

Кинетические и термодинамические аспекты процесса получения водорода металлопаровым методом с использованием вольфрама

В. С. Зенков, В. В. Пасичный

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: vitaliy.zenkov.43@mail.ru

Определены технологические параметры получения водорода с использованием металлического вольфрама. Рассмотрены термодинамические и кинетические особенности исследуемых процессов в системе $W-H_2O-CO-H_2-CO_2$. Проведены исследования циклического процесса — окисления вольфрама водяным паром и регенерации металлического вольфрама из оксида с использованием различных компонентов генераторного газа. Разработан реактор циклического процесса получения водорода.

Ключевые слова: вольфрам, водопаровое окисление, оксиды вольфрама, кинетика окисления, восстановление, термодинамический анализ, водород.

Возможность применения вольфрама в процессе получения водорода металлопаровым методом определяется физико-химическими особенностями его протекания. Прежде всего, необходимы термодинамические и кинетические исследования стадий преобразования вольфрама и его оксидов в окислительных и восстановительных газовых средах, а также выбор регенерирующего газа, пригодного для восстановления оксидов металла, образующихся при взаимодействии металла с водой.

В качестве восстановительной среды экономически выгодно использование генераторного газа. В связи с тем, что в рассматриваемой схеме используются пары воды, актуален анализ возможности применения в восстановительных процессах водяного газа, образующегося при взаимодействии паров воды с углеродом в выбранном температурном интервале. Представлялось необходимым определение термодинамических и кинетических параметров образования восстановительного газа в системе $C-O_2-H_2O$ для корреляции их с параметрами восстановительной стадии оксидов вольфрама в разрабатываемой технологической схеме.

На рис. 1 приведена температурная зависимость константы равновесия K_p реакций взаимодействия углерода с парами воды, в результате которой образуются водород, диоксид (кр. 1) и оксид углерода (кр. 2). При температуре выше $630\text{ }^\circ\text{C}$ $\log K_p$ реакции образования диоксида углерода (кр. 1) положителен. В условиях стехиометрии реагентов для образования монооксида углерода $\log K_p$ имеет положительное значение при $T > 670\text{ }^\circ\text{C}$. Из данных рис. 1 следует, что получение восстановительной среды состава CO и H_2 предпочтительнее при $T > 800\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлена диаграмма равновесного состояния системы $C-H_2O$ в соотношении 1 : 1. Как видно на диаграмме, при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$ в равновесном состоянии системы образуется 0,24 моля H_2 и 0,12 моля CO_2 . Расходуется 0,24 моля воды и 0,12 моля углерода. При

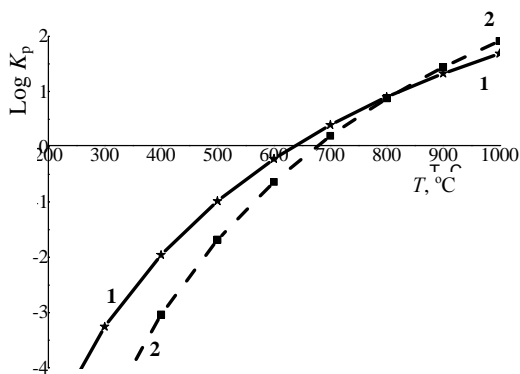


Рис. 1. Зависимость константы равновесия K_p от температуры реакций $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ (1) и $C + H_2O = CO + H_2$ (2).

температурах ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ восстановительные и окислительные способности газовой среды зависят от величины сродства восстанавливаемого металла к кислороду. При тем-

пературе $800\text{ }^\circ\text{C}$ содержание H_2 составляет $\sim 0,95$ моля, CO — $0,85$ моля и CO_2 — $0,05$ моля. Газ в равновесном состоянии, полученный при $900\text{ }^\circ\text{C}$, практически должен состоять из водорода и монооксида углерода.

