

УДК 621: 762: 541:128: 13

**В.В.Пасичный**, канд.техн.наук, **В.С.Зенков**, канд.хим.наук (Ин-т проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев)

## **О получении водорода металло-паровым методом при использовании вольфрамсодержащих отходов и нагреве в солнечных печах**

*Прецизионным термогравиметрическим методом исследованы кинетические характеристики окисления отходов на основе вольфрама, как основного процесса в технологии получения водорода металло-паровым способом. Рассмотрено влияние различных факторов на степень и скорость окисления металла. Работа нацелена на использование в качестве источника нагрева концентрированной солнечной энергии. Проведены предварительные исследования процесса при нагреве на установке лучистого нагрева УРАН-1 как имитаторе солнечной печи.*

**Ключевые слова:** водород, вольфрам, отходы, водопаровое окисление, кинетика окисления, солнечная энергия.

*Прецизійним термогравіметричним методом досліджено кінетичні характеристики окиснення водяною парою відходів на основі вольфраму як основного процесу в технології одержання водню метало-паровим способом. Розглянуто вплив різних факторів на ступінь та швидкість окиснення металу. Робота спрямована на використання у якості джерела нагріву концентрованої сонячної енергії. Проведено попередні дослідження процесу при нагріві на установці променевого нагріву УРАН-1 як імітаторі сонячної печі.*

**Ключові слова:** водень, вольфрам, відходи, водопарове окиснення, кінетика окиснення, сонячна енергія.

**Введение.** Водород считается одним из наиболее перспективных экологически чистых энергоносителей будущего. Среди множества способов его получения не последнее место занимает металлопаровой метод с использованием для нагрева реактора концентрированной солнечной энергией. Процесс включает циклические стадии окисления металла парами воды и стадии его восстановления (редокс-циклы). Наиболее изученными являются процессы, в которых в качестве рабочих металлов используются цинк или железо [1, 2]. Одновременно продолжается поиск наиболее оптимальных металлов и композиций. Особый интерес проявляется исследователями к возможности использования вольфрама в металло-паровом процессе получения водорода [3, 4], несмотря на большую потребность в технических отраслях и стратегический характер этого металла для большинства стран. В Институте проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины (ИПМ НАНУ) на протяжении ряда лет проводились исследования редокс-циклов с применением солнечных печей и окалины железа как отходов металлургического производства [5]. Одновременно в ИПМ НАНУ исследовались

процессы термического превращения промышленных отходов металлов и сплавов, содержащих вольфрам, молибден, кобальт и другие ценные вещества и соединения [6, 7]. Постановка данной работы явилась логическим продолжением предыдущих исследований.

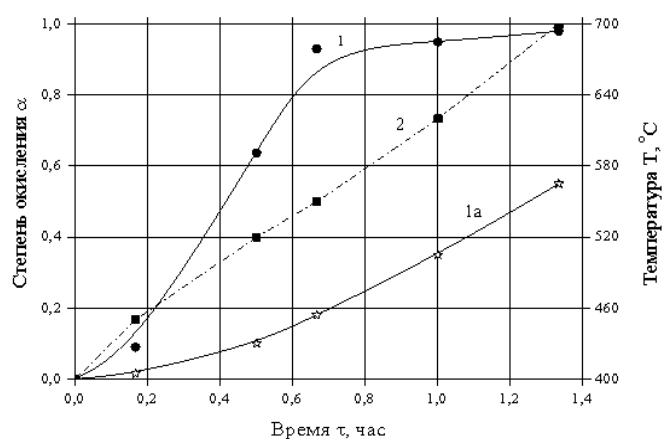
Целью данной работы является изучение кинетики окислительных процессов, данные о которых необходимы для технологических разработок и анализа возможности применения отходов материалов, содержащих вольфрам, в металло-паровых процессах получения водорода при нагреве экологически чистой концентрированной солнечной энергией. Учитывая слабую изученность процессов окисления вольфрамсодержащих материалов парами воды, работа методически делится на две части: исследование прецизионным термогравиметрическим методом при электронагреве и методом нагрева концентрированным светом, имитирующим солнечную энергию, на установке УРАН-1. В данной статье основное внимание уделено прецизионной методике, и приведены лишь предварительные результаты экспериментов при лучистом нагреве.

