reducibility, CuO, Fe₂O₃ and TiO₂, were used to be reduced in this study. The cold plasma hydrogen was generated by a DC pulsed electric field.

The reduction of metal oxide Fe₂O₃ to metal Fe with cold hydrogen plasma was realized under 1 500 Pa, 490°C, but this reduction did not happen for using molecular hydrogen. The

reaction path was as follows: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. As the reduction proceeded, the reaction started to accelerate. The reason might be that more active hydrogen species, which are of better reducing potential, participated in the reduction with the modification of the plasma sheath on the sample surface. The results of an additional experiment with a sample placed on a small insulating flake confirmed the above explanation. From this, it could be assumed that ionic and atomic hydrogen species were all involved in reduction and the sample potential was important. This provides a base for the design of the industrial equipments and technologic process. Between 390°C and 530°C , the reaction temperature had no obvious influence on the reduction. At a high temperature of 680°C , a pressure of 1 850 Pa and the treatment time of 15 min, Fe_2O_3 to Fe with hydrogen cold plasma (the discharge conditions are voltage - 500 V and current - 0.3 A.) was realized and only a few of Fe and FeO were detected when using molecular hydrogen. The plasma hydrogen is obviously more reactive than molecular one. With the increase of discharge voltage, gas pressure and the ratio of pulse duty, the thickness of reduced layer also increased. This had a close relation to the density of active plasma hydrogen species. Only could oxides placed on the cathode be reduced with cold plasma hydrogen generated by DC glow discharge.

The reduction of CuO to metallic Cu with cold hydrogen plasma produced by a DC pulsed glow discharge was investigated under a pressure of 450 Pa and a reduction

temperature of 200°C. The same reduction had not been achieved when using molecular hydrogen. The reaction proceeded by the sequential reduction of CuO (CuO → Cu₂O → Cu). Similar to the reduction of ferric oxide, the thickness of the reduced layer increased with the reduction time and was influenced by the change of plasma sheath on the sample surface. Between 160°C and 300°C, the reduction of CuO with hydrogen cold plasma was independent of treatment temperature. It was also found that the inherent characteristics of the product metal had significant influence on the reductions.

The reduction of refractory oxide TiO₂ to Ti₂O₃ with hydrogen cold plasma generated by a DC pulsed glow discharge was realized at 2 500 Pa, 960°C and 60 min. Only a few of Ti₁₀O₁₉ and Ti₉O₁₇ were detected for using molecular hydrogen. Through more experiments, it might be possible for Ti₂O₃ to be further reduced. The present experimental technique is not suited to producing metallic titanium. It might be related to the reaction kinetics and the concentration of active hydrogen species on the sample surface. Further investigations should be required for the complete reduction of TiO₂.

In cold hydrogen plasma with moderate pressures, the main chemically active species are H, H⁺, H₂⁺ and H₃⁺. The density of monatomic hydrogen is greater than that of ionic one. The order of the reducibility for these species is H⁺ > H₂⁺ > H₃⁺ > H. Though the densities of ionic hydrogen species are less, their reducing potentials are much higher in terms of

thermodynamics. More ionic species in plasma are highly advantageous to the reductions of refractory oxides. The reduction ability for monatomic hydrogen was also discussed. It could reduce stable oxides such as Cr_2O_3 , MnO and SiO_2 to produce metals at the reduced temperature. This chapter is instructive to reduce refractory oxides with plasma hydrogen and to understand the mechanism on oxides reduction at lower temperature.

Based on the above experimental results and plasma chemistry, the steps involved in the reduction of oxides with cold plasma hydrogen and their mathematical descriptions were analyzed in detail. The rate-limiting step was also discussed. When the samples were directly placed on the cathode plate, the variation of reduced metal layer thickness vs. time was sigmoidal as a function of time. The change of the reduced layer as a function of reduction time included three stages. For two fore stages, the rate-limiting step was the flux of active plasma hydrogen species arriving at the sample surface. If the flux were inhibited by some means, the rate of reduction would be very slow for a long time. Diffusion of hydrogen species to reaction interface through the product layer was the rate-limiting step for the final stage. To use plasma hydrogen on a large scale, the dimension of oxides particles should be considered as an important parameter.

The main differences about the reaction steps involved in the reduction of oxides with cold plasma hydrogen and hot molecular one included two points. First, the chemisorption

and dissociation of hydrogen molecules take place on the active sites of the sample surface when using molecular hydrogen. However, for the reduction with plasma hydrogen, the dissociation and ionization of most hydrogen molecules are completed in plasma phase. Second, there is a plasma sheath not the boundary layer of gas concentration. Hydrogen species across the plasma sheath of the sample surface are accelerated and impact the samples. The energetic particles cause many active sites on the surface and an enhancement of the dissociation and chemisorption or, alternatively, can help the diffusion of the hydrogen species into the bulk. All these improve the reacting activities of hydrogen species and change the reaction steps of reduction with molecular hydrogen.

Through coupling dissociation and ionization driven by energetic electrons with the oxides reduction, the Gibbs free energy for the reduction of metal oxides with hydrogen decreases. In plasma, hydrogen is excited to active state (atoms or ions) with high energy. The activation energy of hydrogen reduction for active species is much smaller than that for molecular hydrogen. It makes possible to increase the reaction rate and to decrease the temperature at which the reduction could proceed.

Key words cold plasma generated by pulsed DC glow discharge, hydrogen reduction, metal oxides, thermodynamics, kinetics analysis, enhancing mechanism

序 言

许多金属氧化物(特别是黑色金属氧化物)的还原过程主要以碳作为还原剂和能量的提供者.还原过程所消耗的碳,不管用于还原剂还是用于燃烧,最终都以二氧化碳的形式排入大气.由二氧化碳所造成的全球温室效应已引起世界各国的高度重视,1997年联合国京都会议要求发达国家2008年后二氧化碳排放量必须至少维持在1990年的水平^[1].人类的可持续发展对环境提出了更加苛刻的要求,促使科技工作者努力探索绿色冶金工艺.用氢来取代碳作为氧化物矿石的还原剂将是解决环境问题的潜在途径^[2].利用氢还原金属氧化物的主要优点在其反应产物 H_2O 不对环境产生任何负面影响,是一种符合人类社会可持续发展战略的绿色冶金过程.

大规模地使用氢作为还原剂取决于能否经济地制备氢气和储存技术的发展.利用间歇变化的自然能发电产氢及储氢材料研究的突破将会使氢成为碳最有力的还原剂竞争者^[3].要使氢真正地代替碳作为氧化物的还原剂,还必须寻找出一种低温高效强化还原反应的新方法和新技术.

引入各种物理场来影响还原反应已被实验证明是一种有效的强化方法^[4~9].在微波场、电场或其他物理场的作用下,分子态的氢离解激发为基态或激发态原子氢(H或 H^*)、氢离子(H^+ 、 H_2^+ 和 H_3^+ 等),这些新生态的氢具有极高的热力学和动力学层面上的反应活性,对于金属氧化物的还原具有重要化学

反应价值。

等离子体作为物质的“第四态”，为现代众多研究领域的发展提供了崭新的技术手段。当代等离子体技术已被广泛应用于冶金过程中，如金属的熔化和重熔、保温、新冶炼工艺过程等。在这些工艺过程中主要利用等离子体热量集中的特点将其作为热量的提供者，这类等离子体为高温等离子体。与传统冶金过程中主要利用高温等离子体作为热源不同，低温冷等离子体主要是通过改变参加化学反应气体的粒子状态，来提高反应活性和强化化学反应。

热力学计算表明^[10]，等离子体系中的氢可使还原反应平衡常数提高几个数量级，并且可以使一些常规条件下极难还原的氧化物得到还原。把低温冷等离子体应用到冶金领域，来激发、强化氢还原金属氧化物的反应过程，将为强化氧化物还原的工艺发展开辟了一条新的途径。低温等离子体在冶金领域的应用尚处于初始阶段，但其前景十分广阔，各方面的研究开发工作正方兴未艾。

本文比较系统地研究了施加物理场产生低温冷等离子态氢在不同条件下对金属氧化物的还原效果、作用机理和热力学、动力学因素影响。目前文献上有关报道极少，这方面的工作还处于探索性阶段。搞清楚等离子态氢的还原反应作用机理将开拓低温等离子冶金应用的新领域，探索强化氢还原金属氧化物的新方法，为本世纪大规模地应用氢还原技术提供理论和技术依据。

本文以施加冷等离子体强化氢还原金属氧化物为起点，围绕着冷等离子体氢还原金属氧化物的基本规律、还原的热力学