Диаграмма равновесного состояния системы $W-3C-3H_2O$ в интервале температур $400-1000\text{ }^\circ\text{C}$ приведена на рис. 3, а. При расчёте состояния приведённой реакционной системы учитывалось только образование WO_2 и WO_3 . Влияние присутствия промежуточных оксидов на состояние равновесной системы не рассматривалось. В интервале температур $400-600\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается большая вероятность протекания окислительных процессов с образованием диоксида вольфрама и незначительного количества WO_3 . При этом в равновесном состоянии образуется около $2,2$ моля водорода в основном за счёт окисления вольфрама. Следует отметить, что при $600\text{ }^\circ\text{C}$ допустимо взаимодействие $0,5$ моля углерода с парами воды с образованием H_2 . При повышении температуры до $700\text{ }^\circ\text{C}$ концентрация водорода увеличивается за счёт взаимодействия паров воды и углерода. Газовая среда в интервале температур выше $700\text{ }^\circ\text{C}$ в данной системе обладает восстановительными свойствами.

Концентрация воды в реакционной системе влияет на окислительные и восстановительные свойства равновесной газовой среды. На рис. 3, б приведена диаграмма состояния системы $W-3C-6H_2O$ для реакции

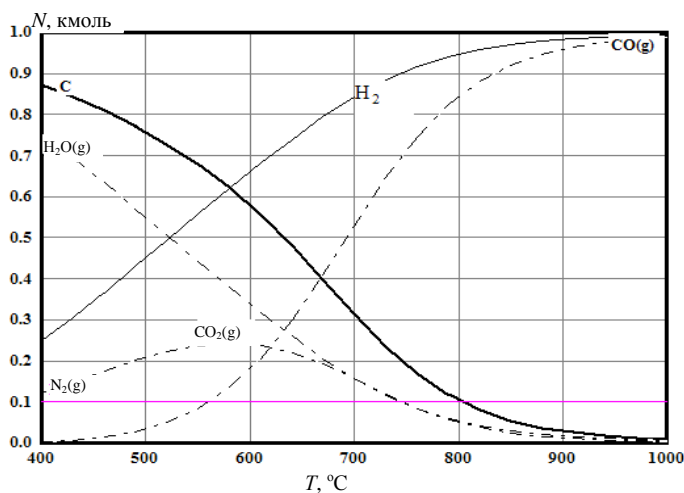
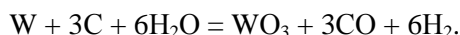


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $C-H_2O$.

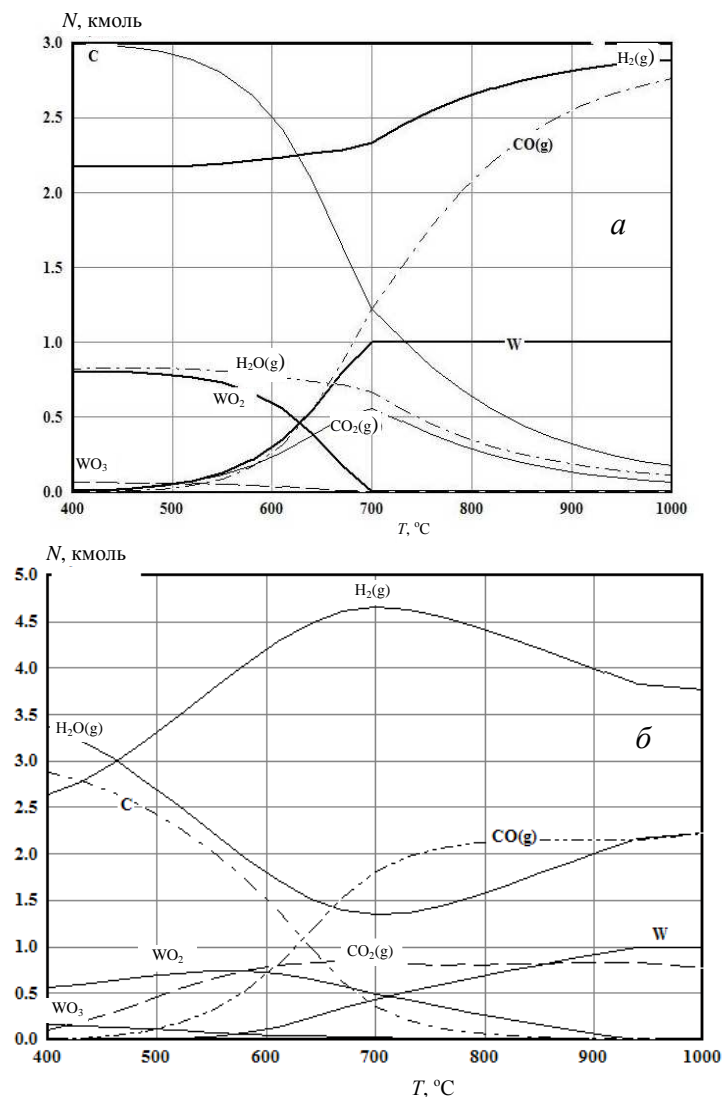


Рис. 3. Диаграммы состояния систем W—3C—3H₂O (а) и W—3C—6H₂O (б).

Восстановительные свойства газовой фазы также увеличиваются с повышением температуры и в большей степени проявляются в интервале 800—1000 °C. Содержание водорода в системе максимально при 700 °C за счет взаимодействия паров воды с металлом и углеродом. При температуре 400 °C образование водорода в окислительной стадии происходит вследствие взаимодействия вольфрама с парами воды. При этом образуется около 0,6 моля диоксида вольфрама и 0,2 моля — триоксида. Формирование промежуточных оксидов в приведенной системе не учитывалось. При 400 °C вероятно появление небольшого количества CO₂. Повышение температуры до 600 °C увеличивает содержание WO₂. При этом возрастает содержание CO и CO₂ и водорода за счёт начала процесса конверсии углерода. Содержание металлического вольфрама незначительно. При 720 °C доли окисленного и металлического вольфрама близки к значению 0,5. Наблюдается увеличение содержания монооксида углерода.

Исходя из диаграммы, можно заключить, что окислительная стадия, стадия образования водорода, наиболее благоприятна при температуре ниже 700 °С, а восстановительная в данной системе — при температурах выше 800 °С. В работе [1] показано уменьшение восстановительной способности монооксида углерода с повышением температуры. Для улучшения восстановительных свойств газовой среды можно рекомендовать добавку небольшого количества воды, что способствует увеличению термодинамической вероятности конверсии углерода водой с дополнительным образованием восстановительных составляющих газовой фазы (H_2 , CO).

Для получения данных о взаимодействии газовых составляющих, образующихся при реакции углерода и паров воды, с вольфрамом представлена диаграмма состояния реакционной системы (рис. 4), которая содержит монооксид углерода и избыточную воду. При низких температурах вероятно протекание реакции Белла—Будуара с выпадением углерода. При 570 °С образование углерода практически прекращается. Происходит увеличение концентрации водорода за счёт конверсии монооксида углерода водой. Наибольшее содержание водорода в реакционной системе наблюдается при температуре ~580 °С. Образования карбидов вольфрама в приведённой системе и температурном интервале обнаружено. Избыток паров воды полезен при окислительных процессах.

Регистрация взаимодействия в системе твёрдое тело—газ проводилась с использованием гравиметрического метода. Методика позволяет изучать кинетику гетерогенных процессов газ—твёрдое тело в широком интервале давлений при температурах до 1000 °С. Чувствительность измерительной системы — $1 \cdot 10^{-4}$ г. Навески испытываемых материалов брали в пределах 50—100 мг. Сравнительные окислительные процессы проводили в насыщенном парами воды потоке N_2 (при 25 °С, $P_{H_2O} = 3,23$ кПа). Скорость потока составляла 50 мл/мин.

На рис. 5 представлены кинетические данные получения восстановительного газа при взаимодействии гранулированного древесного угля с парами воды в насыщенном потоке азота. Большое влияние на скорость газификации твердого топлива оказывает температурный фактор. При 900 °С реакция взаимодействия древесного угля с парами воды протекает

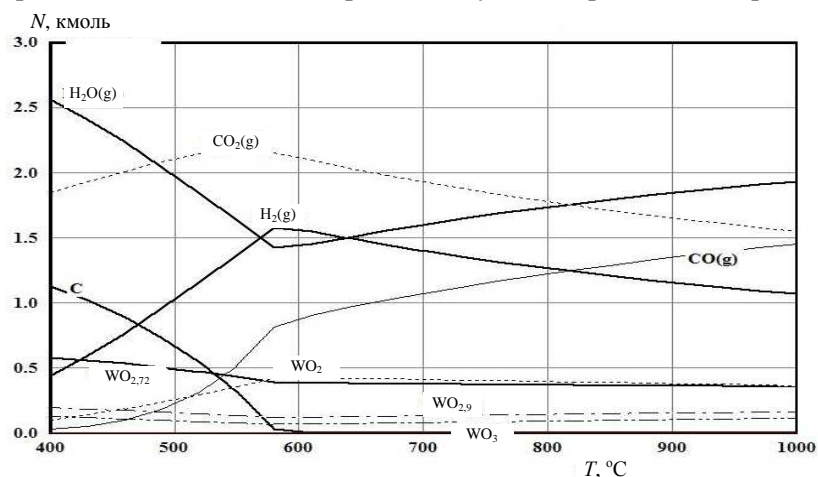
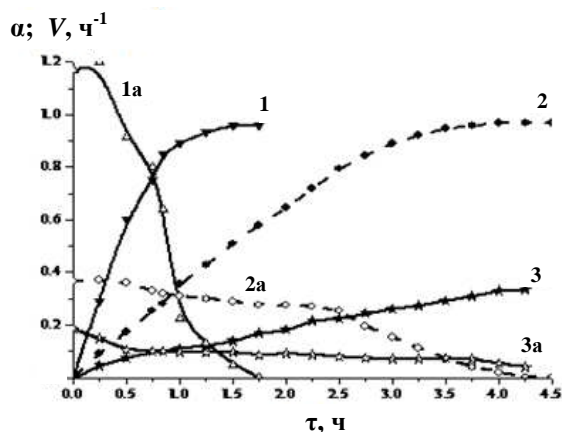


Рис. 4. Диаграмма равновесного состояния системы $W-3CO-3H_2O$.

Рис. 5. Температурные кинетические зависимости степени α и скорости V окисления гранулированного древесного угля (фракция 2—3 мм) насыщенными парами воды в потоке азота ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,23$ кПа): 1, 1a — 900 °С; 2, 2a — 800 °С; 3, 3a — 700 °С.



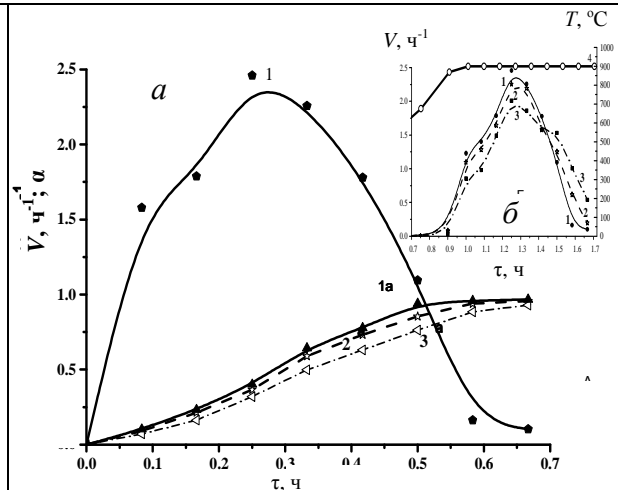
довольно интенсивно (кр. 1). Степень газификации с учетом

зольности достигает практически максимального значения в течение 1 ч. Максимальная скорость газификации близка к $1,2 \text{ ч}^{-1}$. Используемый температурный параметр приемлем как для получения газа с достаточными восстановительными свойствами для оксидов вольфрама, так и для проведения восстановления. При 800 °С максимальная скорость газификации угля уменьшается в 3 раза (кр. 2, 2a) и составляет $\sim 0,4 \text{ ч}^{-1}$. Следует отметить, что при 800 °С по сравнению с показателями для 900 °С логарифм константы равновесия реакции образования монооксида углерода (см. рис. 1) уменьшается в 2 раза. Максимальная скорость газификации древесного угля при 700 °С уменьшается более чем в 6 раз и близка к $0,18 \text{ ч}^{-1}$. На такую же величину уменьшаются значения логарифма константы равновесия. Следует отметить корреляцию изменений кинетических и термодинамических показателей (потенциала протекания реакций) в одинаковых температурных условиях.

На рис. 6 приведены зависимости скорости восстановительных процессов триоксида вольфрама от температуры в различных по составу генераторных газах. В процессе восстановления оксидов вольфрама использовали газы: водяной (смесь CO и H_2), генераторный (чистый CO) и их смесь, полученную при продувке увлажнённого воздуха при 25 °С через слой угля.

