

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2025.20240199

基于DFT的氢基竖炉内H₂和CO在Fe₂O₃(0001)表面反应的机理

唐珏^{1,2}, 储满生^{1,3}, 刘西财^{1,2}, 刘杰⁴

(1. 东北大学 低碳钢铁前沿技术教育部工程研究中心, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 东北大学 辽宁省低碳钢铁前沿技术工程研究中心, 辽宁 沈阳 110819; 4. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 氢基竖炉工艺可显著减少CO₂排放,是钢铁工业绿色低碳发展的有效途径.本研究基于密度泛函理论(DFT),深入研究了氢基竖炉冶炼过程中H₂和CO与Fe₂O₃的反应机理.结果表明:H₂分子最稳定吸附构型的吸附能为-1.65 eV,CO分子为-2.10 eV,CO分子吸附占优.H₂分子反应时的能垒为0.64 eV,CO分子为1.40 eV,H₂分子与Fe₂O₃反应在动力学上占优.升高温度虽然不利于气体分子的吸附,但有利于还原反应的进行,因此升高温度可以弥补H₂分子吸附及反应在热力学上的劣势.对于富氢或纯氢竖炉,可以提高操作压力,同时适当提高还原温度以加快反应速率,但应确保吸附效率.

关键词: 氢基竖炉;密度泛函理论(DFT);Fe₂O₃;反应机理;吸附能;能垒

中图分类号: TF 51 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2025)07-0139-09

Mechanisms of H₂ and CO Reaction on the Fe₂O₃(0001) Surface in Hydrogen-Based Shaft Furnace Based on DFT

TANG Jue^{1,2}, CHU Man-sheng^{1,3}, LIU Xi-cai^{1,2}, LIU Jie⁴

(1. Engineering Research Center of Frontier Technologies for Low-Carbon Steelmaking, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Liaoning Low-Carbon Steelmaking Technology Engineering Research Center, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 4. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: TANG Jue, E-mail: tangji@smm.neu.edu.cn)

Abstract: Hydrogen-based shaft furnace process can significantly reduce CO₂ emission, which is an effective way for low-carbon and green development of iron and steel industry. In this study, the reaction mechanism of H₂ and CO with Fe₂O₃ in the hydrogen-based shaft furnace reduction process was investigated in depth based on density functional theory (DFT). The results show that the most stable adsorption configuration of H₂ molecule has an adsorption energy of -1.65 eV and the CO molecule has an adsorption energy of -2.10 eV, which is favorable for the adsorption of CO molecule. The energy barrier of H₂ molecule for the reaction is 0.64 eV, and CO molecule has an energy barrier of 1.40 eV, which is favorable for the reaction of H₂ molecule with Fe₂O₃ in the kinetic. Increasing temperature is unfavorable for the adsorption of gas molecules, but favoring the kinetics of reduction reaction. And increasing temperature can compensate for the thermodynamic disadvantage of the adsorption and reaction of H₂ molecules. The operating pressure should be increased, while the reduction temperature can be increased appropriately to accelerate the reaction rate, but the adsorption efficiency should be ensured for hydrogen-rich or pure hydrogen shaft furnace.

收稿日期: 2024-10-30

基金项目: 国家自然科学基金重点基金资助项目(U23A20608); 辽宁省科技计划联合项目(重点研发计划项目)(2023JH2/101800058); 河北省科技计划项目(23314601L); 高钛型磁铁矿(PMC矿、朝阳钒钛矿及海砂矿)氢基竖炉还原-电炉熔分技术研究与应用项目(HG2023239)。

作者简介: 唐珏(1988—),女,湖南永州人,东北大学副教授,博士生导师; 储满生(1973—),男,安徽岳西人,东北大学教授,博士生导师。

Key words: hydrogen-based shaft furnace; density functional theory (DFT); Fe_2O_3 ; reaction mechanism; adsorption energy; energy barrier

中国钢铁行业以高炉-转炉长流程为主,面临着巨大的碳减排压力,在此背景下,氢基竖炉工艺成为当前研究的热点^[1-2].目前主流的氢基竖炉工艺均以 H_2 和 CO 为主要还原气,明晰其与铁氧化物的相互作用机制对生产顺行具有重要意义.实际生产过程中,以赤铁矿为主的铁氧化物从竖炉顶部加入,随之被逐级还原^[3];赤铁矿还原是反应最初始的阶段,阐明其反应机理对后续还原过程至关重要.有关氢基竖炉反应机理的宏观研究已经广泛开展,在原子尺度上了解其反应的本质特征是对宏观研究的一个补充,对后续调节生产工艺参数、提高经济效益尤为重要.

相关学者研究了氢基竖炉关键工艺参数对炉料还原性、还原膨胀、低温还原粉化及黏结行为等的影响,也有相关研究使用数值模拟方法对氢基竖炉进行多维评价^[4-7].Zhao 等^[5]在典型的氢冶金条件下,深入研究了还原度、温度和气氛对球团膨胀行为的影响,并且提出控制合理的还原温度和提高 H_2 比例是降低还原膨胀指数的有效途径.Feng 等^[6]通过研究还原过程中单因素和多种因素对球团最小黏结指数和最大金属化率的影响,确定了最佳工艺参数.Liu 等^[7]建立了氢基竖炉还原段的三维 CFD (computational fluid dynamics) 数学模型,研究了还原气温度对竖炉内各物理量的影响,采用多准则维科尔(VIKOR)评价模型计算得到理想的还原气温度约为 1 173 K.然而,宏观实验和数值模拟方法并不能详细了解铁氧化物与还原气体分子的反应过程,理论计算可能有助于阐明相关问题.