**Методика и объект исследований.** В разрабатываемых технологических схемах получения водорода, как и в случаях регенерации вольфрама из отходов, необходимо учитывать особенности исходных перерабатываемых материалов. Они могут отличаться как по содержанию вольфрама и других компонентов, так и по гранулометрическим параметрам или геометрическим размерам поступающего на переработку сырья. Как известно, активность, температурные параметры начала взаимодействия реагентов, скорость протекания окислительно-восстановительных процессов зависят от развитости реакционной поверхности используемых материалов. В связи с этим представлялось интересным изучение влияния размерного фактора на кинетику окислительных процессов в стадиях термохимического разложения воды с образованием водорода.

Для изучения взаимодействия в системе "твёрдое тело – газ" применялся термогравиметрический (микровесовой) метод. В автоматическом режиме непрерывно определялся не только вес окисляемого в парах воды используемого металла, но и скорость его изменения в ходе процесса. Разработанная методика позволяет изучать кинетику гетерогенных процессов "газ – твёрдое тело" в широком интервале давлений и интервале температур от 20 до 1100°C. Чувствительность измерительной системы составляла  $1 \cdot 10^{-5}$  г. Навески испытываемых материалов (порошка и образцов проволоки металлического вольфрама) брались в интервале массы 75÷100 мг. Сравнительные окислительные процессы вольфрамового материала проводились в потоке воздуха и в насыщенных парах воды в потоке  $N_2$  при температуре 30°C и давлении  $P_{H_2O} = 4,325$  кПа. Скорость газовых потоков составляла 50 мл/мин. В исследованиях окислительных процессов использовали порошок вольфрама марки "ПВТ" с удельной поверхностью  $S_{уд} = 0,11$  м<sup>2</sup>/г и образцы вольфрамовой проволоки ТУ 48-9-45-67 диаметром: 0,057 мм ( $S_{уд} = 3,66 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/г); 0,1 мм ( $S_{уд} = 5,43 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/г); 0,3 мм ( $S_{уд} = 8,35 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/г).

**Результаты термогравиметрических экспериментов.** На рис. 1 представлены кинетические кривые процессов окисления порошка вольфрама в неизотермических условиях в воз-

духе (кривая 1) и парах воды (кривая 1a) при поднятии температуры в реакционной системе от комнатной температуры до 700°C. Режим поднятия температуры отображается кривой 2, которая относится ко второй температурной оси ординат  $T, ^\circ C$ . Эксперимент показывает, что заметное окисление порошка вольфрама начинается в температурном интервале, превышающем 400°C как в потоке воздуха, так и в парах воды, содержащихся в потоке азота. Степень окисления  $\alpha$  в потоке воздуха за 0,8 ч протекания процесса приближается к заключительной стадии ( $\alpha$  близка к единице). Кривая выходит на плато при 600°C. Степень окисления порошка вольфрама в парах воды достигает значения 0,51 при 700°C в приведенном режиме поднятия температуры.

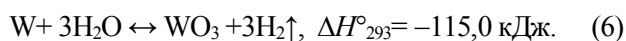
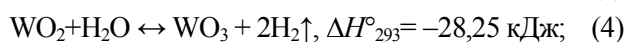
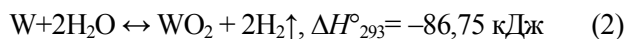


**Рис. 1.** Зависимость степени окисления от времени для порошка вольфрама марки ПВТ в неизотермическом режиме: 1 – в воздушной среде; 1a – в парах воды при  $P_{H_2O} = 3,229$  кПа; 2 – кривая поднятия температуры (относится к ординате  $T, ^\circ C$ ).