На рис. 6, a представлены зависимости скорости и степени восстановления WO_3 смесью водяного и генераторного газов при 900 °С.

Рис. 6. Зависимости скорости (1, 2, 3) и степени восстановления (1a, 2a, 3a) WO_3 от времени при 900 °С (a) и в режиме повышения температуры от 20 до 900 °С (б): 1 — смесью генераторного и водяного газов, полученной при продувке через слой угля воздуха, который насыщен парами воды при 25 °С ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,23$ кПа); 2 — водяным газом; 3 — генераторным газом; 4 — изменение температуры во времени.



В начальный период процесса при постоянной температуре 900 °С величины степени восстановления практически не отличаются в различающихся по свойствам восстановительных газах. Начало восстановления во всех трех типах газа наблюдалось при температуре выше 700 °С. Как видно на рис. 6, б, наибольшей восстановительной способностью обладает смесь водяного и генераторного газов (кр. 1). Скорость процесса — ~2,5 ч⁻¹. Скорость восстановительного процесса в водяном газе близка к этому значению и составляет 2,2 ч⁻¹. Наименьшая скорость формируется в случае применения генераторного газа, который содержит только оксиды углерода. Повышение скорости при использовании смеси генераторного и водяного газов, полученной при продувке через слой угля воздуха, который насыщен парами воды при 25 °С ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 3,23$ кПа), обусловлено увеличением концентрации водорода в восстановительной смеси газов. По мере превращения оксида проявляется большая активность восстановительной среды в ряду генераторный газ → водяной газ → смесь генераторного и водяного газов. Во всех случаях вид кривых носит сигмоидальный характер развития процесса. В области значений $\alpha = 0,33$, то есть при образовании диоксида вольфрама, ускорение процесса проявлялось в меньшей степени. Данное явление объясняется фазовыми переходами при восстановлении высшего оксида — $\text{WO}_3 \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$. Следует отметить, что при выбранной температуре скорости довольно высокие в условиях применения любого типа восстановительных газов. Восстановительные процессы проводились при довольно высокой температуре, поскольку они осуществлялись в едином реакционном объеме с зоной получения генераторного газа, а для образования газа с приемлемыми восстановительными свойствами желательна температура не ниже 900 °С.

На рис. 7 приведены экспериментальные результаты окислительных и восстановительных циклов с применением порошка вольфрама при температуре 900 °С. Проводились последовательные чередования стадий окисления металла парами воды (получение водорода) и стадий восстановления окисленного металла до исходного состояния. Кинетика окислительных процессов рассмотрена в работе [1]. Наблюдалась относительная стабильность взаимодействия паров воды с восстановленным вольфрамом в трех стадиях получения водорода и соответствующих восстановительных стадиях. Спекания восстановленного металла при применяемых

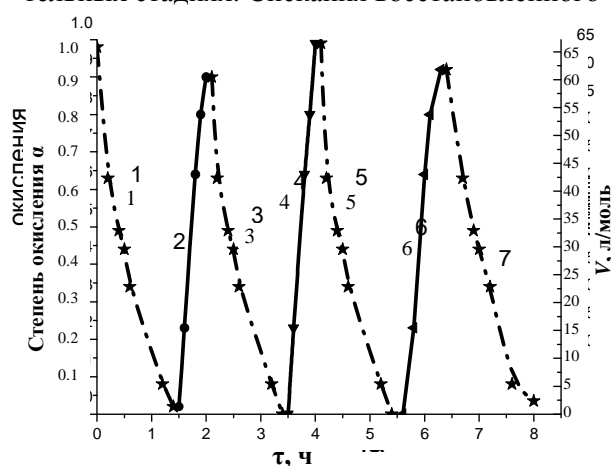


Рис. 7. Зависимости от времени степени превращения вольфрама в окислительных и восстановительных стадиях ($\alpha = f(\tau)$) и объема V получаемого водорода в окислительном цикле с 1 моля порошка вольфрама дисперсностью 200 мкм при $T = 900$ °С: 1, 3, 5, 7 — восстановительные стадии; 2, 4, 6 — стадии получения водорода (окисление вольфрама парами воды).

температурах практически не наблюдалось. Последующий окислительный цикл приводил к разрыхлению реакционной массы.

