

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Болатова Жанар Санатовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОВ КРЕМНИЯ И ВОЛЬФРАМА ИЗ
ОТХОДОВ ВОЗДЕЙСТВИЕМ АТМОСФЕРНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ
ПЛАЗМЫ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Пак Александр Яковлевич

доктор технических наук, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор отделения электроэнергетики и электротехники

Официальные оппоненты:

Курзина Ирина Александровна

доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии химического факультета

Мазной Анатолий Сергеевич

доктор технических наук, ФГБУН «Томский научный центр СО РАН», заместитель директора по научной работе

Защита состоится 19 декабря 2024 г. в 12:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
к.т.н., доцент

A handwritten signature in blue ink, located to the left of the printed name 'Kirgina M.V.'.

Киргина М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В XXI веке рост населения, потребление и линейный подход к индустриализации привели к лавинообразному увеличению всевозможных отходов.

Отходы можно условно разделить на девять типов: промышленные или производственные отходы, отходы сельского и лесного хозяйства, твёрдые бытовые отходы, отходы добычи полезных ископаемых, отходы строительства и сноса, медицинские отходы, опасные отходы, радиоактивные отходы и универсальные отходы [1]. Отходы загрязняют окружающую среду и вызывают беспокойство по поводу неустойчивости нынешних моделей экономического роста [2]. Для удаления твёрдых отходов широко используются такие традиционные методы, как захоронение, сжигание и компостирование [3]. Однако потребление значительного количества энергии, выделение углекислого газа, использование невозобновляемых природных ресурсов в качестве сырья и проблема максимизации ценности отходов привели к использованию отходов в качестве сырья [4] для производства полимеров [5], строительных материалов [6-8] и керамики [9]. Среди основных перерабатываемых отходов используются следующие: золошлаковые отходы, шлак доменной печи, красный шлам, стеклобой, углекислый газ. Несмотря на успехи в ряде отраслей, доля перерабатываемых отходов в РФ относительно мала. Следовательно, для рационального и эффективного использования природных и техногенных ресурсов необходимо формировать системный подход к управлению отходами и использованию их в качестве вторичных ресурсов. Для достижения этой цели Правительством РФ были разработаны госпрограммы "Применение вторичных ресурсов и вторичного сырья из отходов в промышленном производстве" (утв. Правительством РФ 17 ноября 2022 г. № 13493п-П11), отраслевые программы "Применение вторичных ресурсов, вторичного сырья из отходов в сфере строительства и жилищно-коммунального хозяйства на 2022-2030 годы" утв. Правительством РФ 10 октября 2022 г. № 11795п-П11). В соответствии с указанными программами рассматриваемые в данной диссертационной работе вопросы переработки и использования отходов как вторичного сырья являются актуальными.

Альтернативным методом утилизации отходов с получением полезных продуктов является атмосферный электродуговой плазменный метод переработки. Процесс

реализуется за счёт генерации в реакционной зоне газообразного оксида углерода, в результате чего направление реакции смещается в сторону карбидообразования. Такой подход позволяет существенно упростить устройство дугового реактора, уменьшить стоимость установки за счёт отказа от вакуумного насоса, герметичной камеры и сопутствующих элементов, а также повысить производительность электродуговых реакторов постоянного тока [10-12]. Также в безвакуумном реакторе синтезируется карбид вольфрама из продукта переработки резиновой крошки, который можно использовать как носитель для катализаторов углекислотной конверсии метана для утилизации CO_2 с получением синтез-газа.

Целями работы являются разработка и модернизация методов переработки отходов. Атмосферный электродуговой плазменный синтез карбидов кремния и вольфрама из отходов. Разработка и исследование никель, кобальт и никель-кобальт, нанесенных на карбид вольфрама катализаторов углекислотной конверсии метана.