近年来,密度泛函理论(DFT)方法广泛应用于研究晶体表面的电子和结构性质、分子/原子与活性表面的相互作用,并在阐明反应机理方面发挥着越来越重要的作用^[8-9].Meng 等^[10]研究了 H_2 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)\text{-Fe}_{\text{tet}}$ 和 $(001)\text{-B}$ 表面的吸附和解离、H 原子的迁移能力以及 H_2 的吸附或脱氧与 H 原子吸附覆盖度变化之间的竞争关系;通过调整反应条件,改变 H 原子的覆盖度,可以控制表面 O 原子还原的难易程度.Huang 等^[11]研究了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上甲烷解离、氢气生成、水生成和解离、碳选择性氧化的顺序过程及氧在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面的迁移,所得结果与动力学实验结果一致.Liu 等^[12]通过 DFT 方法探索了空位及原子

掺杂对合成氨催化剂性能的影响,为探索新型碳催化剂提供了理论依据和指导.也有相关研究涉及通过表面电子修饰设计合理的费托合成催化剂^[13],以及原子覆盖对费托合成催化剂选择性的影响^[14].然而,在原子尺度上理解氢基竖炉内 Fe_2O_3 与还原气体分子反应机理的相关研究有待加强,这对氢基竖炉优化还原气成分及温度、操作压力等具有理论指导意义.

氢基竖炉内的还原反应是气固反应,通常需要经历吸附、反应和脱附 3 个阶段.本研究基于周期性密度泛函理论,对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面与 H_2 和 CO 分子的相互作用机理进行了详细研究.首先,探讨气体分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上的吸附行为及其电子轨道相互作用机理;其次,计算气体分子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面反应的路径及最小反应能垒;最后,分析不同温度下气体分子的吸附及反应行为.所得结果可为氢基竖炉工艺开发提供理论指导,进而促进钢铁工业的低碳转型和绿色发展.

1 计算方法和模型

1.1 计算方法

本研究中所有的计算通过基于周期性 DFT 的 VASP(vienna *ab initio* simulation package)软件包^[15-16]完成.核电子通过投影缀加平面波(PAW)方法^[17]描述, $\text{H}(1s^1)$, $\text{C}(2s^22p^2)$, $\text{O}(2s^22p^4)$ 和 $\text{Fe}(3d^64s^2)$ 的价电子波函数基于平面波基组进行展开.通过广义梯度近似(GGA)的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函近似描述交换关联能^[18].为了考虑 Fe 元素 3d 电子的强库仑相互作用,采用 DFT+ U ^[19]方法,其中 U 值取 4 eV^[20].在所有计算中,范德华相互作用的长程色散校正通过 Grimme's D3 方法^[21]实现.当截断能设为 400 eV,展宽设为 0.05 eV 时,使用 Gaussian smearing 可以获得精确的能量.电子自洽计算和离子弛豫的收敛标准分别设为 10^{-5} eV 和 0.2 eV/nm.基于 Monkhorst-Pack 方法^[22]对布里渊区积分进行 k 点取样,经过能量收敛性测试(见图 1a),分别选择 $6\times 6\times 6$ 和 $3\times 3\times 1$ 个 k 点网格用于晶体和表面计算,以便在倒易空间中保持相似的点间距.所有计算都考虑了零点振动能(ZPE)的贡献.

为了描述气体分子与表面之间的相互作用强度,吸附能(E_{ads})定义如下:

$$E_{\text{ads}} = (E_{\text{slab+mol}} - E_{\text{slab}} - nE_{\text{mol}}) / n. \quad (1)$$

式中: $E_{\text{slab+mol}}$ 和 E_{slab} 分别代表有气体分子吸附和无气体分子吸附时表面的能量,eV; E_{mol} 代表气相中气体分子的能量,eV; n 代表被吸附气体分子的数量.根据这一定义,负的吸附能在热力学上有利于吸附.

此外,采用Dimer方法^[23]搜索过渡态(TS),并将电子自洽计算的收敛标准设定为 1×10^{-7} eV.活化能(E_a)定义如下:

$$E_a = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}}. \quad (2)$$

式中: E_{TS} 是过渡态结构的能量,eV; E_{IS} 是每个基元反应中反应物的能量,eV.

1.2 模型

α -Fe₂O₃(赤铁矿)自然结晶为刚玉结构,空间群为R-3c(见图1b)^[24].其原胞包含4个铁原子,因此考虑了++++、+-+-、++--、+--+4种磁态和1种非磁态,其中+和-分别代表铁原子自旋向上和自旋向下的方向.计算结果表明,+--+的反铁磁自旋排列是最稳定的,这与先前的理论研究一致^[24].通过对称性将原胞转换为单胞(见图1c),得到晶格常数 $a=b=0.5055$ nm, $c=1.3823$ nm,与

之前的实验值 $a=b=0.5035$ nm, $c=1.3747$ nm非常吻合^[25].单胞沿[0001]晶向的磁矩排列见图1c.

α -Fe₂O₃(0001)晶面中Fe的端面是最稳定的表面,该表面与小分子的相互作用已通过实验表征和理论计算获得广泛研究^[26-27].本研究在优化的晶体基础上构建了12层原子的Fe端板块模型,并采用了 $c(2 \times 2)$ 超胞.板块模型的磁矩设置方式与单胞相同,同时添加1.5 nm的真空层来消除板块之间的相互作用.先前的研究已经证明,最外侧4层原子弛豫足以获得精确的收敛结果^[24],因此本研究允许最外侧6层原子弛豫,其余6层原子固定不动.