После ряда циклов окисленный вольфрам имел желто-лимонный цвет, которым обладает высший оксид вольфрама. Рентгенографический анализ после восстановительных процессов показал только наличие вольфрама. Углеродная фаза и карбид вольфрама не обнаружены. Кинетические данные и рентгенографический анализ подтверждают высокие восстановительные свойства получаемого генераторного газа по отношению к оксидам вольфрама при температуре, не превышающей 900 °С.

Особое внимание при разработке технологической схемы следует уделять совершенствованию реактора, возможности сочетания в его объеме последовательных или параллельных процессов химических превращений основных реагентов реакционной системы. Представленные в работе физико-химические зависимости допускают создание в единой реакционной системе конструкции реактора, совмещающей сектор генераторного газа с сектором проведения редокс-циклов получения водорода.

В работах [2, 3] описаны известные методы получения водорода. В этих работах рассмотрен только химизм процесса без предложения его аппаратного оформления в условиях проведения его при довольно высоких температурах — до 1200 °С. В этих условиях возможен унос образующихся высших оксидов вольфрама. Нами разработана конструкция для термохимического железопарового способа получения водорода [4]. Недостаток разработанной конструкции — реактор состоит из нескольких частей и имеются сложности при их магистральной арматурной обвязке для создания единой реакционной системы.

На рис. 8 приведена конструктивно-технологическая схема совмещенного реактора для проведения редокс-циклов получения водорода металлопаровым методом с использованием вольфрама и генератора восстановительного газа. Преимущество системы заключается в следующем. Реактор состоит из двух секций: секции получения водорода (А) (окисление вольфрама парами воды) и секции генератора восстановительного газа (Б). Генераторный газ получали при взаимодействии углерода с воздухом или с воздушно-водяной смесью, применение которой, как уже было показано, улучшает восстановительные свойства продукта. Предусмотрена также двухсекционная печь при необходимости создания различающихся температурных режимов в реакционных зонах секций А и Б. Совмещение секций упрощает технологическую схему получения водорода и её аппаратное оснащение для проведения процесса в различных выбранных температурных режимах. В объеме верхней секции реактора (1) находится реакционно-активный материал, в рассматриваемом случае вольфрам. Здесь протекают стадии образования водорода и восстановления окисленного вольфрама генераторным газом.

В окислительной для вольфрама стадии пары воды могут поступать через два путепровода 3, 6. При температурах, не превышающих 700 °С, подача паров воды может осуществляться через патрубок 3, прогреться в секции генератора и через патрубок 5 поступать в секцию их взаимодействия с металлом (1) в стадии образования водорода. Применение рассматриваемого пути прохождения паров воды зависит от времени контакта их с поверхностным слоем древесного угля при температуре

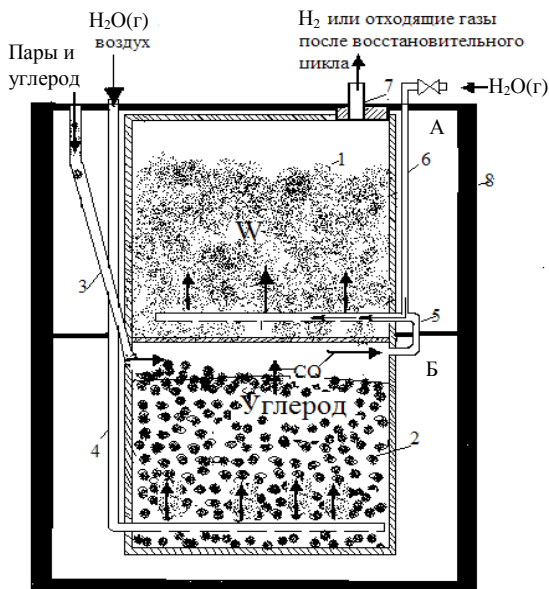


Рис. 9. Схема двухсекционного вертикального реактора для редокс-циклов получения водорода металлопаровым методом.

не более 700 °С. Это обусловлено кинетическими параметрами взаимодействия контактирующих компонентов. При нежелательном контакте паров воды с углеродом (для уменьшения содержания оксидов углерода на выходе) используется патрубок 6. Образующийся водород отводится через патрубок 7.