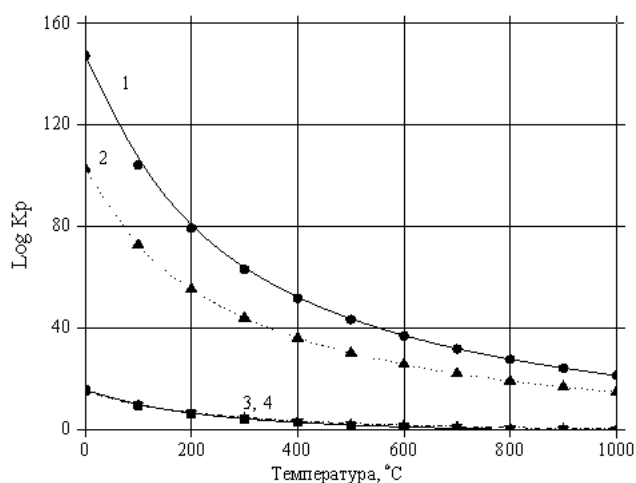
Из полученных экспериментальных данных при проведении неизотермического окислительного процесса видно, что активность кислорода воздуха выше кислорода, содержащегося в связанном состоянии в виде воды. Это говорит о более низкой химической активности воды в окислительном процессе в сравнении с активностью кислорода воздуха.

Термодинамические показатели исследуемых процессов могут оказывать влияние на кинетику окисления в отличающихся окислительных газообразных средах. Как видно из приведенных реакций (1)–(6), энтальпии реакций с участием воды значительно меньше энтальпий реакций с участием кислорода воздуха. Особенно заметно

различие значений энтальпии в стадии окисления парами воды диоксида вольфрама в триоксид.



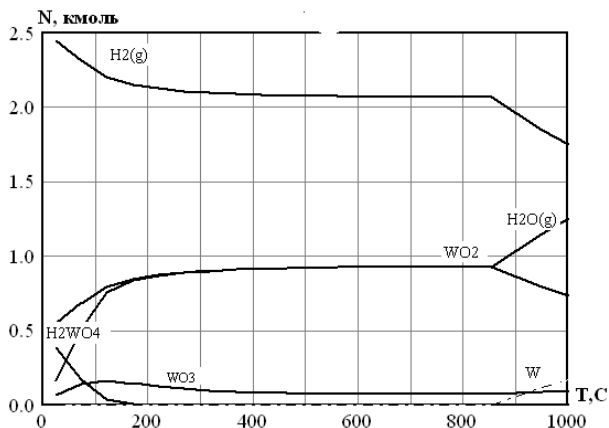
На рис. 2 представлена зависимость логарифма константы равновесия от температуры реакций окисления металлического вольфрама в среде кислорода и парах воды до дву- и триоксида вольфрама. Как видно на рис. 3 (кривая 1), в среде кислорода энергетически предпочтительна реакция окисления до  $WO_3$ . Константа равновесия реакции окисления металлического вольфрама в кислороде до  $WO_2$  (кривая 2) также имеет высокое значение и подтверждает возможность протекания стадийного протекания процесса  $W \rightarrow WO_2 \rightarrow WO_3$  [8–12].



**Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры реакций окисления вольфрама кислородом и парами воды:**  
 1 –  $W + 1,5O_2 \leftrightarrow WO_3$ ;  
 2 –  $W + O_2 \leftrightarrow WO_2$ ; 3 –  $W + 2H_2O_{(газ)} \leftrightarrow WO_2 + 2H_2\uparrow$ ;  
 4 –  $W + 3H_2O_{(газ)} \leftrightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow$ .

Следует учитывать, что вероятность образования фиксированных оксидных фаз зависит от кинетических параметров протекания исследуемых реакций, скорости процесса формирования фаз и их устойчивости при определённых основных термодинамических параметрах. Приведенные на рис. 2 зависимости в координатах логарифма  $K_p$  от температуры, реакций окисления вольфрама парами воды до  $WO_2$  и  $WO_3$  (реакции (2) и (6)) близки по

числовым значениям (кривые 3, 4). Однако константы равновесия реакции образования  $WO_2$  при температурах выше  $200^\circ\text{C}$  имеют большие значения по сравнению с константами равновесия реакции окисления до  $WO_3$ .  $K_p$  для  $WO_2$  при  $600^\circ\text{C}$  равна 1,825, а для  $WO_3$  – 1,076.



**Рис. 3. Диаграмма равновесного состояния в системе  $W-O_2-H_2$  в зависимости от температуры для реакции:**  
 $W + 3H_2O \leftrightarrow WO_3 + 3H_2\uparrow$ .

