

DOI: 10.34185/1991-7848.2020.01.03

УДК 669.26:536.71:547.211

А.М. Гришин, А.А. Надточий, Н.М. Великонская, Е.С. Зыкин

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА СМЕСЯМИ $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ И CH_4+CO_2

В работе выполнен термодинамический анализ восстановления оксида хрома смесями CH_4-CO_2 , $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ с целью определения оптимальных условий, обеспечивающих получение губчатых лигатур с низким содержанием углерода. Проанализировано влияние частичной замены метана углеродом на термодинамическую предпочтительность процесса. Предложена физико-химическая модель участия молекулы CH_4 в процессе восстановления. Рассмотрены термодинамические особенности восстановления при различных соотношениях $\text{CH}_4 : (\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{O}_2)$, а также состава смеси $(\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2+\text{O}_2)$, которые обеспечивают условия для твердофазного восстановления оксидов и разрушения карбидов продукта.

Ключевые слова: оксид хрома, твердофазное восстановление, метан, синтез-газ, физико-химическая модель.

Постановка задачи

Применение углеводородных газов в различных технологических схемах в последние годы интенсивно развивается. В значительной мере это касается метана. Введение "сырого" метана в высокотемпературный металлургический агрегат инициирует различные превращения, которые зачастую сложно комплексно анализировать. Разработка физико-химической модели использования метана в процессах твердофазного восстановления хромсодержащего сырья позволит создать технологические основы получения многокомпонентных губчатых лигатур на основе хрома.

Анализ последних исследований и публикаций

До настоящего времени нет научно обоснованного представления о термодинамических закономерностях участия метана в процессе восстановления оксидов. Остается дискуссионным вопрос о физико-химической модели участия молекулы CH_4 в процессе восстановления. Известно, что CH_4 на каталитической поверхности конвертируется водяным паром, что является основным методом производства водорода и синтез-газа (смесь CO и H_2 в различных соотношениях) [1,2]. Полученный таким образом газ может использоваться в процессах газового или комплексного восстановления оксидов. В металлургическом производстве роль

каталитической поверхности могут выполнять компоненты твердой шихты, стенки реакторов, металлическая или оксидная фаза. Вместе с тем восстановление оксидов метаном сопровождается отложением сажистого углерода по реакциям распада CH_4 и CO , причем первая эндотермическая, вторая реакция экзотермическая. Термодинамически суммарное отложение углерода с повышением температуры снижается, при этом основное количество углерода образуется по реакции распада метана. Для предотвращения отложения углерода, катализаторы модифицируются благородными металлами [3]. Негативное влияние сажистого углерода, заключающееся в блокировании реакционной поверхности, возможно устранить путем добавления к метану углекислого газа либо водяного пара, т.е. восстановление смесями $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Равновесная газовая фаза восстановления оксида хрома смесями $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ содержит высокую концентрацию CO и H_2 , что позволяет использовать ее далее в технологическом процессе. Выбор оптимальных составов смесей может обеспечить как восстановление хромсодержащих материалов, так и обезуглероживание продукта [4]. Однако термодинамический анализ такой системы весьма затруднен, т.к. одновременно по сложно сопряженной схеме могут протекать различные процессы: конверсия метана; диспропорционирование метана; газификация углерода; прямое восстановление оксида метаном; восстановление оксида синтез-газом; реакция водяного газа; реакция Будуара.

Цель исследования

Разработка физико-химических основ производства губчатых лигатур с низким содержанием углерода методом твердофазного восстановления с участием газовых смесей $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ невозможна без разработки физико-химической модели и детального термодинамического анализа процесса, которые позволят представить механизм участия метана в рассматриваемой системе.

Изложение основного материала исследования

В работе выполнен термодинамический анализ восстановления оксида хрома смесями $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$, $\text{CH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с целью определения оптимальных условий, обеспечивающих получение губчатых лигатур с низким содержанием углерода. Проанализировано влияние частичной замены метана углеродом на термодинамическую предпочтительность процесса.

Результаты расчета ΔG^0 реакций восстановления оксида хрома при разных соотношениях C/CH_4 свидетельствуют о негативном влиянии замены CH_4 на углерод. Замена метана на углерод для смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ имеет больший эффект,

чем для $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$. С термодинамической точки зрения наиболее эффективным восстановителем для оксида хрома является углерод. Однако такой несколько упрощенный подход к анализу результатов не может быть убедительным. Полноценная картина процесса может быть получена посредством разработки физико-химической модели процесса, которая позволит представить механизм участия метана в рассматриваемой системе.