H₂分子和CO分子在1个1.3 nm \times 1.4 nm \times 1.5 nm的盒子内进行优化,k点网格取 $1 \times 1 \times 1$.优化后H—H和C—O键长分别为0.0751 nm和0.1143 nm,与实验值0.0741 nm和0.1128 nm^[28-29]非常接近.H₂分子和CO分子的态密度(DOS)如图1d~1e所示,其中H₂分子的 1σ 特征峰大致位于费米能级位置,CO分子的 3σ , 4σ , 1π , 5σ 和 $2\pi^*$ 特征峰分别位于-20.5,-5.2,-2.9,0,6.7 eV.

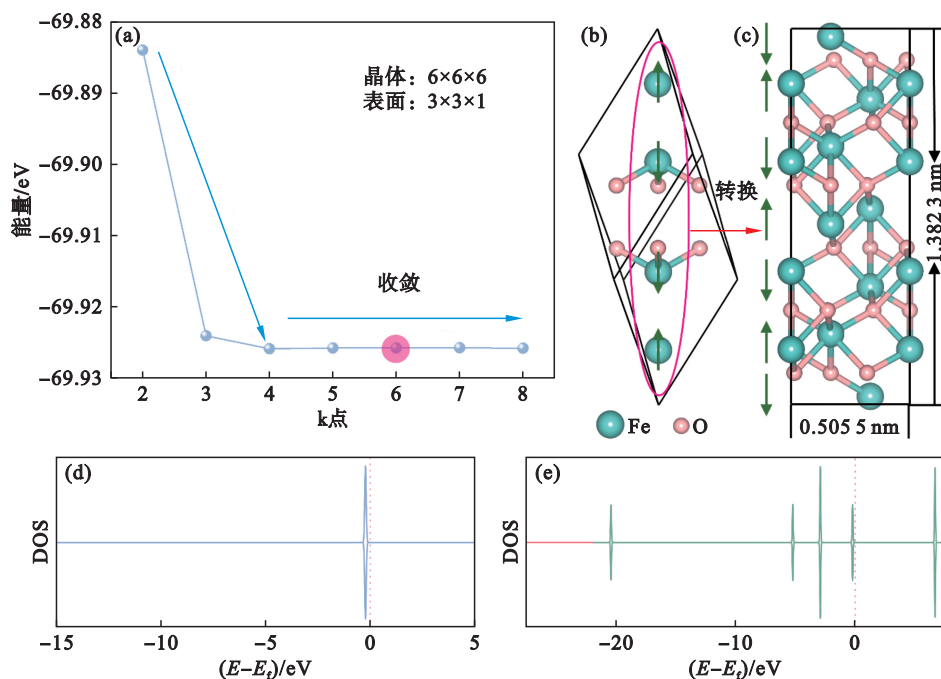


图1 收敛性测试及Fe₂O₃和气体分子性质

Fig. 1 Convergence test and properties of Fe₂O₃ and gas molecules

(a)—k点设置的能量收敛性测试;(b)— α -Fe₂O₃原胞和磁态;(c)— α -Fe₂O₃单胞和晶格常数;
(d)—H₂分子的态密度;(e)—CO分子的态密度.

2 结果与讨论

2.1 H_2 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上的吸附

建立 H_2 分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面不同活性位点吸附的初始构型,经过优化,得到4种稳定吸附构型的吸附能、键长和键角,如图2所示.图2a中 H_2 分子解离为2个H原子,分别吸附在2个邻近的O原子上,形成2个羟基,键长分别为0.0978 nm和0.0981 nm,吸附能为-1.65 eV.图2b中 H_2 分子解离为2个H原子,吸附在同1个O原子上,形成1个 H_2O 分子前驱体,此结构对后续生成自由 H_2O 分子至关重要;新生成的H—O键长分别为0.1060 nm和0.0977 nm,H—O—H键角为 105.795° ,

与自由 H_2O 分子的键长0.0973 nm和键角 104.478° 较为接近,吸附能为-1.00 eV;此外,在此结构中,2个O—Fe键被破坏,其中1个O—Fe键被拉长为0.2028 nm(原始键长0.1803 nm),这对后续脱附是有利的.图2c中 H_2 分子解离为2个H原子,分别吸附在邻近的Fe原子和O原子上,其中H—Fe键长为0.1630 nm,H—O键长为0.0980 nm,吸附能为-0.35 eV.对比A构型的吸附能可以看出,H原子与表面O原子的相互作用要强于Fe原子.图2d中 H_2 分子吸附在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上的吸附能仅为-0.14 eV,为弱相互作用,吸附后, H_2 分子产生了一定的活化,键长由0.0751 nm增长为0.0765 nm.通过对比4种稳定的吸附构型可以看出,A构型的吸附最为稳定.

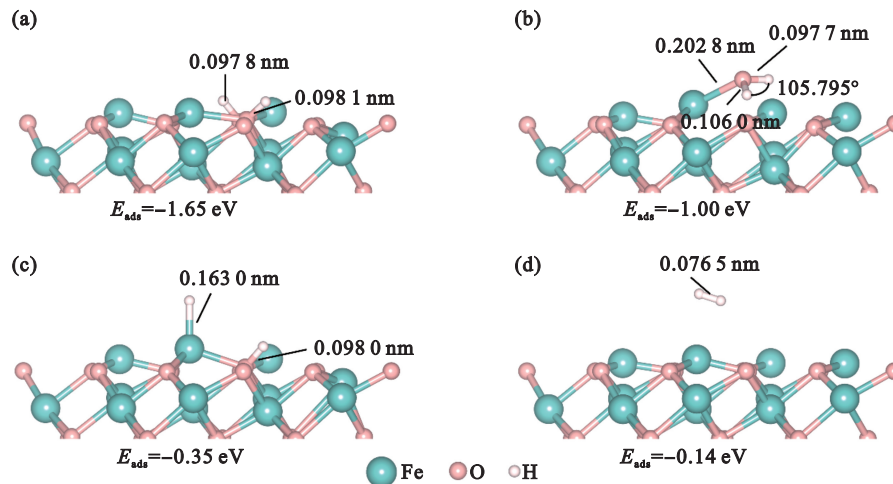


图2 优化后 H_2 分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面稳定吸附的吸附能、键长和键角

Fig. 2 Adsorption energies, bond lengths and bond angles of stable adsorption of H_2 molecules on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces after optimization

(a)—A构型; (b)—B构型; (c)—C构型; (d)—D构型.