Следует отметить большое различие в значениях констант равновесия для реакций окисления с кислородом и с парами воды. Величины значений  $K_p$  могут оказывать значительное влияние на ход процесса в тех случаях, когда протекают реакции, лимитирующей стадией которых является внутренидиффузионная область доставки газообразного реагента. Это явление может наблюдаться в случае блокировки реакционной зоны продуктами реакции. Затрудняется поставка окисляющего реагента (в данном случае молекул воды) в глубину слоя порошка к частицам твердой фазы или к реакционному фронту через окисленный поверхностный слой частицы. В подобных случаях вероятно образование застойной локальной реакционной зоны на границе зёрен. В этих реакционных зонах может формироваться квазиравновесная область, влияющая на кинетические показатели протекающих физико-химических процессов.

На рис. 3 приведено равновесное состояние системы  $W-O_2-H_2$ , где протекает реакция окисления металлического вольфрама парами воды со стехиометрическим коэффициентом (без избытка воды), необходимым для образования триоксида вольфрама. Расчет реакции,

проведений с помощью термодинамической программы HSC 5.1, показывает, что в равновесном состоянии содержится примерно 0,9 моля  $WO_2$  и только 0,1 моля  $WO_3$ . Наблюдается термодинамическое соответствие полученных данных, приведенных на рис. 2 и 3, в предпочтительном содержании диоксида вольфрама в равновесной системе. В равновесных условиях при температуре выше  $850^\circ C$  вероятно протекание обратной восстановительной реакции. Водород системы начинает реагировать с оксидами вольфрама. Происходит образование металлического вольфрама и увеличение содержания воды.

Из приведенных графических термодинамических данных, относящихся к равновесному состоянию реакционной системы металлического вольфрама с парами воды, видно, что образование диоксида вольфрама более вероятно как при низких, так и при высоких температурах. Это определяет преимущественное образование в начальный момент на поверхности металла относительно плотной плёнки диоксида вольфрама, играющей защитную роль не только при низких, но и при повышенных температурах от дальнейшего развития окислительных процессов. Термодинамические данные, представленные на рис. 2 и 3, дают картину равновесного состояния системы без учета образования промежуточных оксидов между  $WO_2$  и  $WO_3$ . Несмотря на это, из полученных расчётных и литературных данных видно, что образующаяся фаза диоксида вольфрама будет оказывать существенное влияние на кинетику окислительных процессов металлического вольфрама.

По литературным данным кинетические результаты и законы окисления вольфрама в воздушной среде в интервале температур  $600 \div 1000^\circ C$  довольно противоречивы. Ссылка на работы Дани в [10] указывает, что закон окисления вольфрама на воздухе в указанном интервале температур имеет параболический характер. В других публикациях наблюдали закон как близкий к линейному, так и приближающийся к среднему между параболическим законом и линейным. Сравнительные исследования в приведенных работах давали сведения относительно

сложного механизма окисления вольфрама при высоких температурах. В этом случае на компактных массивных образцах возможно образование двухслойного оксида на поверхности окисляемого металла. Первого – наружного пористого слоя жёлтого цвета, состоящего из  $WO_3$ , и второго – внутреннего более темного плотного слоя. По литературным данным [8–10, 13] второй оксидный слой, с составом оксидов от  $WO_2$  и выше по отношению к кислороду, обладает хорошей сцепляемостью с поверхностью металлического вольфрама. Исходя из приведенных выше данных, следует ожидать аналогии кинетических закономерностей окисления вольфрама в парах воды.

На рис. 4 представлены зависимости скорости и степени окисления порошка металлического вольфрама парами воды в изотермическом режиме при  $600$  и  $700^\circ C$ .