Исследования, проводимые для получения синтез-газа методом парциального окисления метана (ПОМ) при участии кислорода и дальнейшее превращение CH_4 в химические соединения, опираются на два гипотетических механизма процесса [5-7]:

1) последовательный механизм — глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O кислородом катализатора (решеточным или адсорбированным) на первой стадии $\text{CH}_4 + 4\text{O}_{\text{кат}} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ и участие продуктов в последующей паровой и углекислотной конверсии метана;

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

$\text{CH}_4 = (\text{через этапы } \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH} \rightarrow \text{C}) = \text{C} + 4\text{H}_{\text{адс}}; \text{O}_2 = 2\text{O}_{\text{адс}}$
и взаимодействие адсорбированных частиц:



Необходимо также учитывать, что на механизм ПОМ оказывают 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 изменчивость в ходе процесса, сложно провести границ между указанными механизмами синтеза метана.

Как отмечалось выше, каталитической поверхностью в процессе восстановления может быть, в том числе и поверхность оксида, являющаяся к тому же источником кислорода для окисления метана. Можно допустить, что при конверсии метана за счет кислорода оксида одновременно протекает различные реакции, в результате которых образуется восстановительный газ (H_2 , CO), происходит удаление кислорода оксида (восстановление) и формирование фаз - продуктов (карбидов, металлических растворов и др.). Присутствие в системе изначально H_2O (либо CO_2) дополнительно инициирует паровую (углекислотную) конверсию метана. Допуская, что превращение метана происходят на поверхности оксида, можно выстроить гипотетическую модель процесса:

1. CH_4 , попадая на поверхность оксида, подвергается окислению, обеспечивая при этом восстановление оксида 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 окисления метана;

2. Некоторое снижение "окислительного потенциала поверхности" создает предпосылки для вовлечения в процесс конверсии H_2O (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.

Представляет интерес влияние температуры на равновесие исследуемой системы в целом, а не только газовой фазы. С этой целью выполнено термодинамическое моделирование процесса восстановления оксида хрома смесями CH_4+H_2O с использованием комплекса HSC Chemistry 6.0.

Результаты моделирования представлены на рисунке 1.

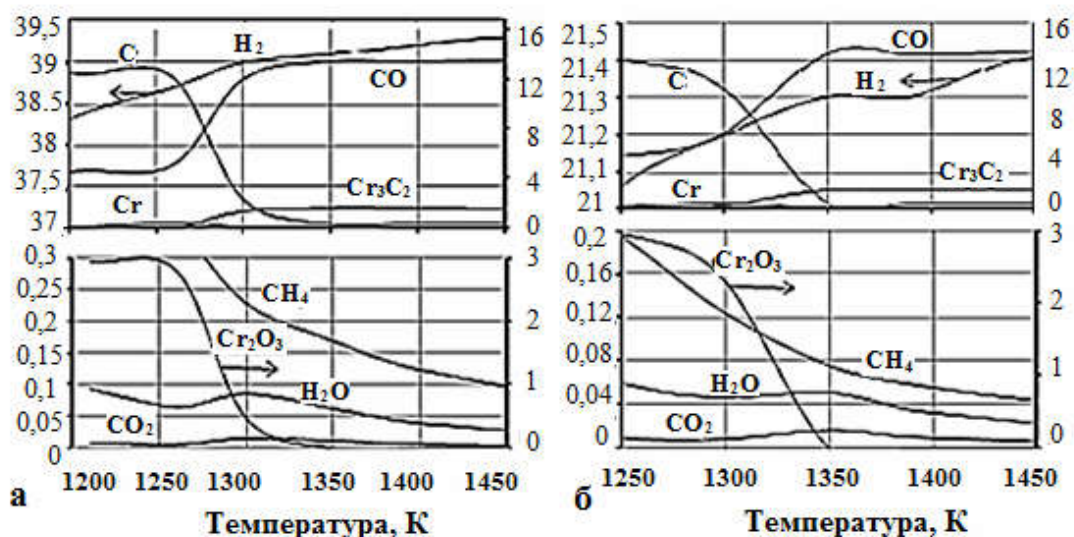


Рисунок 1 – Термодинамическое моделирование восстановления Cr_2O_3 смесями а) CH_4+H_2O , б) CH_4+H_2O+C (по оси y – содержание компонента, моль)

Формальный термодинамический анализ показывает, что до температуры $\sim 1200K$ в системе происходит диспропорционирование метана, что сопровождается возрастанием доли водорода и углерода. При этом в системе практически отсутствуют хром или его карбиды, т.е. восстановление не

протекает. Переход через температуру 1200К меняет картину процесса: образуется Cr, снижается углерод и оксид хрома, возрастает H₂ (практически неизменным остается CO), постепенно нарастает доля Cr₃C₂, причем в количестве значительно большем, чем возможно по реакции: 3Cr + 2C = Cr₃C₂.