通过分析 H_2 分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面吸附的分波态密度(PDOS),可以进一步研究 H_2 分子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面相互作用的成键机理.不同构型的PDOS如图3所示,A构型中,H原子的s轨道与O原子的s轨道在-20 eV附近有很好的共振,与O原子的p轨道在-8 eV附近也有很好的共振.B构型中,H原子的s轨道与O原子的s轨道在-21 eV附近有很好的共振,与O原子的p轨道在-9 eV附近也有很好的共振.C构型中,H原子的s轨道与O原子的s轨道在-20 eV附近有很好的共振,与O原子的p轨道在-8 eV附近也有很好的共振.上述3种构型中,H原子与O原子之间存在非常强烈的成键作用;同时,吸附后H原子的1s轨道均向低能级转移,说明吸附后体系更加稳定.对比3种构型的共振峰,A构型的共振峰最多,键合作用最强,C构型的共振峰最少,键合作用最弱,这与吸附能大

小一致.H原子与O原子之间强烈的键合作用,有利于后续还原反应的进行.D构型中无明显的共振峰,H原子与O原子之间没有发生明显的成键作用.

2.2 CO在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面上的吸附

与 H_2 分子相似,建立CO分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面不同活性位点吸附的初始构型,经过优化,得到4种稳定吸附构型的吸附能、键长和键角,如图4所示.图4a中CO分子吸附在O原子上,C原子与3个O原子相连接,C—O键长分别为0.1377,0.1262,0.1280 nm,吸附能为-2.10 eV;并且此构型中,2个O—Fe键被破坏,其中1个O—Fe键被拉长为0.1977 nm(原始键长0.1803 nm),这对后续脱附是有利的.图4b中CO分子吸附在O原子上,生成1个 CO_2 分子前驱体,这对后续生成自由 CO_2 分子至关重要;此时C—O键长分别为0.1181,

0.117 4 nm, O—C—O 键角为 175.249°, 与自由 CO₂ 分子的键长 0.117 7 nm 和键角 180° 较为接近, 吸附能为 -0.92 eV. 图 4c 中 CO 分子吸附在 Fe 原子上, 但此时存在一定的倾斜角度, C—O 键长变为 0.114 1 nm, CO 分子无明显活化; 新生成的 C—Fe 键长为 0.216 7 nm, Fe—C—O 键角为 165.634°, 吸附能为 -0.61 eV; 后续若要发生还原反应, CO 分子需迁移到 O 原子上. 图 4d 中 CO 分子垂直吸附在 Fe 原子上, C—O 键长变为 0.114 0 nm, CO 分子也无明显活化; 新生成的 C—Fe 键长为 0.216 7 nm, Fe—C—O 键角为 179.933°, 吸附能为

-0.61 eV; 与 C 构型相似, 后续若要发生还原反应, CO 分子也需迁移到 O 原子上. 对比 4 种稳定的吸附构型可以看出, CO 分子在 O 原子和 Fe 原子上均可以稳定吸附, 但吸附在 O 原子上, 热力学更有优势. 与 H₂ 分子吸附相比, CO 分子的吸附能更负, 在热力学上更有优势. 鲁峰^[30]通过分子动力学模拟及实验测定也得到了相似的结果. 在使用富氢或者纯氢气气氛生产时, 应适当提高氢基竖炉的操作压力以提高 H₂ 的吸附能力 (HYL 工艺炉顶压力明显高于 MIDREX 工艺).