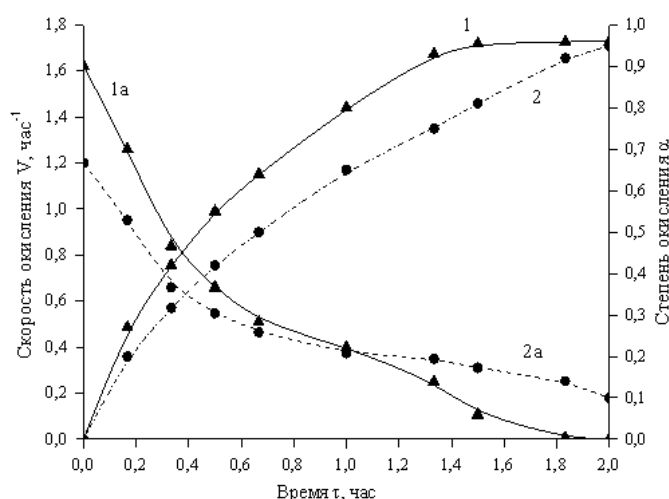


Рис. 4. Зависимость степени и скорости окисления порошка вольфрама парами воды от времени в изотермическом режиме: 1 и 1a – скорость и степень окисления соответственно,  $700^\circ C$ ; 2 и 2a – степень и скорость окисления соответственно,  $600^\circ C$ .

Следует отметить, что протекание процессов окисления в изотермическом и неизотермическом режиме характеризуется различными зависимостями. В неизотермических условиях проявляется S-образный вид кривой. Замечено [10, 14], что в неизотермическом режиме при медленном повышении температуры на поверхности металла образуется более плотная плёнка диоксида вольфрама, которая играет защитную роль и замедляет процесс окисления при переходе его в диффузионную стадию.

В изотермических условиях при выбранной температуре проведения процесса в момент напуска паров воды в реакционную систему происходит ударное взаимодействие реагентов. В нашем случае при 600°C в большей степени проявляется параболическая зависимость протекания окислительной реакции.

Максимальная скорость процесса окисления при 700°C наблюдается также в начальный момент и составляет  $V = 1,62 \text{ час}^{-1}$  (кривая 1). Кривая окисления начинает выходить на плато после 1,4 часа проведения процесса при достижении  $\alpha$ , превышающей значение 0,9.

Принимая во внимание результаты кинетических исследований взаимодействия порошка вольфрама типа "ПВТ" с парами воды, можно рекомендовать проведение процесса получения водорода при относительно низких температурах. В [4] исследовали процессы при температурах выше 1100°C. Но с нашей точки зрения окисление металлического вольфрама желательно проводить в температурном интервале 600÷900°C, т.е. не превышая температуры начала сублимации триоксида вольфрама, которая реально начинает проявляться выше 900°C.

Исходя из анализа полученных термодинамических и кинетических данных, можно сделать выводы о влиянии на окислительный процесс различных факторов. В водосодержащей реакционной системе наблюдались затруднения диффузии молекул воды в глубину слоя окисляемого порошка. Данное явление может также оказывать влияние на скоростные характеристики преобразования исследуемой макросистемы.

На рис. 5 приведены кинетические зависимости окислительных процессов металлического порошка вольфрама и его компактных образцов в виде проволоки диаметром 0,057, 0,1 и 0,3 мм в среде паров воды. Эксперимент проводился в неизотермическом временном режиме поднятия температуры (кривая 1).

Начальные температуры процесса окисления исходных образцов в парах воды превышают начальные температуры окисления аналогичных образцов в среде воздуха. Взаимодействие паров воды с порошком вольфрама регистрируется вы-

ше 450°C. Повышение начальной температуры взаимодействия говорит о меньшей активности паров воды в кинетической области окисления поверхности металлического вольфрама. Начало

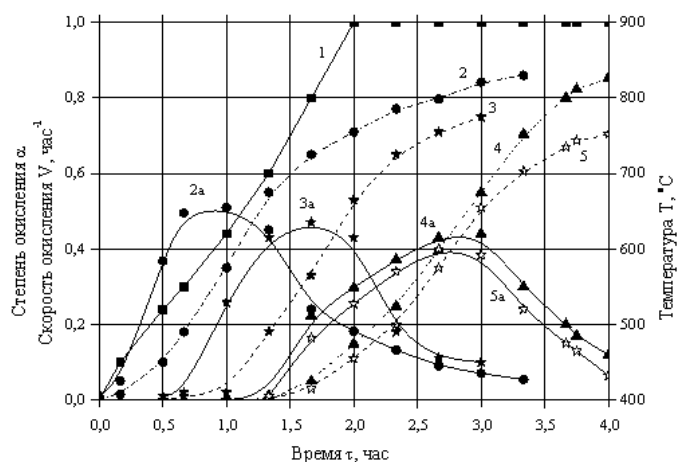


Рис. 5. Зависимость от изменения температуры во времени (кривая 1) степени и скорости окисления парами воды порошка вольфрама (кривая 2 и 2а) и проволоки вольфрама  $\varnothing 0,057$  (кривая 3 и 3а);  $\varnothing 0,1$  мм (кривая 4 и 4а);  $\varnothing 0,3$  мм (кривая 5 и 5а).