Вероятно, образование карбида происходит как по приведенной реакции, так и непосредственно в процессе восстановления оксида хрома, что требует дополнительного исследования. Следует отметить, что появление хрома наблюдается при температуре ниже термодинамической температуры начала восстановления оксида хрома углеродом. По расчетам авторов [8] минимальное значение этой температуры при восстановлении до карбида Cr₃C₂ составляет ~1375К. Термодинамически восстановление до металлического хрома требует значительно более высоких температур. В данном случае появление Cr_{мет} при T~1200К вероятно связано с участия метана в процессе по прямому механизму, который реализуется через стадию:



Промежуточные продукты или атомы сажистого углерода, возможно, восстанавливают Cr₂O₃ при более низких температурах. Однако сложно объяснить, почему хром, имея высокое сродство к углероду, не превращается в карбид. Переход через температуру 1260К приводит к росту концентрации H₂O и CO₂ и появлению карбидов Cr₇C₃ и Cr₃C₂, что также ниже термодинамически разрешенной температуры начала восстановления оксида хрома. При температуре 1300К практически весь оксид восстановлен, содержание углерода близко к нулю, H₂O и CO₂ достигают максимального значения. Максимальные значения по H₂O и CO₂ можно объяснить участием непосредственно метана в процессе восстановления по приведенному ранее механизму (последовательный) ПОМ. Этот механизм предполагает на первой стадии глубокое окисление метана до CO₂ и H₂O кислородом оксида (решеточным или адсорбированным) CH₄ + 4O_{кат.} = CO₂ + 2H₂O и участие продуктов в последующей паровой и уголекислотной конверсии метана. Также следует отметить и более резкое снижение доли метана, что вероятно также связано с прямым вовлечением в процесс восстановления метана. Переход через температуру 1300К сопровождается распадом метана, что подтверждается возрастанием углерода и водорода (при CO ≈ const). Одновременно в системе снова появляется Cr_{мет} с незначительным снижением Cr₃C₂ и возрастанием Cr₇C₃. 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 (рис. 1, б), а смещает в

область более высоких температур ~ на 50К. Можно предположить, что меньшее количество метана участвует в окислении метана, часть H_2O газифицирует внесенный в систему углерод, поэтому количественно возрастание водяного пара при $T \sim 1350K$ несколько ниже, чем в первом варианте. Приоритет газификации углерода водяным паром перед окислением метана косвенно подтверждается тем, что сажистый углерод удаётся удалить введением водяного пара. Перемещение концентрационного пика водяного пара в более высокотемпературную область вероятно связано со снижением восстановительного потенциала углерода за счет уменьшения доли "активного" углерода, образовавшегося при распаде метана.

Окончание восстановления оксида хрома достигается при $T \sim 1370K$. При дальнейшем повышении температуры незначительно увеличивается углерод и H_2 , снижается концентрация H_2O и CO_2 , а количество CO остается неизменным. Это может быть следствием одновременного распада и конверсии оставшегося метана.

Известно, что кислородная конверсия метана термодинамически наиболее предпочтительна, однако в процессе восстановления важно также минимизировать в равновесной газовой фазе концентрацию окислителей – H_2O , CO_2 и O_2 . Введение в систему кислорода, как замену части H_2O , создает благоприятные условия для реализации более глубокой конверсии метана, как звено процесса с образованием большего количества молей H_2+CO . Однако, положительный эффект конверсии метана парокислородными смесями слабо коррелируется на восстановление оксида хрома смесями $CH_4+H_2O+O_2$. Вероятно, звено конверсии метана не является термодинамически значимым в процессе восстановления оксида хрома, а участие метана может реализовываться, например, через его распад либо посредством прямого взаимодействия. Вместе с тем, по мнению авторов [9] молекула метана распадается на активном центре катализатора (оксида), а образовавшийся поверхностный углерод реагирует с решеточным кислородом оксида (в нашем варианте хрома) с образованием CO . Происходит вовлечение в восстановление "активных" атомов углерода или промежуточных продуктов диссоциации молекулы CH_4 . Вместе с тем кинетические особенности процесса твердофазного восстановления Cr_2O_3 метаном могут свидетельствовать об ином механизме процесса.