Нижняя секция 2 является генератором восстановительного газа. Загрузка генератора углеродсодержащим веществом происходит через патрубок 3. На стадии регенерации окисленного вольфрама увлажненный воздух поступает через патрубок 4 в нижнюю часть генератора углеродсодержащей секции 2. При температурных режимах конверсии углерода (желательно при $T \geq 900$ °С) в секции 2 образуется смесь газов (СО, H₂), которая через патрубок 5 поступает в секцию 1 для восстановления окисленного металла. Контролируемое увлажнение подаваемого в реакционную зону воздуха способствует образованию газа с улучшенными восстановительными свойствами. Отработанные отходящие газы, водяной

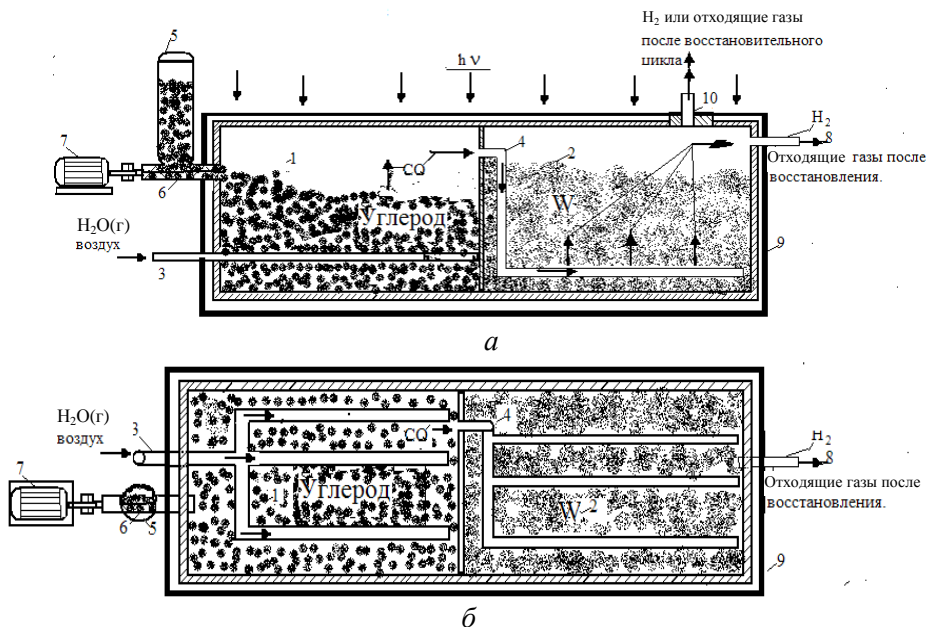


Рис. 9. Схема двухсекционного горизонтального реактора для редокс-циклов получения водорода металлопаровым методом (а) и вид сверху (б).

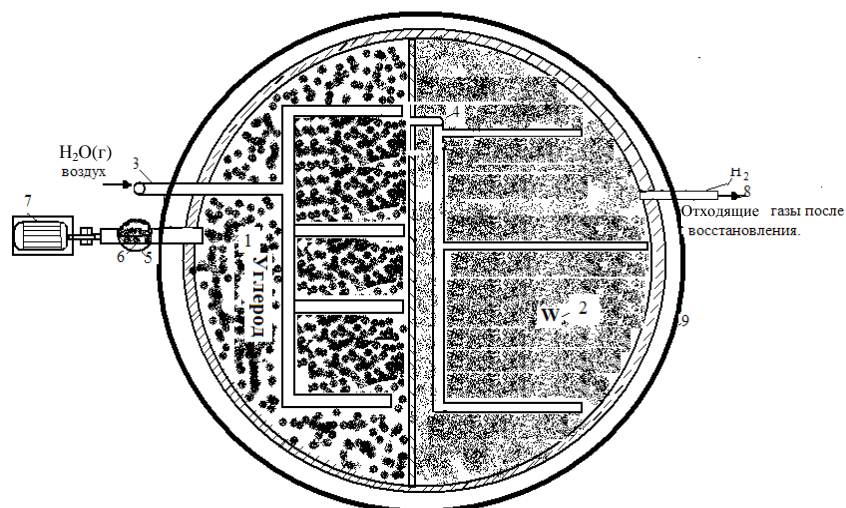


Рис. 10. Схема плоской, в виде диска, конструкции, более удобной в условиях применения концентратора солнечной энергии. Вид сверху.

