

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ КОМПОНЕНТОВ ПРИ
ВОССТАНОВЛЕНИИ ХРОМА СМЕСЯМИ $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ И CH_4+CO_2**

Гришин О.М., к.т.н., доц., Надточий А.А. к.т.н., доц., Великонская Н.М.

Национальная металлургическая Академия Украины

Abstract. There has been carried out a thermodynamic analysis of the reduction of chromium oxide with mixtures of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O}$ in order to determine the optimal conditions for obtaining sponge ligatures with low carbon content. The effect of the partial replacement of methane by carbon on the thermodynamic preference of the process is analyzed. A physicochemical model of the participation of the CH_4 molecule in the recovery process is proposed. The thermodynamic features of reduction at various ratios of CH_4 are considered: (H_2O , CO_2 , O_2), as well as the compositions of the mixture ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2$), which provide conditions for solid-phase reduction of oxides and product of carbides destruction.

Ключевые слова: ОКСИД ХРОМА, ТВЕРДОФАЗНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ, МЕТАН, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ.

Вступление. Введение "сырого" метана в высокотемпературный металлургический агрегат инициирует различные превращения, которые зачастую сложно комплексно анализировать. CH_4 на каталитической поверхности конвертируется водяным паром, что является основным методом производства водорода и синтез-газа. Восстановление оксидов метаном сопровождается отложением сажистого углерода по реакциям распада CH_4 и CO , причем первая эндотермическая, вторая экзотермическая. Негативное влияние сажистого углерода, заключающееся в блокировании реакционной поверхности, возможно устранить путем восстановления смесями CH_4+CO_2 , $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. Однако, термодинамический анализ такой системы весьма затруднен, т.к. одновременно по сложно сопряженной схеме могут протекать различные процессы. Выбор оптимальных составов смесей может обеспечить как восстановление хромсодержащих материалов, так и обезуглероживание продукта.

Основной материал. Выполнен термодинамический анализ восстановления оксида хрома смесями CH_4+CO_2 , $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. Проанализировано влияние частичной замены метана углеродом на термодинамическую предпочтительность процесса. Результаты расчета ΔG^0 при различных

соотношениях C/CH₄ свидетельствуют о негативном влиянии замены CH₄ на углерод. Замена метана на углерод для смеси CH₄:H₂O имеет больший эффект, чем для CH₄:CO₂. Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют о более вероятной конверсии метана по сравнению с газификацией углерода, однако можно предположить одновременное течение этих процессов, при этом конверсия метана является комбинированной при участии (CO₂ либо H₂O) и кислорода оксида.

Исследования [1,2], проводимые для получения синтез-газа методом парциального окисления метана (ПОМ) при участии кислорода, опираются на два гипотетических механизма процесса:

1) последовательный механизм — глубокое окисление метана до CO₂ и H₂O кислородом катализатора (решеточным или адсорбированным) на первой стадии $CH_4 + 4O_{\text{кат}} = CO_2 + 2H_2O$ и участие продуктов в последующей паровой и углекислотной конверсии метана;

2) прямой механизм — полная диссоциация метана и кислорода на поверхности:



и взаимодействие адсорбированных частиц: $C + O_{\text{адс}} = CO$; $2H_{\text{адс}} = H_2$.

Необходимо также учитывать, что на механизм ПОМ оказывает влияние ряд факторов, в частности состояние поверхности катализатора: дисперсность, степень его окисления, характер взаимодействия металла (оксида) с углеродом, кислородом и водородом; условия процесса. Учитывая многочисленность факторов и их изменчивостью в ходе процесса, сложно провести границ между указанными механизмами синтеза метана.

Каталитической поверхностью в процессе восстановления может быть, в том числе и поверхность оксида, являющаяся к тому же источником кислорода для ПОМ. Можно допустить, что при конверсии метана за счет кислорода оксида одновременно протекают различные реакции, в результате которых образуется восстановительный газ (H₂, CO), происходит удаление кислорода оксида (восстановление) и формирование фаз - продуктов (карбидов, металлических растворов и др.). Присутствие в системе изначально H₂O (или CO₂) дополнительно инициирует паровую (углекислотную) конверсию метана. По нашим представлениям восстановление Cr₂O₃ смесями метана с водяным паром (CO₂) реализуется по первому механизму. Вместе с тем остается не до конца разработанной и подтвержденной экспериментально модель

"пошагового" участия молекулы метана в процессе восстановления оксида хрома смесями. С высокой вероятностью можно предположить, что CH_4 подвергается конверсии, в то время как диспропорционирование менее вероятно. Представленные выше механизмы конверсии метана также не дают детальной картины, а только общие направления. Сложно представить, что молекула CH_4 , проходя через ряд этапов диссоциации, не взаимодействует с кислородом решетки оксида, либо с окислительными компонентами газовой фазы. Допуская, что превращение метана происходит на поверхности оксида, можно выстроить гипотетическую модель процесса:

1. CH_4 , попадая на поверхность оксида, подвергается ПОМ, обеспечивая при этом восстановление и образование газовой фазы сложного состава – CO , CO_2 , H_2 , H_2O . Образующиеся молекулы H_2 и CO будут "конкурировать" с метаном за кислород оксида, снижая долю ПОМ.

2. Некоторое снижение "окислительного потенциала поверхности" создает предпосылки для вовлечения в процесс конверсии водяного пара (CO_2).