Практический интерес для процесса конверсии метана представляет также наличие в системе карбидов, которые, по мнению авторов [10], могут служить каталитической поверхностью. Однако, такая поверхность может подвергаться дезактивации с переходом в оксид. Важно также, что углерод при конверсии на карбидной поверхности не образуется, но как это отразится на

процессе восстановления в целом сложно представить. Восстановление оксида хрома паро-метановой смесью в области умеренных температур сопровождается образованием карбидной фазы. По нашим расчетам активное карбидообразование начинается при температурах, когда равновесная концентрация CH_4 близка к нулю. Как показало термодинамическое моделирование, появление металлического хрома наблюдается при температурах, когда в системе высокая равновесная концентрация Cr_2O_3 . Такое состояние системы можно приближенно рассматривать как физическую модель катализатора "металл, нанесенный на оксид с основными свойствами". Углекислотная конверсия метана на таком катализаторе имеет сложный механизм, при этом CH_4 диспропорционирует на поверхности металла, а CO_2 взаимодействует с оксидом, но это необходимо проанализировать. Ключевым моментом реализации такого механизма, по мнению [11], является появление в системе интермедиата CH_xO .

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, становится термодинамически менее эффективным.

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 $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. Однако, следует отметить, что в продуктах восстановления кроме CO и H_2 по стехиометрии может присутствовать углерод, таким образом высокий восстановительный потенциал в данном варианте процесса ($\text{C}+\text{CO}+\text{H}_2$) может быть использован для восстановления других оксидов, 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. Вместе с тем представляется возможным регулировать содержание углерода в губчатой лигатуре посредством подбора оптимального состава исходной газовой смеси. Проведенный термодинамический анализ процесса восстановления Cr_2O_3 смесями метана с окислителями необходимо дополнить кинетическими исследованиями и изменениями фазового состава, что будет предметом дальнейшей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез / Э.А. Караханов // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - Т. 3. - С. 69-74.
2. Алхазов Т.Г. Высокоселективные катализаторы окисления углеводородов / Алхазов Т.Г., Марголис Л.Я. - М.: Химия, 1988. - 191 с.
3. Ramirez-Cabrera E., Atkinson A., Chadwick D. Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V. 36. № 3. P. 193-206.
4. Симонов В.К. Термодинамические предпосылки окислительного обезуглероживания карбидов хрома в твердых фазах / В.К. Симонов, А.М. Гришин // ЭлектроМеталлургия. - №8. - 2016. - С.16-20.
5. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия метана / Арутюнов В.С., Крылов О.В. //Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - Вып. 3. - С. 1216–1245.
6. Hu Y.H. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming / Hu Y.H., Ruckenstein E. //Adv. Catal. - 2004. - V. 48. - P. 297–345.
7. Арутюнов В.С. Окислительные превращения метана / Арутюнов В.С., Крылов О.В. - М.: Наука, 1998. - 361 с.
8. Симонов В.К. О механизме твердофазного восстановления Cr₂O₃ углеродом / Симонов В.К., Золотарева В.В., Власенко В.Н. // Теория и практика металлургии. - 1998. - №2. - С.17-20.
9. Достижения в производстве синтез-газа <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/34.pdf>.
10. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide / Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvarez C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H. // J. Catal. 1998. Vol. 180. P. 85-100.
11. Bradford M.C.J. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts / Bradford M.C.J., Vannice M.A. // Journal of Catalysis. 1998. Vol. 173. №1. P. 157-171.