изменения массы образцов проволоки диаметром 0,1 и 0,3 мм, которые обладают относительно малоразвитой реакционной поверхностью, регистрируется при более высокой температуре — 700°C. Это связано не только с меньшей активностью молекул воды, но и с переходом лимитирующей стадии процесса из кинетической области взаимодействия реагентов в диффузионную область и область кинетики кристаллографических преобразований образцов вольфрама более крупного размера. Следует отметить увеличение времени окисления в парах воды однотипных образцов материалов и уменьшение степени завершенности процесса по сравнению с процессами, протекающими в воздушной среде. Так, если при одинаковых температурных режимах в среде воздуха порошок вольфрама окислялся до степени окисления 0,95 за 1 час, то в парах воды за 3 часа достигалась  $\alpha = 0,85$ . Образец проволоки диаметром 0,057 достигал  $\alpha \approx 0,75$  за 2,75 часа, а диаметром 0,3 мм за 4 часа достигалась  $\alpha$  близкой к значению 0,7.

Максимальная скорость окисления порошка вольфрама ( $V=0,51 \text{ час}^{-1}$ ) достигается при температуре немногим выше 600°C. Максимальная скорость окисления проволоки диаметром

0,057 мм ( $V=0,45 \text{ час}^{-1}$ ) достигнута в районе  $800^\circ\text{C}$ . Реакционная активность образца проволоки диаметром 0,3 мм уменьшается. Максимальная скорость принимает значение  $0,38 \text{ час}^{-1}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Как видно на рис. 5, максимальные скорости окисления проволоки различного диаметра близки друг к другу. Однако температура их достижения повышается по мере увеличения диаметра объекта от 600 до  $900^\circ\text{C}$ . Проявляется влияние геометрического размера окисляемого объекта на кинетику и температурный режим его преобразования. По мере увеличения размера происходит также изменение лимитирующей стадии окислительного процесса. Кинетическая стадия, определяющаяся физико-химическими и термодинамическими параметрами реакции взаимодействия металла с используемыми окислителями, меняется на лимитирующие стадии, которые определяются кинетикой диффузионных процессов, а также кинетикой разрушения исходного объекта и развитием поверхности, связанными с проявлением фазовых кристаллографических несоответствий по мере фазовых превращений.

Кинетические данные окислительных процессов необходимы для определения технологических параметров в вольфрамо-паровом методе получения водорода. На рис. 6 приведены экспериментально полученные зависимости от времени скорости образования водорода и его объёма при окислении 1 грамм-моля порошка вольфрама парами воды при  $600$  и  $700^\circ\text{C}$ . Как видно на рисунке, с повышением температуры значительно увеличивается скорость реакции. Максимальная скорость образования водорода при  $600^\circ\text{C}$  (кривая 2) составляет 80,6 литров в час с одного моля металлического вольфрама, а при  $700^\circ\text{C}$  (кривая 1) скорость образования водорода составляет уже 110 литров в час. За 1,4 часа при  $700^\circ\text{C}$  образуется 65 литров водорода. Скорость процесса снижается на порядок и в течение 0,4 часа приближается к нулевой отметке. За это же время при  $600^\circ\text{C}$  образуется 50 литров водорода с одного моля металлического вольфрама.

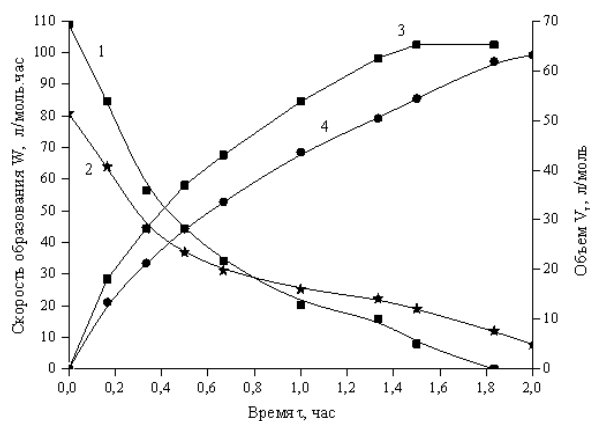


Рис. 6. Зависимость скорости образования и объёма получаемого водорода от времени: 1 – скорость и 3 – объём при  $700^\circ\text{C}$ ; 2 – скорость и 4 – объём при  $600^\circ\text{C}$ .

На завершение процесса требуется больше времени. В технологических и практических условиях параметры проведения процесса должны быть оптимизированы. Необходимо принять во внимание, что реакция окисления большой массы порошка должна проводиться с учётом дополнительной энергии, поступающей за счёт экзотермического эффекта. С нашей точки зрения, в целях энергосбережения температура паров воды не должна превышать температуру реакционной системы в отличие от рекомендаций, предложенных в [9]. Следует учитывать и то, что при температуре близкой к  $800^\circ\text{C}$  не происходит потери оксида вольфрама в связи с практическим отсутствием сублимационного эффекта.

**Предварительные эксперименты при лучистом нагреве** были проведены на установке УРАН-1. Цель их состояла в оценке работоспособности кварцевого реактора и всей технической оснастки, предназначенной для последующих исследований процессов получения водорода с использованием вольфрамсодержащих отходов. Источником концентрированного излучения в установке служит дуговая ксеноновая лампа типа ДКСШРБ-10000, концентратором светового потока – эллипсоидное зеркало диаметром 600 мм. Температуру в реакторе измеряли термопарой типа ХА. Парообразователь работал на электроэнергии (в случае солнечной печи нагрев будет солнечный). В качестве образцов использовали вольфрамовую проволоку диаметром 80 мкм в виде намотки  $\varnothing 10$  и длиной 20 мм. Вес образцов составлял около 4 г.

Эксперименты состояли в нагреве образца в реакторе, первоначально заполненного водой на 30%, до полного её испарения для удаления воздуха из реактора и последующего повышения температуры в нём до  $900 \pm 30^\circ\text{C}$ . Далее использовали периодический (с интервалом 2-3 мин) впрыск в реактор водопаровой смеси, приводивший к быстрому снижению температуры до  $800^\circ\text{C}$  и последующему в течение 1 мин подъёму её до прежнего уровня. Контрольный образец выдерживали в течение 30 мин в таком режиме, что привело к увеличению его первоначальной массы на 5,36% за счёт окисления. Рентгенофазовый анализ продуктов превращения образца в реакторе показал, что они целиком состоят из оксидов вольфрама (в порядке уменьшения количества каждой фазы):  $\text{WO}_3$ ,  $\text{W}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{WO}_{2,75}$ ),  $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$  ( $\text{WO}_{2,72}$ ),  $\text{WO}_2$ ,  $\text{W}_3\text{O}$  (мало), что свидетельствует о расщеплении паров воды с выделением водорода.

Предварительные эксперименты на установке УРАН-1 подтвердили работоспособность опытной оснастки и возможность получения водорода вольфрамо-паровым методом при лучистом нагреве, имитирующем солнечный поток; при этом был выявлен ряд технических недоработок, требующих устранения.

**Обсуждение результатов и выводы.** Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволяют, по мнению авторов, сделать ряд выводов.

1. Как в условиях термогравиметрической установки, так и при нагреве концентрированным излучением, которое имитировало процесс в солнечной печи, наблюдалось успешное окисление образцов вольфрамсодержащих отходов материалов за счет их термохимического взаимодействия с парами воды, что сопровождалось выделением водорода.

2. Факт окисления вольфрама подтверждался ожидаемым изменением массы образцов, разложением материалов на частицы с образованием типичных для оксидов этого металла цветных расцветок, а в случае лучистого нагрева в оптической печи УРАН-1 – результатами рентгенофазового анализа, который показал наличие в реакторе после завершения эксперимента только ок-

сидов вольфрама, хотя и различной степени окисления.

3. Использование в экспериментах образцов, которые отличались формой, размерами и удельной площадью поверхности, позволило определить кинетику термохимического превращения материала в зависимости от масштабного фактора и получить качественные, а для конкретных объектов и количественные характеристики процесса их окисления.

4. Полученные характеристики окисления вольфрамсодержащих материалов в неизотермическом режиме в сравнении с изотермическим свидетельствуют о наличии определенных различий в результатах, которые тем существеннее, чем больше продолжительность неизотермического режима по отношению к изотермическому и наоборот; фактор неизотермичности может иметь заметное влияние на кинетику превращения материала в случае, например, использования реактора, который вращается и имеет значительный градиент температур по своему объёму, или габариты обрабатываемых деталей значительно превышают размеры рабочей зоны нагрева, как это нередко наблюдается в концентраторах лучистого нагрева.

5. Дисперсные порошки вольфрама окисляются достаточно заметно при относительно низких температурах в интервале  $600 \div 800^\circ\text{C}$ ; компактные же образцы для сохранения скорости превращения материала требуют более высоких температур, однако температурный режим не должен существенно превышать  $900^\circ\text{C}$ , чтобы не инициировать неконтролируемую сублимацию триоксида вольфрама.

6. Сравнение кинетических характеристик окисления различных образцов вольфрама в воздушной и водопаровой средах позволило сделать вывод о существенных преимуществах в скорости коррозионного преобразования материалов в воздухе; этот факт особенно важно учитывать и использовать, например, для предварительной термической переработки габаритных объектов с последующим применением полученных продуктов в редокс-циклах получения водорода (одним из способов диспергирования таких объектов может быть термохимическая переработка мате-

риала в солнечных печах, что позволит снизить стоимость энергозатрат [6, 7]).

1. Францевич И.Н., Буланов В.Н., Пасичный В.В., Зенков В.С. и др. Химические методы аккумуляирования солнечной энергии // Гелиотехника. – 1983. – №5. – С. 18–20.

2. Epstein M., Olald G., Santen S., Steinfeld A., Wieckert C. Towards the Industrial Solar Carbothermal Production of Zinc // Journal of Solar Energy Engineering. – Vol. 130. – February, 2008. – P. 91–94.

3. Kodama T., Ohtake H., Matsumoto S., Aoki A., Shimizu T., Kitayama Y. Thermochemical methane reforming using a reactive WO<sub>3</sub>/W redox system, Energy 25, 2000. – С. 411–425.

4. Кустов А.Д., Кухтецкий С.В., Парфёнов О.Г. Способ получения водорода (патент РФ №2466927). Учреждение Российской Академии наук. Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН (ИХХТ СО РАН) (RU) от 28.07. 2011.

5. Зенков В.С., Пасичный В.В. Исследование физико-химических особенностей процесса получения водорода железопаровым методом с использованием отходов металлургического производства при нагреве в солнечных печах. 1. Лабораторные эксперименты // Відновлювана енергетика. – 2009. – № 4. – С. 11–16.

6. Пасичный В.В., Корчемная В.С., Остапенко С.А., Пасичная М.С. Особенности процесса термической переработки концентрированным лучистым нагревом псевдосплава Mo-Ni(1%) // Энерготехнологии и ресурсосбережение // 2009. – № 2. – С. 53–58.

7. Пасичный В.В. Універсальна двопозиційна сонячна піч "Каскад" та методика термічної переробки відходів вольфрамового дроту // Відновлювана енергетика. – 2009. – № 2. – С. 25–29.

8. Войтович Р.Ф., Головкин Э.И. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. – К.: Наукова думка, 1980. – 495 с.

9. Зеликман А.Н. Крейн О.Е., Самсонов Г.В. Металлургия редких металлов, 3 изд. – М., 1978. – 560 с.

10. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. и др. Вольфрам. – М.: изд. "Металлургия", 1978. – 272 с.

11. Бенара Ж. Окисление металлов. – Т. II. – М.: Изд. "Металлургия", 1969. – 447 с.

12. Бенара Ж. Окисление металлов. Т. I. – М.: Изд. "Металлургия", 1968. – С. 186.

13. Химическая энциклопедия. – Т.1. – М.: Изд. "Советская энциклопедия", 1978. – С. 812.

14. Webb W.W, Norton J.T., Wagner C.J. Окисление вольфрама. J. Electrochem. Soc.. – V. 103. – 1956. – P. 601.