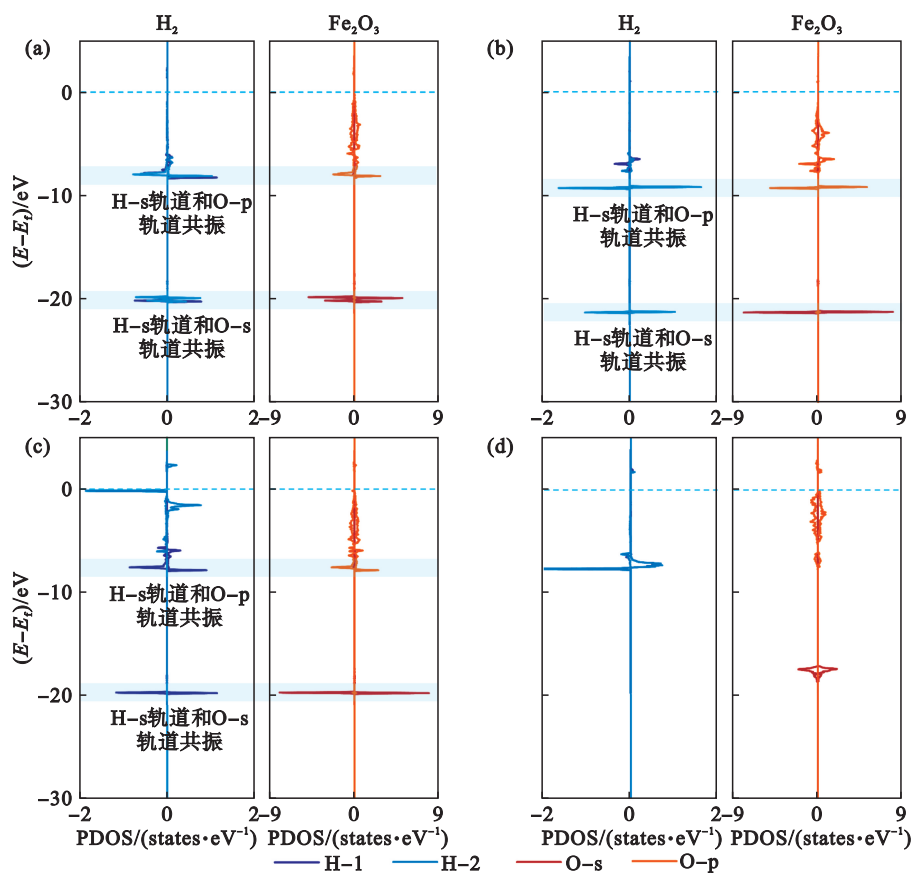


图3 H₂分子在 α -Fe₂O₃(0001)表面吸附的分波态密度

Fig. 3 Partial density of states of H₂ molecules adsorbed on the α -Fe₂O₃(0001) surface

(a)—A构型; (b)—B构型; (c)—C构型; (d)—D构型.

为了进一步研究 CO 分子在 α -Fe₂O₃(0001) 表面的成键机理, 不同构型的 PDOS 见图 5. A 构型中, CO 分子轨道与 O 原子的 s 轨道在 -23.1 eV 和 -20.4 eV 处有着非常好的共振, CO 的分子轨道与 O 原子的 p 轨道在 -10 eV 至 -6 eV 范围内也有着非常好的共振, 说明 CO 分子与 O 原子之间存在非常强烈的成键作用. B 构型中, CO 分子轨道与 O 原子的 s 轨道在 -24.6 eV 和 -23.6 eV 处有着非常好的共振, 此处 2 个峰为 CO₂ 分子的特征峰, 说明生成了 1 个 CO₂ 分子前驱体, 该结果与上述吸附

构型相对应^[26]; CO 的分子轨道与 O 原子的 p 轨道在 -9.4, -8.1, -4.6 eV 处也有着非常好的共振, CO 分子与 O 原子之间存在非常强烈的成键作用. A 和 B 构型的 PDOS 表明, CO 分子与 O 原子发生了较强的键合作用, 并产生了一定的反应, 朝着 CO₂ 分子转变, 有利于后续生成自由 CO₂ 分子. C 和 D 构型中, 由于 CO 分子均吸附在 Fe 原子上, 因此 CO 的分子轨道和 O 原子的轨道并无明显的共振, 后续若要发生还原反应, CO 分子需从 Fe 原子上迁移到 O 原子上.

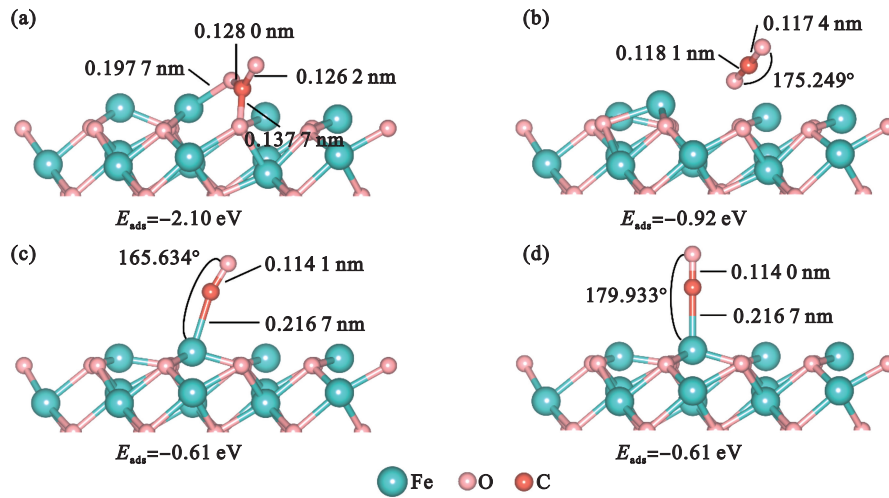


图 4 优化后 CO 分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面稳定吸附的吸附能、键长和键角

Fig. 4 Adsorption energies, bond lengths and bond angles of stable adsorption of CO molecules on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ surface after optimization

(a)—A 构型; (b)—B 构型; (c)—C 构型; (d)—D 构型.