REFERENCES

1. Karahanov E.A. Sintez-gaz kak alternativa nefiti. 1. Protsess Fishera-Tropsha i okso-sintez / E.A. Karahanov // Sorosovskiy obrazovatelnyiy zhurnal. - 1997. - Т. 3. - S. 69-74.
2. Alhazov T.G. Vvisokoselektivnyie katalizatoryi okisleniya uglevodorodov / Alhazov T.G., Margolis L.Ya. - М.: Himiya, 1988. - 191 s.
3. Ramirez-Cabrera E., Atkinson A., Chadwick D. Reactivity of ceria, Gd- and Nb-doped ceria to methane // Applied Catalysis B: Environmental. 2002. V. 36. № 3. P. 193-206.
4. Simonov V.K. Termodinamicheskie predposylki okislitel'nogo obezuglerozhivaniya karbidov hroma v tverdyih fazah / V.K. Simonov, A.M. Grishin // ElektroMetallurgiya. - #8. - 2016. - S.16-20.
5. Arutyunov V.S. Okislitel'naya konversiya metana / Arutyunov V.S., Kryilov O.V. //Uspehi himii. - 2005. - Т. 74. - Vyip. 3. - S. 1216–1245.
6. Hu Y.H. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming / Hu Y.H., Ruckenstein E. //Adv. Catal. - 2004. - V. 48. - P. 297-345.
7. Arutyunov V.S. Okislitel'nyie prevrascheniya metana / Arutyunov V.S., Kryilov O.V. - М.: Nauka, 1998. - 361 s.
8. Simonov V.K. O mehanizme tverdogfaznogo vosstanovleniya Cr₂O₃ uglerodom / Simonov V.K., Zolotareva V.V., Vlasenko V.N. // Teoriya i praktika metallurgii. - 1998. - #2. - S.17-20.
9. Dostizheniya v proizvodstve sintez-gaza <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/34.pdf>.
10. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and tungsten carbide / Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J., Marquez-Alvarez C., Sloan J., Tsang S.C., Green M.L.H. // J. Catal. 1998. Vol. 180. P. 85-100.
11. Bradford M.C.J. CO₂ Reforming of CH₄ over Supported Pt Catalysts / Bradford M.C.J., Vannice M.A. // Journal of Catalysis. 1998. Vol. 173. №1. P. 157-171.

Received 08.01.2020.

Accepted 15.01.2020.

**THERMODYNAMIC LAWS OF CHROMIUM REDUCTION BY MIXTURES OF
CH₄ + H₂O AND CH₄ + CO₂**

The development of a physico-chemical model of methane behavior in the processes of solid-phase reduction of chromium-containing raw materials will allow us to create the technological basis for the production of multicomponent sponge ligatures. The reduction of oxides with methane is accompanied by the deposition of soot carbon. The negative effect of carbon black, which is blocking the reaction surface, can be eliminated by adding carbon dioxide or water vapor to methane. A thermodynamic analysis of the reduction of chromium oxide with mixtures of CH₄-CO₂, CH₄-H₂O was carried out. The effect of the partial replacement of methane by carbon on the thermodynamic preferences of the process is analyzed. A physicochemical model of the behavior of the CH₄ molecule in the recovery process is proposed. The thermodynamic features of reduction at various ratios of CH₄ are considered: (H₂O, CO₂, O₂), as well as the composition of the mixture (H₂O+CO₂+O₂), which ensure the conditions of solid-phase reduction of oxides and the product of carbide destruction. The use of CH₄ + H₂O + O₂ mixtures in the reduction of chromium oxide is thermodynamically less effective. The use of a mixture of CH₄ + H₂O + CO₂ has a very insignificant effect on the conversion of methane, and also reduces the thermodynamic preference for the reduction of Cr₂O₃ in comparison with CH₄ + H₂O + O₂ and CH₄ + H₂O. However, it should be noted that in addition to CO and H₂, carbon can be present in the reduction products, so the high reduction potential in this process variant (C+CO+H₂) can be used to reduce oxides. The reduction of chromium oxide with mixtures of CH₄ + H₂O + O₂, CH₄ + H₂O, and CH₄ + H₂O + CO₂ can be thermodynamically realized in the temperature range excluding the melting of the charge. As a result of this process, a carbide phase is formed, as well as a gas phase, which has a high reduction potential and can be used in further technological schemes. Meanwhile, it seems possible to control the carbon content in the sponge ligature by selecting the optimal composition of the source gas mixture.

Keywords: chromium oxide, solid-phase reduction, methane, synthesis gas, physicochemical model

Гришин Олександр Михайлович – к.т.н., доцент кафедри теорії металургійних процесів та хімії, Національна металургійна академія України, Дніпро.

Надточій Анжела Анатоліївна – к.т.н., доцент кафедри теорії металургійних процесів та хімії, Національна металургійна академія України, Дніпро.

Великонська Наталія Михайлівна – завідувачка відділом аспірантури і докторантури, Національна металургійна академія України, Дніпро.

Зикін Євгеній Сергійович – студент кафедри теорії металургійних процесів та хімії, Національна металургійна академія України, Дніпро.

Gryshyn Oleksandr – Cand. of Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro.

Nadtochij Angela – Cand. of Sci. (Tech.), Associate Professor of the Department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro.

Velykonska Nataliia – Head of the Department of Postgraduate and Doctoral Studies, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro.

Zykin Yevhenii – student of the department of Theory of Metallurgical Processes and Chemistry, National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro.