

Анализ физико-химических процессов в редокс-циклах получения водорода при взаимодействии вольфрама и его оксидов с углеродсодержащими окислительными и восстановительными средами

В. С. Зенков, В. В. Пасичный

Получены данные, позволяющие провести термодинамический анализ протекающих восстановительных или окислительных процессов в системе $W-CO-CO_2-C$ и на их основе прогнозировать возможные пути взаимодействия составляющих этой системы. Показаны температурные режимы, в которых эти процессы становятся реальными. При использовании полученных термодинамических данных возможен выбор реакционной среды и анализ её состава в зависимости от конечного продукта — W или WC . Показана актуальность циклического проведения процессов в стадиях восстановления—карбидизации вольфрама.

Ключевые слова: термодинамический анализ, вольфрам, оксиды, окислительно-восстановительная реакция.

Как известно, в производстве водорода используются следующие методы: получение водорода из водяного газа конверсией CO ; конверсией природного или коксового газа; электролизом воды; термическим разложением углеводородов (в ограниченных объемах) при температуре выше $1000\text{ }^{\circ}C$, а также железопаровым способом. Разложение воды раскаленным железом впервые замечено Лавуазье (1783 г.). В промышленных масштабах железопаровой метод получения водорода широко применялся уже в XIX веке и долгое время использовался во многих отраслях производства. В стадиях восстановления оксидов железа для подготовки системы к проведению повторной реакции водородообразования обычно применялся генераторный газ. В XX веке этот метод также часто использовался до момента газификации основных отраслей промышленности. В небольших масштабах для различных целей данный метод получения водорода применяют и сейчас в научно-производственных подразделениях.

В последнее время вновь проявляется интерес к получению водорода металлопаровыми методами для использования его во многих отраслях промышленности, а также как к способу аккумуляции энергии в виде восстановленного металла. При этом важен выбор реакционно-активных материалов, который зависит от оптимальности термодинамических параметров протекающих физико-химических превращений по отношению к технологическим возможностям участков производства водорода.

В связи с этим актуальным становится поиск различных материалов для использования их в циклах получения водорода. Применяемые металлы или композиты должны быть удобны в эксплуатации и обладать достаточной реакционной способностью. В работах [1, 2] проведены исследования по применению отходов металлургических заводов,

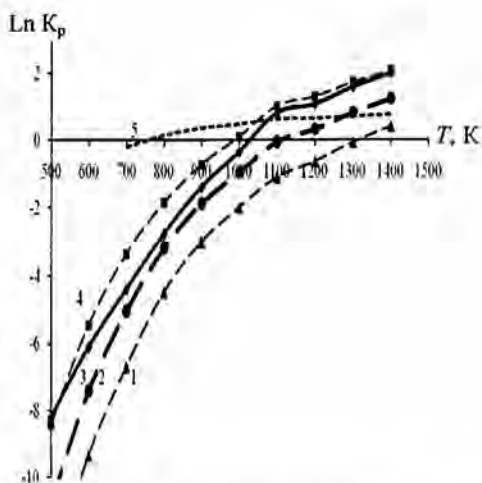
представляющих композит, содержащий определенный процент железа. Следует отметить, что состав применяемых композитов должен соответствовать оптимальным концентрационным параметрам активных элементов, пределы которых позволяют эффективно использовать применяемый комплекс в циклах получения водорода.

Одной из важнейших задач исследований является определение основных физико-химических параметров протекающих процессов. К ним относятся термодинамические параметры реакций окисления и восстановления применяемого композита, которые являются исходными в изучении кинетики и оптимизации технологического режима процесса получения водорода. Следует отметить, что от выбора реагентов в восстановительном или окислительном процессе, в котором протекают как химические, так и структурные преобразования применяемого материала, зависит реакционная активность, свойства формируемой поверхности, вероятность появления примесных составляющих образующихся веществ в результате протекания побочных химических реакций.

На профильных предприятиях в значительных количествах находятся вольфрамсодержащие отходы, представляющие интерес для использования их в циклах получения водорода в системах газ—твердое тело. Важное значение в стадиях переработки вольфрамовых композитов имеет выбор восстановительной, окислительной среды, её активности и состава. Обзор многочисленных работ по изучению равновесных состояний процессов преобразования WO_3 содержится в монографиях и трудах ряда авторов, занимавшихся данной проблемой [3—5]. В этих публикациях довольно подробно рассматривались термодинамические и кинетические аспекты преобразования вольфрамсодержащего сырья до металлического вольфрама. Детально описаны стадии преобразования WO_3 через ряд промежуточных оксидов — $WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$ в водородной среде. Однако в рамках исследования циклических процессов получения водорода с использованием вольфрамсодержащих композитов представлялось интересным получить дополнительную информацию о термодинамической вероятности протекания некоторых локальных стадий.

Расчеты констант равновесия (K_p) реакций проводили, применяя метод приведенных потенциалов с использованием таблиц термодинамических величин [6—10], а также с помощью термодинамической программы HSC-5.1. Термодинамические показатели стандартных теплот образования веществ в разных источниках имеют некоторое отличие. Особенно существенные отличия фиксируются для WO_2 . Его стандартная теплота образования ΔH_{298}° колеблется от $-570,7$ [4] до $-590,13$ кДж/ моль [9]. Расчетные значения констант равновесия реакции превращения диоксида имеют разброс в зависимости от выбранной ΔH_{298}° . На рис. 1 приведены зависимости константы равновесия от температуры реакций восстановления WO_3 и WO_2 в среде водорода. В связи со значительным отличием теплот образования диоксида логично брать их среднее значение, что сгладит влияние случайных величин, вероятных при их определении. Для наглядности представляем полученные графические данные зависимости константы равновесия реакций от температуры с участием диоксида вольфрама при минимальном, максимальном и усредненном значениях его теплоты образования (рис. 1, кр. 1, 4, 2 соответственно).

Рис. 1. Восстановительные процессы. Взаимодействие оксидов вольфрама с водородом: 1 — $WO_2 + 2H_2 \leftrightarrow W + 2H_2O$ (максимальное значение $\Delta H_{298(WO_2)}^\circ = -590,13$ кДж/моль); 2 — $WO_2 + 2H_2 \leftrightarrow W + 2H_2O$ (среднее значение $\Delta H_{298(WO_2)}^\circ = -580,415$ кДж/моль); 3 — $WO_3 + 3H_2 \leftrightarrow W + 3H_2O$; 4 — $WO_2 + 2H_2 \leftrightarrow W + 2H_2$ (минимальное значение $\Delta H_{298(WO_2)}^\circ = -570,7$ кДж/моль); 5 — $WO_3 + H_2 \leftrightarrow WO_2 + H_2O$ (ΔH_{298}° реакции — 18,496 кДж/моль при среднем значении $\Delta H_{298(WO_2)}^\circ$).



Показатели констант равновесия для реакций восстановления WO_3 в водороде достаточно точно совпадают с данными исследований [6—10] ($\ln K_p > 0$ при $T > 1050$ К). Переход $WO_3 \rightarrow WO_2$ в среде водорода эндотермичен (рис. 1, кр. 5). Логарифм константы равновесия переходит в положительную область при среднем значении $\Delta H_{298(WO_2)}^\circ$ в интервале температур, превышающих 780 К. Как видно на графике, энергетически предпочтительнее восстановление триоксида вольфрама через стадию образования его диоксида в интервале температур 780—1080 К.