пар и CO_2 выводятся из реакционной зоны через патрубок 7. В приведенных условиях не наблюдается эффект сублимации высшего оксида вольфрама.

На рис. 9, 10 представлены горизонтальные схемы реактора для проведения металлопарового цикла получения водорода, выполненные в виде цилиндра (рис. 9) и диска, более удобного при использовании концентратора солнечной энергии (рис. 10). Секция 1 является генератором восстановительного газа. Гранулированный древесный уголь из бункера 5 с помощью электродвигателя 7 и шнека 6 поставляется в секцию 1. Увлажненный воздух поступает в нижнюю часть секции генератора 1, реагирует с углем и через патрубок 4 поступает в нижнюю часть секции 2 для восстановления окисленного металла. В окислительной стадии получения водорода пары воды поступают в секцию 1 (патрубок 3) и через слой угля с выбранным температурным параметром далее через патрубок 4 — в нижнюю зону секции 2 для взаимодействия с восстановленным металлом. Образующийся водород удаляется через газопровод 8. Производительность системы зависит от ёмкости реактора по отношению к активному компоненту. Заглушка 10 используется для загрузки реагента и отвода газов.

Таким образом, в настоящей работе определены и оптимизированы технологические параметры получения водорода с использованием в качестве нерасходуемого реагента металлического вольфрама и расходуемых реагентов — водяного пара и угля. Рассмотрены термодинамические и кинетические особенности исследуемых процессов. Установлены температурные и равновесные параметры для систем с различающейся концентрацией компонентов $\text{W}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{H}_2-\text{CO}_2$. Определены кинетические данные окислительных и восстановительных процессов в интервале температур 400—900 °С. Проведены исследования циклического процесса — окисления вольфрама водяным паром, регенерации металлического вольфрама из оксида с использованием воздушно-паровой конверсии угля в температурном интервале 700—1000 °С. Разработан усовершен-

стованный реактор конверсии применяемых исходных веществ на основе полученных физико-химических параметров процессов редокс-циклов.

1. *Зенков В. С.* Исследование кинетики окисления различных по размерам и удельной поверхности частиц металлического вольфрама парами воды в стадии получения водорода / В. С. Зенков, В. В. Пасичный // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. — 2014. — Вып. 23. — С. 132—144.
2. *Пат. 2192072 РФ.* Способ получения и хранения водорода в автономных энергетических установках / В. Б. Аваков, В. И. Зинин, О. Б. Шевелкин. — Оpubл. 22.05.2001.
3. *Пат. 2466927 РФ.* Способ получения водорода / А. Д. Кустов, С. В. Кухтецкий, О. Г. Парфёнов. — Оpubл. 28.07. 2011.
4. *А. с. 1208634.* Установка непрерывного получения водорода / [И. Н. Францевич, В. С. Зенков, В. Н. Буланов и др.]. — Оpubл. 24.04.1984.

Кінетичні і термодинамічні аспекти процесу отримання водню металопаровим методом з використанням вольфраму

В. С. Зенков, В. В. Пасичний

Визначено технологічні параметри одержання водню з використанням металічного вольфраму. Розглянуто термодинамічні та кінетичні особливості дослідних процесів у системі $W-H_2O-CO-H_2-CO_2$. Проведено дослідження циклічного процесу окиснення вольфраму водяною парою і регенерації металевого вольфраму з оксиду з використанням різних за вмістом компонентів генераторного газу. Розроблено реактор циклічного процесу отримання водню.

Ключові слова: вольфрам, окиснення, оксиди, кінетика окиснення, термодинамічний аналіз, відновлення.

Kinetic and thermodynamic aspects of the process for producing hydrogen by metalsteam method using tungsten

V. S. Zenkov, V. V. Pasichnuy

Technological options for producing hydrogen using metal-crystal tungsten was identified. The thermodynamic and kinetic features were investigated in the air-vapor processes of the system $W-H_2O-CO-H_2-CO_2$. There were investigated the oxidation by steam of tungsten cyclic process and regeneration of metal tungsten oxide with different content of components-gas generator. It was developed a reactor for cyclic process of producing hydrogen.

Keywords: tungsten, water-vapor oxidation, tungsten oxides, oxidation kinetics, thermodynamic analysis, hydrogen, reduction.