В рамках достижения поставленной целей решаются следующие задачи:

1. Проанализировать существующие методы переработки отходов и виды отходов.
2. Разработать оборудование и модернизировать методику атмосферной электродуговой плазменной переработки.
3. Выявить рабочие параметры и условия для атмосферного электродугового плазменного синтеза карбидов кремния и вольфрама.
4. Исследовать физико-химические свойства полученных из отходов карбидов.
5. Подготовить серию никель, кобальт и никель-кобальт, нанесенных на карбид вольфрама катализаторов.
6. Оценить влияние метода приготовления и состава катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе углекислотной конверсии метана.

Научная новизна:

1. Впервые представлены результаты экспериментальных исследований, которые показывают возможность переработки отходов для получения карбидов кремния и вольфрама воздействием атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока с энергоёмкостью процесса до 50 кДж/г.
2. Установлены зависимости исходных параметров атмосферного

электродугового плазменного реактора и фазового состава продуктов электродугового плазменного синтеза, обеспечивающие переработку отходов в объеме 100 % исходной шихты.

3. Определены условия выделения целевой фазы карбида кремния с чистотой не менее 95 % из продукта синтеза путём окисления фазы графита в составе продуктов переработки отходов атмосферным электродуговым методом, которая прошла успешно апробацию в качестве сырья для спекания образцов объёмной керамики на основе карбида кремния с твердостью до 14,8 ГПа.

4. Впервые показано, что карбид вольфрама, синтезированный из продукта переработки резиновой крошки атмосферной электродуговой плазмой, может быть эффективно использован в качестве носителя катализатора УКМ.

Методология и методы исследования:

1. Синтез карбида кремния и вольфрама проводили на безвакуумной электродуговой установке.

2. Электронные свойства синтезированных катализаторов изучали при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

3. Размер и распределение по поверхности синтезируемых веществ анализировали при помощи просвечивающей и растровой электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ).

4. Фазовый состав исследуемых веществ определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

5. Процессы окисления синтезированных образцов исследовали методом синхронного термического анализа.

6. Удельную площадь поверхности катализаторов и соответствующих носителей исследовали при помощи низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

7. Спекание объёмных образцов проводили методом искрового плазменного спекания.

Положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии атмосферной электродуговой плазмой на шихту, содержащую золошлаковые и стеклоотходы, в открытой воздушной среде при силе тока 220 А и

продолжительности поддержания разряда до 25 с достигаются условия формирования карбида кремния, при этом ввиду эрозии анода образуется также примесная фаза графита.

2. Отжиг в воздушной среде продукта синтеза для удаления свободного углерода позволяет получить порошок, в котором доминирует фаза карбида кремния, пригодная для спекания объёмных керамических образцов с твёрдостью до 14,8 ГПа.

3. Карбид вольфрама, полученный на модернизированной атмосферной электродуговой плазменной установке из продуктов переработки резиновой крошки, может быть использован в качестве эффективного носителя для получения активного и стабильного катализатора УКМ, обеспечивающего конверсию CO_2 и CH_4 до 94 и 96 %, соответственно, и демонстрирующего стабильность не менее 200 ч.

Практическая значимость работы

1. Получены объёмные образцы керамики на основе карбида кремния из отходов воздействием атмосферной электродуговой плазмы.

2. Проведённые исследования позволили усовершенствовать методику и оборудование для получения карбидов кремния и вольфрама из промышленных и бытовых отходов.

3. Продемонстрирована возможность использования атмосферного электродугового плазменного метода для синтеза карбида вольфрама из продукта переработки резиновой крошки, пригодного для создания катализаторов, апробированных в процессе углекислотной конверсии метана.

Степень достоверности исследования обеспечена за счёт использования современных методов физико-химического анализа, повторяемостью экспериментов. В работе использовалось современное научно-аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с использованием эталонных образцов.

Личный вклад автора заключался в сборе и анализе литературных источников, планировании при проведении экспериментов, обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, и подготовке результатов к публикации, формулировании основных выводов и положений.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на международных и всероссийских конференциях: Международная научно-техническая молодёжная конференция «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения», г. Томск, 2021 г.; I Всероссийская с международным участием молодежная конференция «Бутаковские чтения», г. Томск, 2021 г.; Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» имени профессора Л. П. Кулёва, г. Томск, 2021-2022 гг.; Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «НАУЧНАЯ СЕССИЯ ТУСУР», г. Томск, 2021-2022 гг., Международная научно-техническая конференция «Современные направления и перспективы развития технологий обработки и оборудования в машиностроении 2022», г. Севастополь, 2022 г., Всероссийская научная конференция МФТИ, г. Москва, 2022 г.; Международный конгресс по потокам энергии и радиационным эффектам (EFRE 2022), г. Томск, 2022 г.