Важнейшей производственной задачей является утилизация вольфрама из различных смесей веществ, композитов. Одним из методов утилизации может быть переход $W \rightarrow WO_3$ с последующей возгонкой триоксида и конденсацией его в холодной реакционной зоне.

Окисление можно проводить на воздухе, парами воды или диоксида углерода. Выбор оксиданта зависит от целей преобразования и получения конечного соединения в виде вольфрама или карбида вольфрама. Обзор многочисленных работ по изучению кинетики окисления компактного вольфрама кислородом содержится в монографиях [11—13]. Окисление компактного вольфрама в воздушной среде при температурах до 500 °С протекает с относительно малой скоростью. Металл покрывается тонкой защитной пленкой низшего оксида WO_2 . В интервале 350—500 °С окисление подчиняется параболическому закону. Энергия активации такого окисления составляет 182,25—190,61 кДж/моль. В интервале 500—1000 °С скорость окисления быстро растет с повышением температуры. В данном интервале температур соблюдается паралинейный механизм окисления. Необходимо отметить, что, как показано в работе И. Н. Францевича с сотрудниками [13], реакционная способность деформированного вольфрама выше скорости рекристаллизованного вольфрама.

При температурах выше 1000 °С существенное влияние на ход окисления компактного вольфрама оказывают кинетические параметры испарения триоксида вольфрама, которые зависят от парциального давления паров оксида, являющегося также функцией от температуры. На рис. 2 приведены зависимости парциальных давлений паров оксидов вольфрама от температуры. Видно, что возгонка оксидов вольфрама наблюдается выше 1300 К. При $T \geq 1300$ К происходит сублимация оксида

$P \cdot 10^{-2}$, МПа

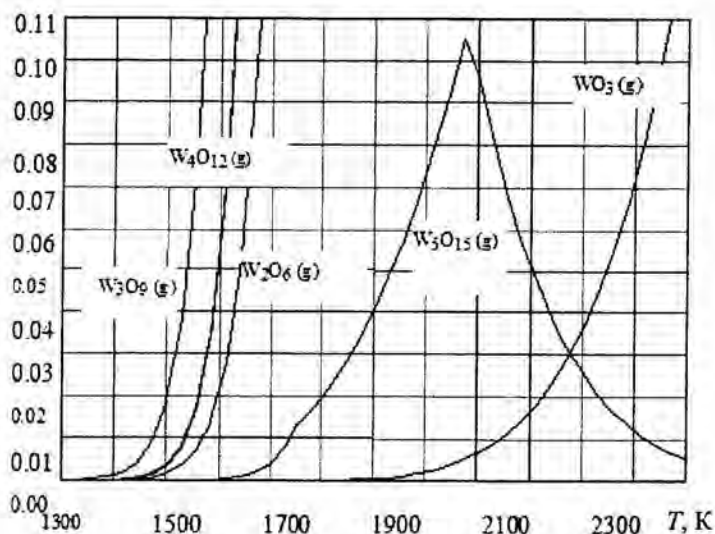


Рис. 2. Зависимость парциального давления паров оксидов вольфрама от температуры.

вольфрама в ассоциированном виде — W_3O_9 , W_4O_{12} , W_2O_6 , W_5O_{15} . Оксид вольфрама в виде WO_3 начинает сублимироваться при температуре близкой к 1900 К.

Парами воды вольфрам может окисляться при довольно низких температурах. Это подтверждается термодинамическими данными, приведенными на рис. 3 (кр. 3, 4). Интенсивное окисление компактного вольфрама, как отмечено в работе [3], начинается выше 900 К. Окисление протекает с образованием промежуточных оксидов W_xO_y , WO_2 , WO_3 , которые при температурах выше 1000 К могут испаряться, образуя соединения $W_xO_y \cdot nH_2O$, $WO_2 \cdot nH_2O$, $WO_3 \cdot nH_2O$ [3].

При этом наряду с возможностью отвода сублимированных оксидов вольфрама в зону конденсации с дальнейшим использованием их для получения чистого вольфрама появляется также возможность аккумуляции образующегося водорода. В связи с этим данный процесс представляет интерес для водородной энергетики, как источник получения экологически чистого энергетического сырья. При применении воды необходимо большее количество тепла для проведения процесса окисления в сравнении с другими окислителями. Это обусловлено большой теплоёмкостью воды, но при этом образуется чистый оксид без примесей углерода, которые возможны при применении в качестве оксиданта CO_2 .

Следует отметить, что в исследованиях в меньшей степени уделялось внимание восстановительным и окислительным процессам в среде CO и CO_2 особенно при температурах ниже 1000 К. Однако эти данные представляют интерес при разработке и использовании процесса циклического получения водорода с замкнутой технологической схемой применения газов, без их выбросов и загрязнения окружающей среды. Дополнительный анализ с термодинамической точки зрения протекающих процессов в системе $W-CO-CO_2-H_2O-H_2$ позволит получить

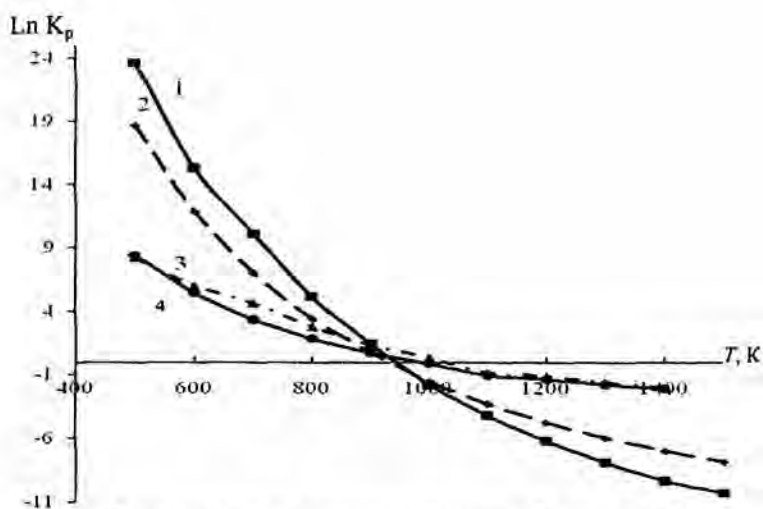
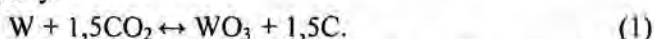


Рис. 3. Окислительные процессы. Взаимодействие вольфрама с диоксидом углерода и водой: 1 — $W + 1,5CO_2 \leftrightarrow WO_3 + 1,5C$; 2 — $W + CO_2 \leftrightarrow WO_2 + C$; 3 — $W + 3H_2O \leftrightarrow WO_3 + 3H_2$; 4 — $W + 2H_2O \leftrightarrow WO_2 + 2H_2$.

информацию для исследования кинетики, включающей представления о механизме и стадиях формирования продуктов реакций. Эта информация, как показано в работах [14, 15], представляет интерес при проведении синтеза твердосплавных материалов WC, WC—Co. Системы с углеродсодержащими газами желательно использовать в синтезах, допускающих образование карбидных соединений.

Как видно на рис. 3 (кр. 1, 2), окисление вольфрама в среде CO_2 энергетически более выгодно. Высокая степень превращения $W \rightarrow WO_3$ реальна до температуры близкой к 950 К. При более высокой температуре значение логарифма K_p становится меньше нуля — сдвиг реакции окисления в левую сторону.



Окисление вольфрама в среде CO_2 до WO_2 (рис. 3, кр. 2) с достаточно высокой степенью превращения термодинамически вероятно в интервале температур ниже 1000 К:



Рассматриваемые виды реакции могут протекать с образованием аморфного углерода, который способен играть активную роль в восстановительных процессах образующихся оксидов, а также при синтезе карбида вольфрама из восстановленного оксида. Карбид вольфрама при повышенных температурах окисляется парами воды с образованием оксидов металлов и водорода, который может использоваться при необходимости после очистки от углеродсодержащих газов в производственных процессах. Реакции окисления карбида вольфрама парами воды, в отличие от окисления металлического вольфрама, эндотермичны.

На рис. 4 приведены зависимости $\ln K_p$ от температуры реакции взаимодействия карбида вольфрама с парами воды. Видно (кр. 4), что энергетически более выгодным является протекание реакции окисления карбида вольфрама до WO_2 с последующим переходом его в WO_3 .

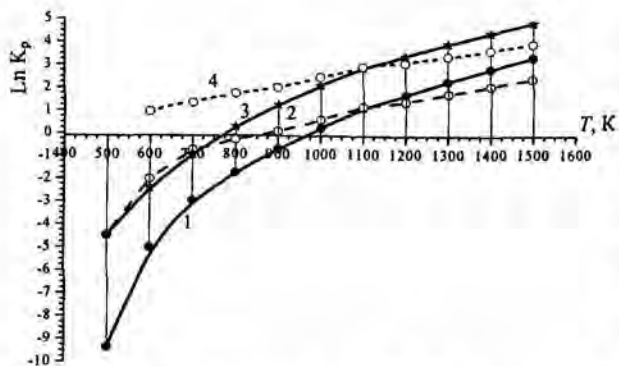


Рис. 4. Окислительные процессы. Взаимодействие карбида вольфрама с парами воды: 1 — $WC + 4H_2O \leftrightarrow WO_3 + 4H_2 + CO$; 2 — $WC + 5H_2O \leftrightarrow WO_3 + 5H_2 + CO_2$; 3 — $WC + 3H_2O \leftrightarrow WO_2 + 3H_2 + CO$; 4 — $WC + 4H_2O \leftrightarrow WO_2 + 4H_2 + CO_2$.

В интервале температур до 1100 К в газовой фазе, кроме водорода, более вероятно содержание диоксида углерода. При температурах выше 1100 К становятся возможными реакции окисления карбида вольфрама с образованием монооксида углерода. Это объясняется тем, что при избытке водорода в реакционной среде увеличивается вероятность взаимодействия его с диоксидом углерода. Реакция конверсии СО водяным паром при повышенных температурах сдвинута в левую сторону. Этот прогноз подтверждается данными (рис. 5, а), полученными с использованием термодинамической программы HSC-5.11.

На рис. 5, а представлена температурная зависимость равновесного состояния окисления карбида вольфрама парами воды до WO_3 . Окисление карбида вольфрама парами воды возможно уже при комнатной температуре. Скорость взаимодействия определяется кинетикой реакции в реальных условиях. Процесс может протекать с образованием углерода, диоксида вольфрама и последующим образованием WO_3 . Образующийся углерод взаимодействует с парами воды с образованием водорода и диоксида углерода. При $T > 1100$ К наблюдается увеличение концентрации воды и СО с падением концентрации H_2 и CO_2 .

На рис. 5, б приведена температурная зависимость равновесного состояния окисления карбида вольфрама парами воды до диоксида вольфрама. Видно, что в самых начальных стадиях возможен переход $WC \rightarrow WO_2$ с образованием водорода и углерода. Образующийся актив-

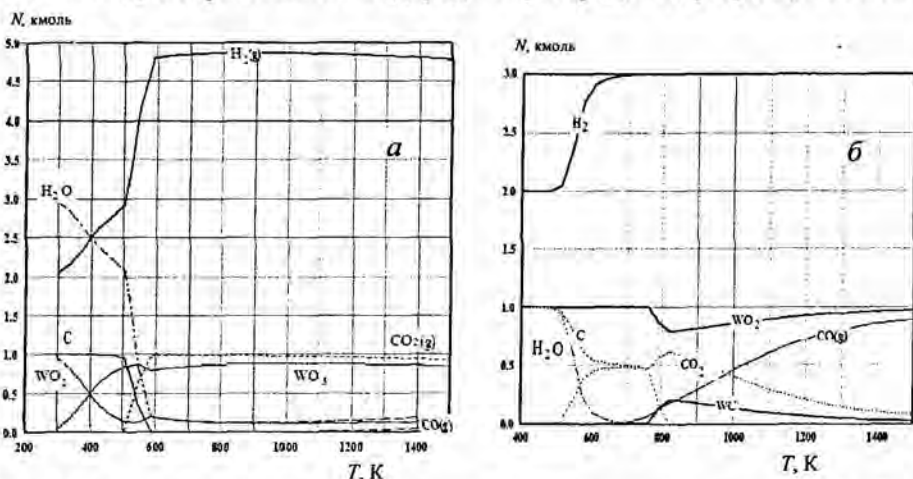
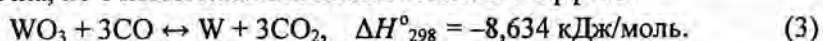


Рис. 5. Температурные зависимости равновесного состояния системы W—C—O—H реакций $WC + 5H_2O \leftrightarrow WO_3 + 5H_2 + CO_2$ (а) и $WC + 3H_2O \leftrightarrow WO_2 + 3H_2 + CO$ (б).

ный углерод может взаимодействовать с парами воды с образованием CO_2 и водорода при 500 К. Оксид углерода начинает образовываться при температуре выше 700 К. С учетом данных рисунка можно заключить, что при $T > 780$ К существует вероятность вторичного образования карбида вольфрама вследствие взаимодействия оксида с активным углеродом. При температуре близкой к 1000 К газовая фаза состоит из водорода и практически равнозначных концентраций CO и CO_2 .

Восстановление оксидов вольфрама в углеродсодержащей среде является более многовариантным. Применение монооксида углерода актуально, поскольку он относительно дешёвый газ по сравнению с водородом. В процессах можно использовать генераторный газ, получаемый при переработке сырья с любой концентрацией углеродной составляющей. Следует отметить, что в зависимости от основных термодинамических параметров реакционной системы W—C—O существует вероятность одновременного протекания параллельных и последовательных восстановительных и окислительных реакций с участием как оксидов углерода, так и элементарного углерода. В связи с этим представляет интерес анализ вероятности процессов преобразования оксидов вольфрама.

На рис. 6 (кр. 3—5) значения $\text{Ln } K_p$ реакций восстановления WO_3 и WO_2 в среде CO положительны в пределах 500—1300 К. Суммарная реакция восстановления триоксида вольфрама (3) (рис. 6, кр. 4), в отличие от эндотермических восстановительных процессов в водороде, экзотермична, но с невысоким значением теплового эффекта.

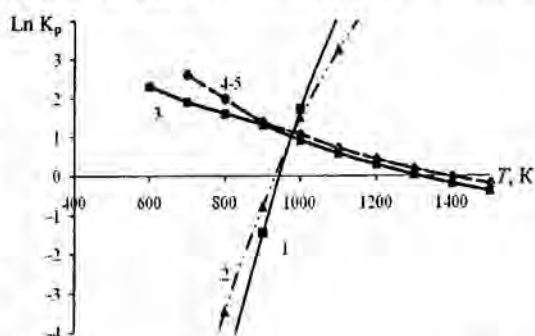


При $T > 1300$ К равновесие реакции (3) сдвигается в левую сторону — сторону окисления восстановленного вольфрама. Как видно на рис. 6, величины констант равновесия невелики. Исходя из этого, следует ожидать небольших равновесных значений степеней превращения оксидов вольфрама в среде монооксида углерода.

На рис. 6, 7 видно, что в интервале температур ниже 900 К восстановление WO_3 наиболее вероятно монооксидом углерода. С повышением температуры наблюдается снижение равновесной концентрации восстановленного вольфрама (рис. 7, а) и увеличение равновесной концентрации его оксидной фазы за счет проявления реакционной активности окисляющей составляющей — CO_2 .

Суммарному процессу восстановления WO_3 в среде монооксида углерода сопутствует параллельная реакция (2) образования углерода в результате конверсии оксида углерода. Следует отметить, что активность

Рис. 6. Восстановительные процессы. Взаимодействие оксидов вольфрама с углеродом и оксидом углерода: 1 — $\text{WO}_3 + 1,5\text{C} \leftrightarrow \text{W} + 1,5\text{CO}_2$; 2 — $\text{WO}_2 + \text{C} \leftrightarrow \text{W} + \text{CO}_2$; 3 — $\text{WO}_2 + 2\text{CO} \leftrightarrow \text{W} + 2\text{CO}_2$; 4 — $\text{WO}_3 + 3\text{CO} \leftrightarrow \text{W} + 3\text{CO}_2$; 5 — $\text{WO}_3 + \text{CO} \leftrightarrow \text{WO}_2 + \text{CO}_2$.



углерода при низких температурах невысока. Проявление реакционной активности углерода, исходя из графиков (рис. 7), вероятно при температуре выше 700 К.

Восстановление триоксида вольфрама углеродом термодинамически более вероятно при $T > 800$ К. Ожидаемая степень превращения триоксида суммарной реакции (3) в условиях равновесия при 1000 К близка к 0,5. Оптимальный температурный режим — 800—1100 К. Изучение особенностей данной системы находится в области кинетических исследований.

В отличие от реакции восстановления триоксида вольфрама до WO_2 в среде водорода (см. рис. 1, кр. 5), где возможно достижение незначительной степени превращения α при температуре 700 К ($\ln K_p = -0,218$), в среде CO при этой же температуре α может достигать значения 0,426. Логарифм K_p данного превращения положителен в интервале температур 500—1300 К (рис. 6, кр. 5). При анализе данного преобразования возникает вопрос, какие сопутствующие процессы возможны в среде монооксида углерода при переходе $WO_3 \leftrightarrow WO_2$.

В какой-то степени проясняет ситуацию диаграмма, полученная при использовании термодинамической программы HSC 5.11 и приведенная на рис. 8, а—в.

В интервале температур 500—860 К восстановление наиболее вероятно монооксидом углерода. Равновесная концентрация WO_2 возрастает до 860 К. С повышением температуры наблюдается уменьшение равновесного содержания диоксида вольфрама в связи с началом окисления $WO_2 \rightarrow WO_3$ диоксидом углерода. В преобразовании возможно присутствие углерода, образующегося при конверсии двух молекул монооксида углерода. Однако проявления активного участия углерода твердой фазы, полученного в результате конверсии монооксида углерода, в приведенных температурных интервалах восстановления триоксида вольфрама не ожидается.

На рис. 8, б, в приведены данные равновесного состояния системы, в которой происходит восстановление диоксида вольфрама до металлического вольфрама. В интервале температур до 860 К (рис. 8, б) в процессе восстановления термодинамически более активно должен проявлять себя монооксид углерода. Допустимая равновесная степень восстановления диоксида вольфрама в среде CO близка к 0,4. С повышением температуры более активную роль в восстановительном процессе должен

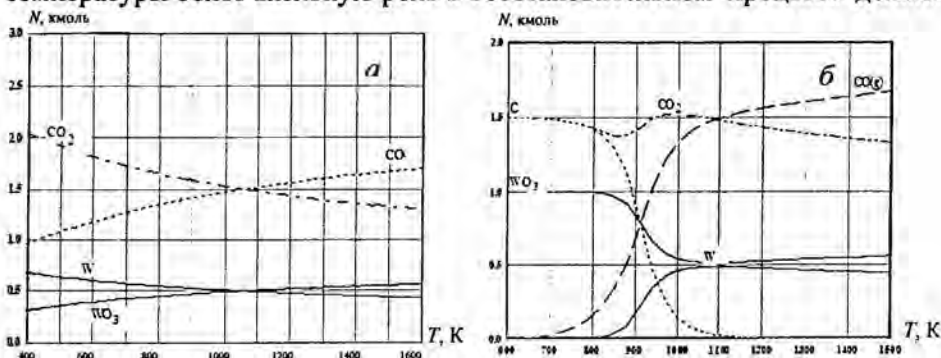


Рис. 7. Температурные зависимости равновесного состояния системы W—C—O реакций $WO_3 + 3CO \leftrightarrow W + 3CO_2$ (а) и $WO_3 + 3CO \leftrightarrow W + 3CO_2$ (б) с учетом параллельной конверсии монооксида углерода и термодинамических параметров, определяющих вероятное преобразование исходных веществ.

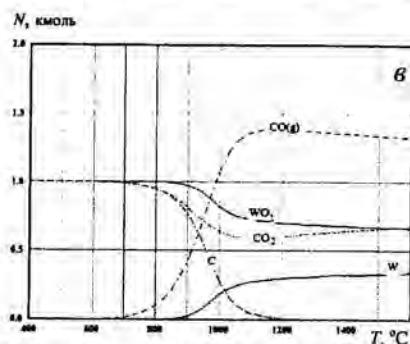
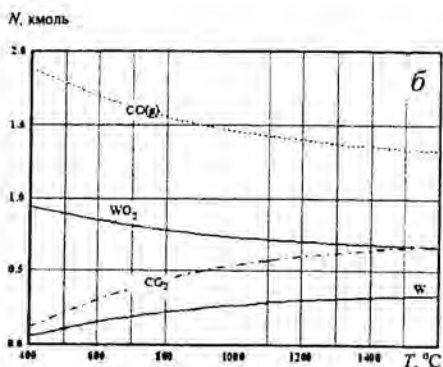
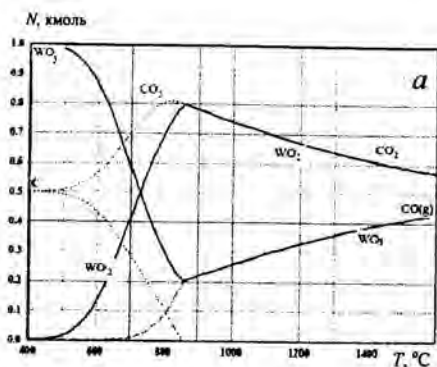


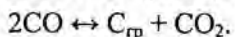
Рис. 8. Температурные зависимости равновесного состояния системы W—C—O реакций $WO_3 + CO \leftrightarrow WO_2 + CO_2$ (а), $WO_2 + 2CO \leftrightarrow W + 2CO_2$ с участием CO (б) и $WO_2 + 2CO \leftrightarrow W + 2CO_2$ с учетом образования углерода по реакции Белла—Будуара (в).