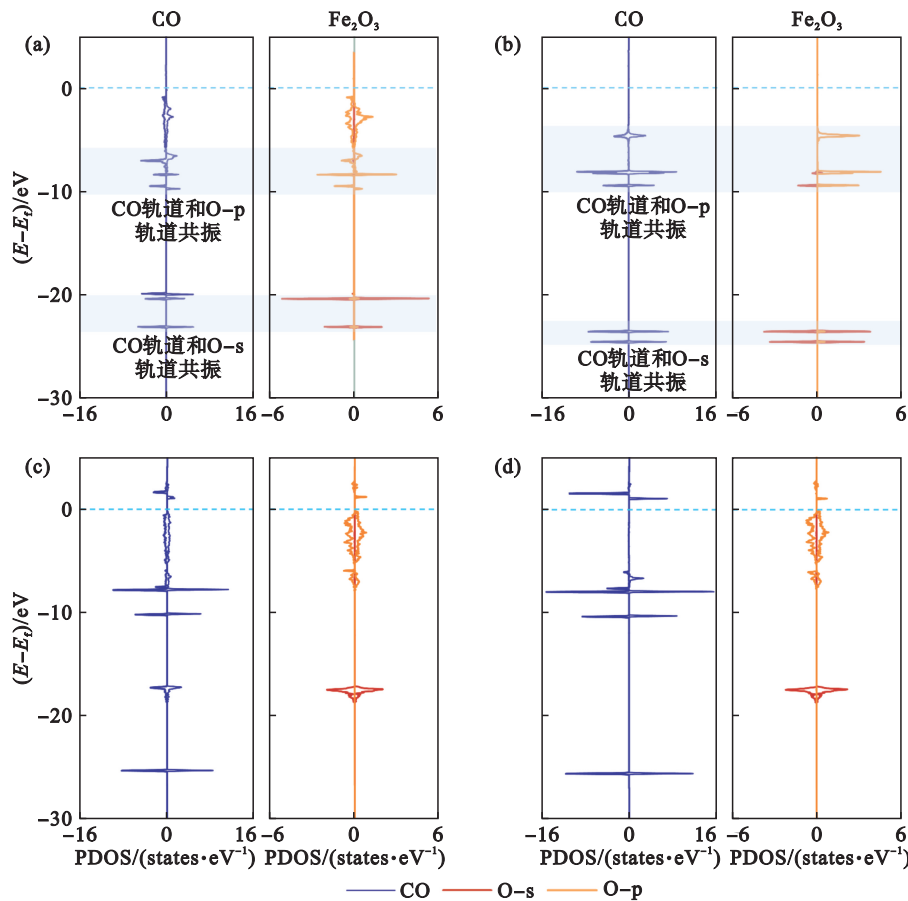


图 5 CO 分子在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面吸附的分波态密度

Fig. 5 Partial density of states of CO molecules adsorbed on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ surface

(a)—A 构型; (b)—B 构型; (c)—C 构型; (d)—D 构型.

2.3 H₂ 和 CO 与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面反应的路径

1 个化学反应要经历吸附、反应、脱附等阶段,各个阶段的最高能垒决定了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 被还原的速率.图 6a 为 H₂ 分子与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面反

应的路径及能量变化.当 H₂ 分子和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$ 表面反应时,首先从初始的自由分子状态经过物理吸附形成 D 构型,然后经历 TS1(过渡态)解离成 2 个 H 原子分别吸附到邻近的 Fe 原子和 O 原子上,此过程称为解离吸附,需要跨越 0.50 eV 的

能垒.解离吸附完成后,有2条反应路径.第1条反应路径为:吸附在Fe原子上的H原子迁移到邻近的已经吸附H原子的O原子上并与之反应,经历TS3后,生成1个H₂O分子前驱体吸附在表面上,即为B构型,需跨越1.23 eV的能垒.另1条反应路径为:吸附在Fe原子上的H原子首先迁移到未吸附H原子的O原子上,经历TS2,跨越1.18 eV的能垒,形成2个羟基,即为A构型;然后H原子迁移到另1个已吸附H原子的O原子上,2个H原子与同1个O原子反应生成H₂O分子前驱体,即为B构型,经历TS4,跨越0.64 eV的能垒.最终H₂O分子前驱体从表面上脱附生成自由H₂O分子,α-Fe₂O₃(0001)表面失去1个O原子,被部分还原,与初态相比,终态要吸收0.76 eV能量,为强吸热反应.总体来说,当多个H₂分子与α-Fe₂O₃(0001)表面反应时,最小能垒的反应路径为:H₂分子首先解离吸附到多个Fe原子和O原子上,然后邻近的2个羟基上的1个H原子扩散到另1个羟基上,并随之反应生成H₂O分子前驱体,最终H₂O分子前驱体脱附生成自由H₂O分子,控制反

应速率的能垒为生成H₂O分子前驱体步骤的能垒为0.64 eV.

图6b为CO分子与α-Fe₂O₃(0001)表面反应的路径及能量变化.当CO分子和α-Fe₂O₃(0001)表面反应时,首先吸附在O原子上形成A构型,然后跨越1.40 eV的能垒,转变为1个CO₂分子前驱体并吸附在表面上,即为B构型,最终脱附形成自由CO₂分子,终态相较于初态要放出0.09 eV能量,为放热反应.对比来看,H₂分子和α-Fe₂O₃(0001)表面反应时,控制反应速率的能垒为0.64 eV,而CO分子反应时,控制反应速率的能垒为1.40 eV,因此H₂分子和α-Fe₂O₃(0001)表面反应在动力学上更占优,与先前的实验结果一致^[4].H₂分子和α-Fe₂O₃(0001)表面反应生成1个H₂O分子吸收0.76 eV能量,而CO分子反应生成1个CO₂分子时放出0.09 eV能量,因此CO分子和α-Fe₂O₃(0001)表面反应在热力学上更占优.氢基竖炉若要发展富氢或纯氢冶炼,提高反应温度是提高生产效率的有效途径.