3. Появление металлической поверхности может активировать процессы распада CH_4 и CO с образованием сажистого углерода. Этот факт имеет многочисленные экспериментальные подтверждения.

4. Образующийся активный углерод (аморфный) растворяется в металлической фазе, достигает пересыщения, что приводит к появлению карбидной фазы. Одновременно углерод подвергается газификации за счет H_2O и CO_2 с образованием восстановительных газов H_2 и CO , а также в иной форме взаимодействует с оксидом. Ввод в систему одновременно с метаном и водяного пара (CO_2) делает процесс газификации еще более термодинамически предпочтительным, но в определенном температурном диапазоне.

Выполнено термодинамическое моделирование процесса восстановления оксида хрома смесями $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}$. Формальный термодинамический анализ показывает, что до температуры $\sim 1200\text{K}$ в системе происходит диспропорционирование метана, что сопровождается возрастанием доли водорода и углерода. При этом в системе практически восстановление не протекает. Переход через температуру 1200K меняет картину процесса: образуется Cr , снижается углерод и оксид хрома, возрастает H_2 (практически при неизменном CO), постепенно нарастает доля Cr_3C_2 , причем в количестве значительно большем, чем возможно по реакции: $3\text{Cr} + 2\text{C} = \text{Cr}_3\text{C}_2$. Следует отметить, что появление хрома наблюдается при

температуре ниже термодинамической температуры начала восстановления оксида хрома углеродом. Термодинамически восстановление до металлического хрома требует значительно более высоких температур. Переход через температуру 1260К приводит к росту концентрации H_2O и CO_2 и появлению карбидов Cr_7C_3 и Cr_3C_2 , что также ниже термодинамически разрешенной температуры начала восстановления оксида хрома. В данном случае появление $\text{Cr}_{\text{мет}}$ при $T \sim 1200\text{K}$ вероятно связано с участием метана в процессе по механизму, который реализуется через стадию:



Промежуточные продукты или атомы сажистого углерода, возможно, восстанавливают Cr_2O_3 при более низких температурах. При температуре 1300К практически весь оксид восстановлен, содержание углерода близко к нулю, H_2O и CO_2 достигают максимума. Максимальные значения по H_2O и CO_2 можно объяснить участием непосредственно метана в процессе восстановления, который предполагает на первой стадии глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O кислородом оксида $\text{CH}_4 + 4\text{O}_{\text{кат}} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и участие продуктов в последующей паровой и углекислотной конверсии метана. Переход через температуру 1300К сопровождается распадом метана, что подтверждается возрастанием углерода и водорода (при $\text{CO} \approx \text{const}$). Одновременно в системе снова появляется $\text{Cr}_{\text{мет}}$, а также незначительным снижется доля Cr_3C_2 и возрастает Cr_7C_3 . Последнее, вероятно, связано с газификацией высшего карбида водяным паром. Появление хрома при данной температуре также термодинамически запрещено, но участие метана вносит свои коррективы.

Введение в систему углерода, как замену части метана, термодинамическую картину процесса не изменяет, а смещает в область более высоких температур ~на 50К. Можно предположить, что меньшее количество метана участвует в ПОМ, часть H_2O газифицирует внесенный в систему углерод, поэтому количественно возрастание водяного пара при $T \sim 1350\text{K}$ несколько ниже, чем в первом варианте.

Введение в систему кислорода, как замену части H_2O , создает благоприятные условия для реализации более глубокой конверсии метана. Однако, положительный эффект конверсии метана парокислородными смесями слабо коррелируется на восстановление оксида хрома смесями $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. В равновесной газовой фазе при введении в систему кислорода снижается суммарная доля H_2 и CO , т.е. использование смесей $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ при

восстановлении оксида хрома термодинамически менее эффективно. Использование смеси $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ очень незначительно влияет на конверсию метана, а также снижает термодинамическую предпочтительность восстановления Cr_2O_3 по сравнению с $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ и $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что для смеси $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ в продуктах восстановления кроме CO и H_2 может присутствовать углерод. Высокий восстановительный потенциал в данном варианте процесса может быть использован для восстановления оксидом, но это предполагает иную схему организации процесса и дополнительное исследование.

Выводы. Восстановление оксида хрома смесями $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$, $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2$ термодинамически может быть реализовано в области температур, исключающих расплавление шихты. В результате такого процесса образуется карбидная фаза, а также газовая фаза, которая имеет высокий восстановительный потенциал и может использоваться в дальнейших технологических схемах. Однако, вместе с тем представляется возможным регулировать содержание углерода в губчатой лигатуре посредством подбора оптимального состава исходной газовой смеси.

Литература

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана / Арутюнов В.С., Крылов О.В. //Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 1216-1245.
2. Hu Y.H. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO_2 Reforming / Hu Y.H., Ruckenstein E. //Adv. Catal. – 2004. – V. 48. – P. 297-345.

Reference

1. Arutyunov V.S. Okislitel'naya konversiya metana / Arutyunov V.S., Kryilov O.V. //Uspehi himii. – 2005. – Т. 74. – Vyip. 3. – S. 1216-1245.
2. Hu Y.H. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO_2 Reforming / Hu Y.H., Ruckenstein E. //Adv. Catal. – 2004. – V. 48. – P. 297-345.