играть углерод (рис. 8, в), образующийся из газовой фазы в результате конверсии монооксида углерода. Диаграмма равновесного состояния показывает уменьшение концентрации диоксида углерода. Это обусловлено взаимодействием его с углеродом системы и образованием CO. Следует отметить, что термодинамически допустимая величина преобразования оксида на диаграммах с индивидуальным участием CO и углерода практически одинакова.

Кривые зависимости K_p от температуры реакций восстановления WO_3 до WO_2 и W (рис. 6, кр. 4, 5) практически совпадают. Наблюдаются стадии преобразования триоксида вольфрама. В среде водорода при $T < 1080$ K происходит преобразование $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow W$. В среде оксида углерода в реакции восстановления, исходя из термодинамических показателей, допустимо также формирование фазы металлического вольфрама. Однако, по всей вероятности, с кинетической точки зрения преобразование WO_3 пойдет через фазу диоксида вольфрама с последующим привлечением в реакцию в режиме повышения температуры образующегося углерода.

На рис. 6 (кр. 1, 2) видно, что $\ln K_p$ реакций восстановления WO_3 и WO_2 углеродом переходит в положительную область при температуре выше 900 K. Твердофазный углерод становится потенциально активнее CO. Величина K_p и, соответственно, степень восстановления могут достигать высоких значений. Кривые зависимостей $\ln K_p$ от температуры взаимодействия оксидов вольфрама с CO и с углеродом пересекаются в температурном интервале 900—1000 K. При достижении приведенных координат температурного режима возможна смена механизма процесса, в котором бóльшую роль будет играть твердофазный углерод, образующийся в результате конверсии монооксида углерода различного фазового состава.

Как уже указывалось, в исследуемой системе необходимо учитывать параллельные процессы, связанные с реакцией Белла—Будуара



(4)

На рис. 9 приведена зависимость $\ln K_p$ реакции (4) от температуры, полученная с использованием термодинамической программы HSC 5.1 и метода приведенных потенциалов. Видно, что данные, полученные двумя разными программами, практически совпадают. Это подтверждает взаимозаменяемость при необходимости применяемых методик для получения локальных термодинамических параметров исследуемых процессов. Углерод, образующийся по реакции Белла—Будуара, может выделяться как в газовой фазе, так и на поверхности твердого тела. Однако более вероятна ассоциация образующихся атомов углерода на поверхности твердого тела. Как известно, данный эффект вызван энергокаталитическим влиянием твердой фазы на процесс рекомбинации активных частиц. Эволюция исходного газообразного углерода должна включать создание кластеров на реакционной поверхности с различным содержанием атомов углерода. Последние могут представлять собой наночастицы, которые являются уже представителями твердой фазы (во всяком случае отличающейся фазы). Эти мелкие частицы, по законам термодинамики, могут ассоциироваться в более крупные частицы. Разные по составу углеродные комплексы (кластеры) должны иметь различную химическую активность в реакционной системе твердое тело—углеродный комплекс. К тому же над углеродными кластерами, представляющими квазитвердую аморфную фазу, может быть повышенное парциальное давление паров углерода, которое также может влиять на механизм восстановительных процессов (стадии переноса активных взаимодействующих частиц) в реакционной зоне на границе раздела фаз гетерогенной системы.

Восстановление оксидов в среде CO сопровождается участием образующегося углерода (рис. 7, б; 8, в) в процессе, протекающем на реакционной поверхности твердой фазы. Это явление влияет на кинетику преобразования оксидов [1]. Повышение температуры выше 1000 К приводит к уменьшению вероятности образования углерода в реакционной системе (рис. 9, кр. 1, 2), поскольку параллельно протекающая реакция (4) сдвигается в сторону образования монооксида углерода. Однако, с нашей точки зрения, несмотря на термодинамически вероятное уменьшение концентрации углерода, он может играть активную роль в развитии взаимодействия с оксидами (рис. 7, б), что объясняется его высокой реакционной способностью. В ходе взаимодействия происходит уменьшение концентрации активного углерода в реакционной зоне, что способствует сдвигу реакции (4) в сторону его образования. Исходя из изложенного, углерод, получаемый из газовой фазы, способен играть

важную роль в восстановлении, карбидизации при температурах выше 1000 К. В интервале более низких температур образующийся углерод выполняет

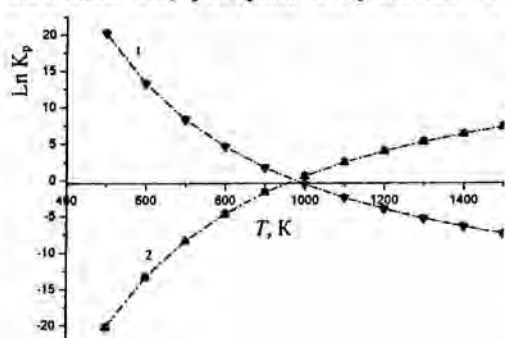


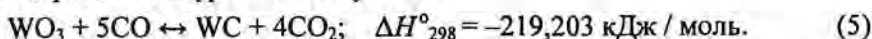
Рис. 9. Зависимость K_p прямой (1) и обратной (2) реакций от температуры: 1 — $2CO \leftrightarrow C_{тр} + CO_2$; 2 — $C_{тр} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$.

положительную или отрицательную роль в процессах блокировки реакционной зоны, восстановления, карбидизации. Химическая активность углерода во многом зависит от фазового состояния (определяется энергией, которую необходимо затратить на разрушение кристаллической решётки при активации химического процесса) и от скорости изменения его структурной конфигурации в реакционной зоне протекающего процесса.

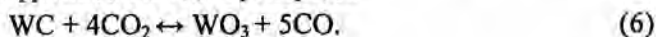
Равновесие реакции (4) зависит не только от температуры, но и от давления. При давлении, равном 0,1 Па, и температуре 1300 К (рис. 10 по данным [16]) газовая фаза состоит только из оксида углерода. При температуре ниже 800 К газовая среда состоит почти из чистого CO_2 . Таким образом, монооксид углерода при комнатных температурах термодинамически неустойчив и существует только вследствие ничтожной скорости реакции (4) при пониженных температурах. Давление смещает равновесие этой реакции в сторону уменьшения объёма в соответствии с общим правилом смещения подвижного равновесия и выражением для константы равновесия этой реакции ($K_p = P_{\text{CO}}^2 / P_{\text{CO}_2}$). Состав равновесной

газовой смеси приведен на рис. 10. При использовании генераторного газа парциальное давление монооксида углерода составляет 0,033 МПа. Экстраполируя данные графика по давлению, видим, что уже при 1100 К концентрация CO будет близка к 100% и состав газа приемлем для проведения восстановительных процессов оксидов металлов.