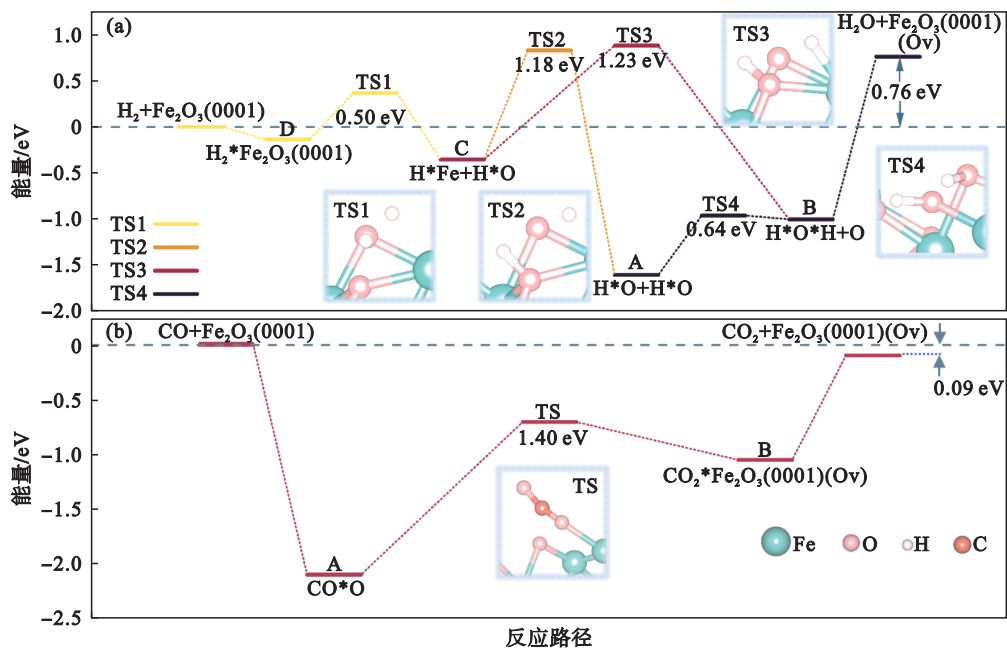


图6 H₂分子、CO分子与α-Fe₂O₃(0001)表面反应的路径和能量变化

Fig. 6 Pathways and energy changes during the reaction of the α-Fe₂O₃(0001) surface with H₂ molecules and CO molecules

(a)—H₂; (b)—CO.

2.4 H₂和CO与α-Fe₂O₃(0001)表面反应的吸附和还原相图

为了研究氢基竖炉实际生产条件下H₂和CO与Fe₂O₃的反应行为,通过计算热平衡相边界条件,得到不同温度下H₂分子和CO分子与α-Fe₂O₃(0001)

表面反应的吸附和还原相图,如图7所示.图7a为400~1 400 K温度条件下H₂分子和CO分子的吸附相图.由图可知,随着温度升高,2种气体分子吸附所需要的气体分压 p_{gas} 越来越高,说明2种气体分子均随温度升高变得不易吸附,与鲁峰^[30]

通过热重分析测定的吸附常数结果一致.同时2条曲线在900 K左右有1个交点,低于此温度时,CO分子吸附所需的气体分压较低;高于此温度时,H₂分子所需的气体分压较低.这说明高于此温度时H₂分子较容易吸附,低于此温度时CO分子较容易吸附.

图7b为400~1400 K温度条件下,H₂分子和CO分子与 α -Fe₂O₃(0001)表面反应的还原相图.由图可知,随着温度升高,生成H₂O分子和CO₂分子的气体分压范围越来越宽,说明随着反应温度的升高,反应均越来越容易进行.在整体温度范围内,同一温度下,生成CO₂分子的气体分压范围相较于生成H₂O分子的宽,从热力学的角度来

看,CO分子与 α -Fe₂O₃(0001)表面的反应更易进行.随着温度升高,生成H₂O分子和CO₂分子的气体分压范围的差距越来越小,说明升高温度在一定意义上弥补了H₂分子与 α -Fe₂O₃(0001)表面反应时的热力学劣势,与上述H₂分子和 α -Fe₂O₃(0001)表面反应吸收能量、CO分子反应放出能量的结果相符合.因此,升高温度虽然不利于气体分子的吸附,但是有利于还原反应的进行,且升高温度在热力学上会弥补H₂分子吸附及反应的劣势.总体来说,当使用富氢或纯氢冶炼时,应适当提高氢基竖炉还原温度以加快还原速率,但同时应保证适当的吸附效率.

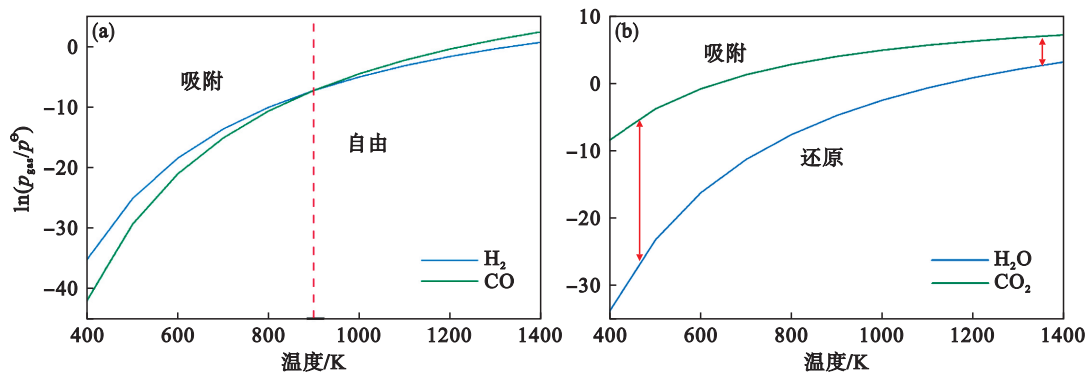


图7 α -Fe₂O₃(0001)表面上H₂和CO分子的吸附相图和还原相图

Fig. 7 Adsorption phase diagrams and reduction phase diagrams of H₂ and CO molecules on the α -Fe₂O₃(0001) surface

(a)—吸附相图; (b)—还原相图.

3 结 论

1) H₂分子最稳定吸附构型的吸附能为-1.65 eV, CO分子为-2.10 eV, H₂分子的吸附不占优势;当提高还原气中H₂的比例时,应适当提高氢基竖炉的操作压力.

2) H₂分子反应时,控制反应速率的能垒为0.64 eV,反应完成后要吸收0.76 eV能量;而CO分子反应时,控制反应速率的能垒为1.40 eV,反应完成后要放出0.09 eV能量,H₂分子与Fe₂O₃反应在动力学上占有优势,而CO分子反应在热力学上占有优势;氢基竖炉若要发展富氢或纯氢冶炼,提高反应温度是提高生产效率的有效途径.

3) 升高温度虽然不利于气体分子的吸附,但是有利于还原反应的进行,且升高温度会在热力学上弥补H₂分子吸附及反应的劣势;氢基竖炉实际生产过程中可以适当提高反应温度以提高H₂

的反应速率,但同时应保证吸附效率.

参考文献:

- [1] 上官方钦, 段志伟, 崔志峰, 等. 新形势下中国钢铁行业碳达峰碳中和若干问题探讨[J]. 钢铁, 2024, 59(9): 22-31.
(Shangguan Fang-qin, Duan Zhi-wei, Cui Zhi-feng, et al. Discussion on several issues of carbon peak and carbon neutrality in China's steel industry under new situation[J]. *Iron & Steel*, 2024, 59(9): 22-31.)
- [2] 朱彤, 李建. 铁矿石氢还原行为研究[J]. 钢铁, 2024, 59(9): 84-90.
(Zhu Tong, Li Jian. Study on hydrogen reduction behavior of iron ore[J]. *Iron & Steel*, 2024, 59(9): 84-90.)
- [3] Prusti P, Rath S S, Dash N, et al. Pelletization of hematite and synthesized magnetite concentrate from a banded hematite quartzite ore: a comparison study [J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(10): 3735-3745.
- [4] 刘西财, 石恩泽, 赵子川, 等. 氢基竖炉条件下制备不同金属化率球团研究[J]. 烧结球团, 2022, 47(1): 58-64, 126.
(Liu Xi-cai, Shi En-ze, Zhao Zi-chuan, et al. Research on preparation of pellets with different metallization rates under hydrogen-based shaft furnace condition [J]. *Sintering and Pelletizing*, 2022, 47(1): 58-64, 126.)

- [5] Zhao Z C, Tang J, Chu M S, et al. Direct reduction swelling behavior of pellets in hydrogen-based shaft furnaces under typical atmospheres [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(10): 1891–1900.
- [6] Feng J G, Tang J, Chu M S, et al. Sticking behavior of pellets during direct reduction based on hydrogen metallurgy: an optimization approach using response surface methodology [J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2023, 9(3): 1139–1154.
- [7] Liu Z J, Lu S F, Wang Y Z, et al. Study on optimization of reduction temperature of hydrogen-based shaft furnace: numerical simulation and multi-criteria evaluation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(42): 16132–16142.
- [8] Petrushenko I K, Petrushenko K B. Physical adsorption of hydrogen molecules on single-walled carbon nanotubes and carbon-boron-nitrogen heteronanotubes: a comparative DFT study[J]. *Vacuum*, 2019, 167: 280–286.
- [9] Yu C Y, Li D H, Wang D Y, et al. Three-dimensional triptycene-functionalized covalent organic frameworks with hea net for hydrogen adsorption [J]. *Angewandte Chemie (International Edition)*, 2022, 61(13): e202117101.
- [10] Meng Y, Liu X Y, Bai M M, et al. Adsorption or deoxidation of H₂ interacted with Fe₃O₄ surface under different H coverage: a DFT study[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 502: 144097.
- [11] Huang L, Tang M C, Fan M H, et al. Density functional theory study on the reaction between hematite and methane during chemical looping process[J]. *Applied Energy*, 2015, 159: 132–144.
- [12] Liu A M, Yang Y N, Kong D Z, et al. DFT study of the defective carbon materials with vacancy and heteroatom as catalyst for NRR[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147851.
- [13] Chen B X, Wang D, Duan X Z, et al. Charge-tuned CO activation over a χ -Fe₃C₂ Fischer–Tropsch catalyst[J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(4): 2709–2714.
- [14] Daga Y, Kizilkaya A C. Mechanistic insights into the effect of sulfur on the selectivity of cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis: a DFT study [J]. *Catalysts*, 2022, 12(4): 425.
- [15] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [16] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15–50.
- [17] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [19] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: an LSDA+*U* study[J]. *Physical Review B*, 1998, 57(3): 1505–1509.
- [20] Ueda D K, Ohyama D J, Sawabe D K, et al. Structure-activity relationship of iron oxides for NO reduction in the presence of C₃H₆, CO, and O₂ [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2019, 25(61): 13964–13971.
- [21] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT–D) for the 94 elements H–Pu [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [22] Methfessel M, Paxton A T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals[J]. *Physical Review B*, 1989, 40(6): 3616–3621.
- [23] Henkelman G, Jónsson H. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(15): 7010–7022.
- [24] Lin C F, Qin W, Dong C Q. H₂S adsorption and decomposition on the gradually reduced α -Fe₂O₃ (001) surface: a DFT study [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 720–731.
- [25] Finger L W, Hazen R M. Crystal structure and isothermal compression of Fe₂O₃, Cr₂O₃, and V₂O₃ to 50 kbars [J]. *Journal of Applied Physics*, 1980, 51(10): 5362–5367.
- [26] 王子明. 焦炭和铁氧化物在高炉内气固反应机理[D]. 北京: 北京科技大学, 2021. (Wang Zi-ming. Gas-solid reaction mechanism of coke and iron oxide in blast furnace [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021.)
- [27] Souvi S M O, Badawi M, Paul J F, et al. A DFT study of the hematite surface state in the presence of H₂, H₂O and O₂ [J]. *Surface Science*, 2013, 610: 7–15.
- [28] Huber K P, Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. constants of diatomic molecules[M]. [S. l.]: Van Nostrand Reinhold Co., 1979.
- [29] Xue P Y, Fu Z M, Chu X L, et al. Density functional theory study on the interaction of CO with the Fe₃O₄ (001) surface[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 752–759.
- [30] 鲁峰. 流态化直接还原炼铁过程中颗粒黏结与调控的跨尺度关系的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019. (Lu Feng. Multiscale study on the particle agglomeration and control of fluidized bed in the direct reduction process [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.)