На рис. 11 представлены зависимости K_p от температуры реакций синтеза карбида вольфрама в интервале 500—1500 К. Суммарная реакция восстановления WO_3 монооксидом углерода с последующим образованием карбида вольфрама экзотермична:



Как видно на рис. 11 (кр. 1), термодинамический фактор позволяет проведение синтеза карбида вольфрама в среде CO непосредственно из его оксида с высокой степенью превращения исходных веществ в интервале температур реакционной системы ниже 1050 К. Повышение температуры сдвигает реакцию (5) в левую сторону. А в интервале температур, превышающем 1050 К, лимитирующую позицию занимает обратная реакция окисления карбида вольфрама диоксидом углерода:



Однако на рис. 6 (кр. 4) видно, что в интервале температур 1050—1300 К происходит восстановление оксида

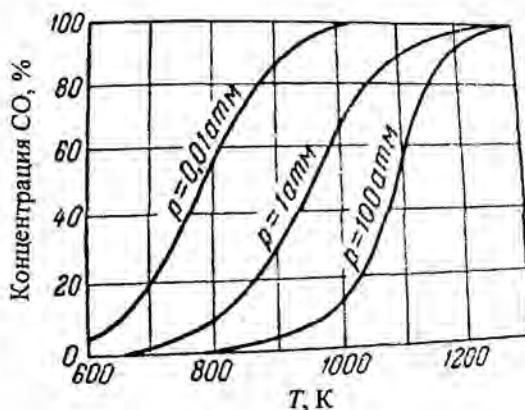
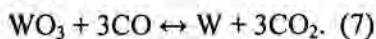


Рис. 10. Равновесное содержание CO в системе $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ [16].

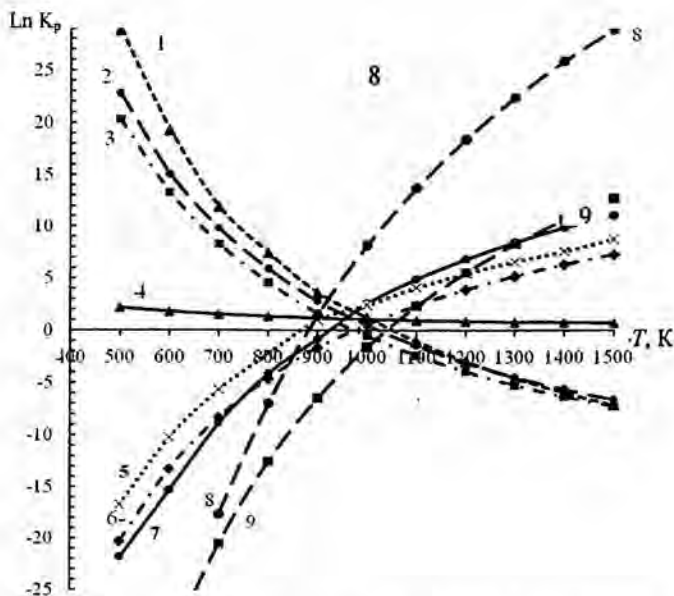
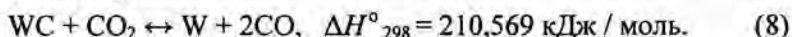
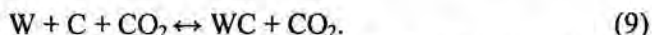


Рис. 11. Зависимость K_p от температуры реакций образования карбида вольфрама в системе с твердым углеродом и диоксидом углерода, а также реакции Белла—Будуара (3), (6): 1 — $WO_3 + 5CO \leftrightarrow WC + 4CO_2$; 2 — $W + 2CO \leftrightarrow WC + CO_2$; 3 — $2CO \leftrightarrow C_{тр} + CO_2$; 4 — $W + C_{тр} \leftrightarrow WC$; 5 — $WO_2 + 2C_{тр} \leftrightarrow WC + CO_2$; 6 — $C_{тр} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$; 7 — $WO_3 + 2,5C_{тр} \leftrightarrow WC + 1,5CO_2$; 8 — $WO_3 + 4C_{тр} \leftrightarrow WC + 3CO$; 9 — $WO_2 + 3C_{тр} \leftrightarrow WC + 2CO$.

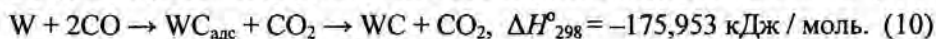
Суммарная реакция (6) и (7) этого последовательного окислительно-восстановительного процесса должна привести систему к образованию металлического вольфрама:



В этой области температур происходит образование активного углерода, концентрацию которого можно вычислить из значений константы равновесия реакции (4) (рис. 9; рис. 11, кр. 3) — конверсии монооксида углерода. Термодинамический фактор (рис. 12, кр. 2) допускает синтез карбида вольфрама с участием активного углерода в широкой области температур, несмотря на протекание конкурентной реакции — взаимодействия его с диоксидом углерода. Реакционно-активный углерод взаимодействует с твердой фазой восстановленного вольфрама с образованием WC:

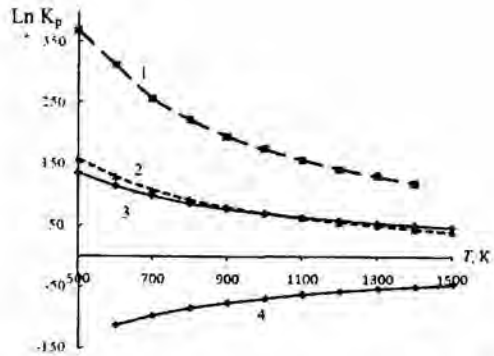


Реакция образования карбида вольфрама при взаимодействии металлического вольфрама и монооксида углерода является экзотермической и реальна при проведении прямого синтеза карбида вольфрама при температурах ниже 1000 К (рис. 11, кр. 2) по механизму



Значения констант равновесия этой реакции близки к показателям K_p реакции взаимодействия WO_3 и CO с образованием карбида вольфрама.

Рис. 12. Зависимости логарифма константы равновесия от температуры реакций образования карбида вольфрама при взаимодействии с газообразным (атомарным) углеродом и взаимодействия газообразного углерода с диоксидом углерода: 1 — $WO_3 + 2,5C_{г\text{аз}} \leftrightarrow WC + 1,5CO_2$; 2 — $W + C_{г\text{аз}} \leftrightarrow WC$; 3 — $C_{г\text{аз}} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$; 4 — $2CO \leftrightarrow C_{г\text{аз}} + CO_2$.



Следует отметить, что значения $Ln K_p$ этих реакций (рис. 11, кр. 1, 2) превышают значения $Ln K_p$ реакции (4) распада оксида углерода на углерод и диоксид углерода (рис. 11, кр. 3, 6), то есть термодинамические показатели этих реакций позволяют использование активного углерода в протекающих параллельных реакциях.

Реакция образования углерода из газовой фазы при повышенных температурах не должна являться лимитирующей. По мере его использования в процессе карбидизации будет происходить отклонение реакции (4) от состояния равновесия и, как следствие, дополнительная поставка его в реакционную зону. В связи с этим синтез карбида может протекать по механизму реакции (10) и при $T > 1000$ К. Из полученных данных следует, что термодинамические условия позволяют проводить цементацию поверхности вольфрамовых изделий или частиц вольфрама при относительно низких температурах в среде CO . Однако следует учитывать, что более высокие температуры реакционной системы способствуют увеличению скорости протекания внутридиффузионных стадий твердофазных реакций, лимитирующих карбидизацию вольфрама.

На рис. 13 приведены зависимости равновесного состояния системы $W-C-O$ от температуры при синтезе карбида вольфрама из триоксида вольфрама. Как и в рассмотренных ранее примерах, где учитывалось влияние параллельных реакций на равновесное состояние системы, процесс сопровождается конверсией монооксида углерода. Углерод начинает взаимодействовать с оксидами вольфрама в интервале температур близком к 700 К. Увеличивается содержание CO_2 и образуется WC при $T > 860$ К. Область существования карбида находится в интервале 860—1070 К. Далее, по всей вероятности, в процессе взаимодействия с диоксидом углерода WC перейдет в металлический

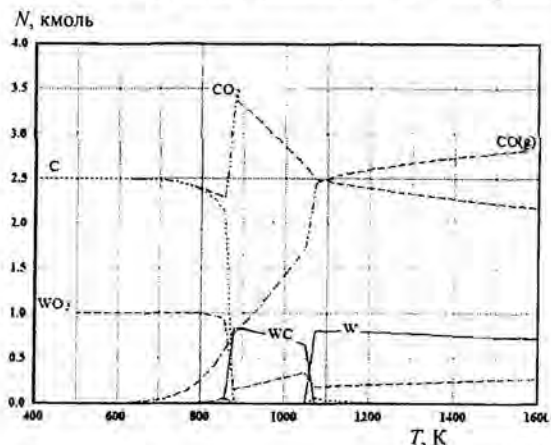
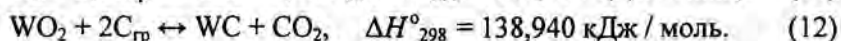
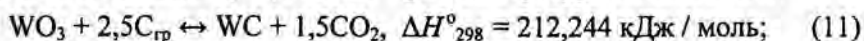


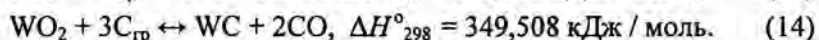
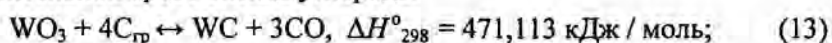
Рис. 13. Температурные зависимости равновесного состояния системы $W-C-O$ в процессе протекания реакции $WO_3 + 5CO \leftrightarrow WC + 4CO_2$ с учетом реакции (4).

вольфрам. При температуре выше 1100 К термодинамика допускает только восстановление оксида, без образования карбида. На диаграмме состояния наблюдается дальнейшее увеличение содержания СО. Это вызвано смещением равновесия реакции (4) в сторону образования оксида углерода. Наиболее благоприятный температурный режим восстановительного процесса, исходя из данных рис. 13, находится в интервале 1080—1100 К, когда маловероятно образование карбида вольфрама.

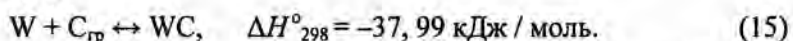
Реакции взаимодействия оксидов WO_3 и WO_2 с углеродом графита эндотермичны. Эти реакции (рис. 11, кр. 5, 7) могут протекать с высокой равновесной степенью превращения при температурах выше 870 К:



Однако предпочтительнее проводить процесс по реакциям (рис. 11, кр. 8, 9) с избытком углерода, когда образование WC происходит в восстановительной среде оксида углерода:



Реакция взаимодействия металлического вольфрама с графитом экзотермична [6]:



Следует отметить слабую зависимость константы равновесия (рис. 11, кр. 4) реакции (15) от температуры в интервале 500—1500 К (при расчете использовали данные работы [8]).

По полученным значениям K_p (рис. 11, кр. 2, 4) видно, что термодинамический потенциал суммарной реакции (10) превышает потенциальную вероятность протекания реакции (15) в интервале температур ниже 1000 К. Если при восстановлении оксидов вольфрама углеродом процесс идет при участии СО [5], образующегося в результате взаимодействия его с кислородом оксида, то в случае реакции (15) лимитирующей стадией является внешняя диффузионная область — переход атомов углерода к поверхности вольфрама в точках контакта реагентов. В связи с изложенным применение оксида углерода в качестве восстановительного реагента может способствовать ускорению поставки активного углерода в виде атомов или их ассоциации на реакционную поверхность твердой фазы.

Атомы углерода (теплота образования газообразного углерода $\Delta H^{\circ}_{298} = 716,680$ кДж/моль), адсорбирующиеся из газовой фазы [11], могут находиться на реакционной поверхности твердой фазы ограниченное время, как в атомарном состоянии, так и в составе различных кластеров. Кластеры (C_2 — C_x) образуются при рекомбинации атомов углерода на поверхности твердого тела в стадии построения наиболее термодинамически вероятной устойчивой решетки графита. В связи с этим адсорбированные углеродные комплексы являются реакционно-активнее аморфного углерода или графита. Происходит экономия энергии, которая необходима для разрушения кристаллической решетки графита.

Проведенный анализ показал, что возможно проведение восстановительных процессов и синтеза WC с использованием активного

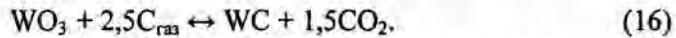
углерода, образующегося при распаде монооксида углерода, в циклическом режиме поднятия и понижения температуры.

1-й цикл — осаждение активного углерода при $T \leq 1050$ К. При этих температурах диффузионная стадия лимитирует процесс в связи с малой скоростью диффузионных процессов.

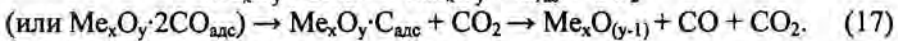
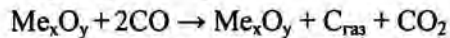
2-й цикл — использование активного углерода. Поднятие температуры выше 1050 К для увеличения скорости диффузионных процессов и, соответственно, скорости образования карбида.

3-й цикл — понижение температуры и повторное проведение осаждения активного углерода при более низких температурах. Переход ко второму циклу.

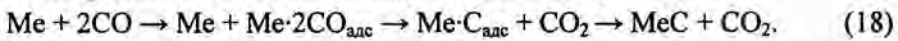
На рис. 12 (кр. 1) приведены зависимости констант равновесия от температуры реакции оксида вольфрама с газообразным или условно атомарным углеродом



Предположим, что реакции восстановления оксида полученным в результате реакции (2) углеродом протекают по механизму



Реакция карбонизации металла пойдет по механизму



Процесс идет через стадии адсорбции монооксида и образования реакционно-активного углерода с последующим химическим взаимодействием компонентов.

Как известно, зависимость изобарно-изотермического потенциала от константы равновесия выражается формулой

$$\Delta G = -RT \ln K_p. \quad (19)$$

Химический потенциал системы равен $\mu_i = \Delta G/dn_i$. Отсюда

$$\Delta G = \mu_i dn_i, \quad (20)$$

где dn_i — содержание реакционно-активного вещества, в данном случае активного углерода.

Графические зависимости, представленные на рис. 13, показывают высокую реакционную способность системы с газообразным углеродом.

Из реакций (17), (18) следует, что реакционная способность системы и, соответственно, изменение свободной энергии ΔG зависят от концентрации активного углерода. В связи с тем, что химические потенциалы рассматриваемых реакций, приведенных к единице концентрации активного углерода, равны, соотношение их реакционно-активных составляющих (в данном случае концентраций активного углерода) выразится как

$$N = \Delta G_1/\Delta G_2 = \mu_1 dn_1/\mu_2 dn_2 = -RT \ln K_{p1}/-RT \ln K_{p2}. \quad (21)$$

Значения $\ln K_p$ реакции (16) равны 367,7 при 500 К и 109,22 (рис. 12, кр. 1) при 1500 К. Логарифм константы равновесия при взаимодействии WO_3 с углеродом графита равен 11,12 при $T = 1500$ К (рис. 11, кр. 7). Тогда, исходя из формулы (21), соотношение концентраций реакционно-активного углерода фазы графита и газовой фазы в анализируемых системах выразится как

$$N = -RT \ln K_{p1} / -RT \ln K_{p2} = 11,12/109,22 = 0,10181,$$

то есть количество активного углерода в твердофазной реакции составляет 10,18% от содержания активного углерода газовой фазы. Свободная энергия и, соответственно, активность системы с твердым углеродом будут на порядок ниже.

Соотношение концентраций активного углерода фаз, участвующих в реакциях металлического вольфрама с графитом (рис. 11, кр. 4) и газообразным углеродом (рис. 12, кр. 2) дает следующие результаты.

$$\text{При } 500 \text{ К } N = -RT \ln K_{p1} / -RT \ln K_{p2} = 2,14/157,95 = 0,01355.$$

$$\text{При } 1000 \text{ К } N = -RT \ln K_{p1} / -RT \ln K_{p2} = 0,682/39,68 = 0,0172.$$

В этой системе ее активность уменьшается в большей степени, почти на полтора порядка.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что свободная энергия системы зависит от её состава и сродства взаимодействующих веществ. Соответственно, и концентрация активного углерода в реакционном фронте на границе раздела фаз зависит от сродства WO_3 , WO_2 с углеродом, а также металлического вольфрама с углеродом.

Как видно на рис. 12 (кр. 3), газообразный углерод очень активен и в среде CO_2 может легко окисляться до CO в широком интервале температур. Образование газообразного углерода в системе $C_{\text{газ}}-CO-CO_2$ маловероятно. Однако на реакционной поверхности в рассматриваемых условиях вероятно протекание не только реакции (4), но и реакций восстановления и синтеза карбида вольфрама (рис. 12, кр. 1, 2). При этом возможны этапы адсорбции активного (атомарного) углерода с непосредственным участием его в химических преобразованиях исходных веществ, а также этапы, включающие рекомбинацию атомов углерода на поверхности твердой фазы вольфрама или его оксидов с образованием активных кластеров или аморфных частиц. Всё это облегчает протекание химических процессов.

Таким образом, полученные данные позволяют провести термодинамический анализ восстановительных или окислительных процессов в системе $W-CO-CO_2-C$ и на основе их прогнозировать возможные пути взаимодействия этих составляющих. В работе приведены температурные режимы, в которых эти процессы становятся возможными. При использовании полученных термодинамических данных возможен выбор основных параметров, реакционной среды и её состава в зависимости от получения желаемого конечного продукта — W или WC . Показана актуальность циклического проведения процессов в стадиях восстановления—карбидизации вольфрама.

1. *Зенков В. С.* Кинетические особенности восстановления оксидов железа, используемых при получении водорода, в различных газовых средах / В. С. Зенков, В. В. Пасичный// Порошковая металлургия. — 2010. — № 3/4. — С. 130—139.
2. *Зенков В. С.* Восстановление железосодержащей смеси отходов металлургического производства для получения водорода железопаровым методом / В. С. Зенков, В. В. Пасичный, В. П. Редько // Там же. — 2008. — № 11/12. — С. 138—152.
3. *Герасимов Я. И.* Химическая термодинамика в цветной металлургии / Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Шахов. — М.: Металлургиздат, 1963. — Т. III. — 281 с.
4. *Тургенев И. С.* Получение, свойства и применение тонких металлических порошков / И. С. Тургенев, Г. З. Замесов, В. М. Амосов. — К.: Наук. думка, 1971. — С. 41—51.
5. *Зеликман А. Н.* Вольфрам / А. Н. Зеликман, Л. С. Никитина. — М.: Металлургия, 1978. — 272 с.
6. *Справочник химика.* Т. 1. — М.: Госхимиздат, 1963. — 1071 с.

7. Рябин В. А. Термодинамические свойства веществ: (Справ.) / В. А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. — Л. : Химия, 1977. — 389 с.
8. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. — М. : Metallurgia, 1976. — 557 с.
9. Карапетянц М. Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетянц, М. Л. Карапетянц. — М. : Химия, 1968. — 781 с.
10. Гуревич Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / [Л. В. Гуревич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др.]. — М. : Наука, 1982. — Т. IV. — 560 с.
11. Иванов Н. П. Защита вольфрама от окисления при высоких температурах / [Н. П. Иванов, Е. П. Ничепоренко, Л. Н. Ефименко, М. И. Юрченко]. — М. : Атомиздат, 1968. — 158 с.
12. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ. — М. : Мир, 1969. — 390 с.
13. Францевич И. Н. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / И. Н. Францевич, Р. Ф. Войтович, В. А. Лавренко. — К. : Гостехиздат УССР, 1963. — 323 с.
14. Петухов А. С. Химические и фазовые превращения при восстановлении и карбидизации вольфрамокобальтовых соединений. I. Термодинамическая оценка вероятности реакций восстановления и карбидизации сложных вольфрамокобальтовых оксидных систем // Порошковая металлургия. — 1990. — № 4. — С. 35—39.
15. Бабутина Т. Е. Получение твердосплавной смеси WC и W₂C при восстановлении—карбидизации окисленных вольфрамсодержащих отходов / [Т. Е. Бабутина, И. В. Уварова, Л. Д. Кончаковская, Л. Н. Кузьменко] // Там же. — 2004. — № 3/4. — С. 1—8.
16. Герасимов Я. И. Курс физической химии / [Я. И. Герасимов, В. П. Дервинг, Е. Н. Еремин, А. В. Киселёв и др.]. — М. : Химия, 1969. — Т. 1. — С. 279.

Аналіз фізико-хімічних процесів в редокс-циклах отримання водню при взаємодії вольфраму та його оксидів з вуглецевмісними оксидними та відновними середовищами

В. С. Зенков, В. В. Пасічний

Отримані дані дозволяють провести термодинамічний аналіз відновних та оксидних процесів, що протікають в системі W—CO—CO₂—C, та на їх основі прогнозувати можливий шлях взаємодії складових цієї системи. Встановлено температурні режими, в яких ці процеси стають реальними. З використанням отриманих термодинамічних даних можливий вибір реакційного середовища та аналіз його складу залежно від кінцевого продукту — W чи WC. Показана актуальність циклічного проведення процесів в стадіях відновлення—карбідизації вольфраму.

Ключові слова: термодинамічний аналіз, вольфрам, оксиди, відновно-оксидна реакція.

An analysis of physic-chemical processes in the redox cycle of hydrogen production in the interaction of tungsten and tungsten oxides with carbon-intensive oxidizing and reducing environments

V. S. Zenkov, V. V. Pasichny

The data allow one to perform a thermodynamic analysis of the reduction or oxidation processes occurring in the W—CO—CO₂—C system and, basing on them, to predict the mechanism of interaction of the system components. Temperature regimes are established in which these processes become a reality. When using the thermodynamic data obtained, a reaction medium can be selected and its composition can be established depending on the final product — W or WC. Cyclical processes in the tungsten reduction/carbonization stages are shown to be efficient.

Keywords: thermodynamic analysis, tungsten, oxide, reduction/oxidation reaction.