Публикации

По результатам диссертационной работы было опубликовано 19 работ, в том числе 6 статей уровня первого-второго квартилей в журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, ВАК, «Сеть науки» (Web of Science), и «Скопус» (Scopus), 4 РИД.

Структура и объём работы

Текст диссертационной работы состоит из введения, 4 глав, заключения, списка используемой литературы и приложения. Диссертации изложена на 131 странице, включая 25 рисунков и 17 таблиц. Библиография включает 228 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность данной работы, описана степень разработанности темы, сформулированы цели, задачи исследования и научная новизна, показана практическая значимость, изложены методология и методы исследования, перечислены положения, выносимые на защиту, информация о степени достоверности исследования, апробации результатов, публикациях, личном вкладе автора и структуре работы.

В первой главе проведён литературный обзор, включающий сведения об исследованиях в области переработки золошлаковых отходов, стеклянных отходов и углекислого газа, о получении карбидов вольфрама и кремния, а также об особенностях современных методов утилизации отходов в целом.

Во второй главе описана оригинальная методика, основанная на использовании атмосферного электродугового плазменного реактора постоянного тока для получения карбидов кремния и вольфрама из отходов, и описаны физико-химические методы, использованные при проведении исследования. Представлены сведения о вносимых изменениях в конструкцию и методику для их адаптации к задачам переработки отходов с получением карбидов кремния и вольфрама, которые легли в основу полученных по работе РИДов.

Третья глава посвящена исследованиям получения карбида кремния из золошлаковых и стеклянных отходов воздействием атмосферного электродугового плазменного метода, а также спеканию полученных после переработки продуктов. Для реализации процесса утилизации золошлаковых отходов с получением порошка на основе карбида кремния были проведены экспериментальные исследования. Образовавшийся в процессе газификации угольный шлак измельчался механическим способом и сепарировался от магнитных составляющих. Сепарированный от магнитной составляющей продукт перемешивался с графитом в шаровой мельнице. Смесь, полученную после смешивания, подвергали воздействию атмосферной электродуговой плазмы. По данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 1) можно выделить следующие основные фазы: две фазы С (графита), SiC (гексагональный), SiC (кубический), также ввиду наложения ряда дифракционных максимумов следует отметить вероятное присутствие гексагонального нитрида алюминия AlN.

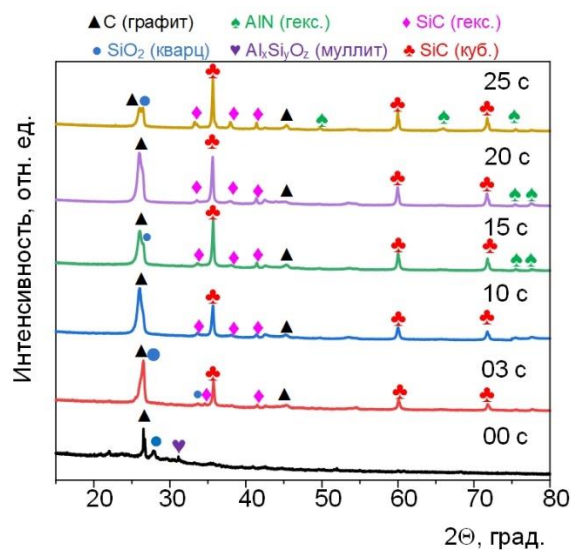
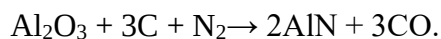
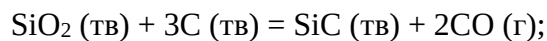


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков: исходного (00 с) и после обработки электродуговым разрядом постоянного тока в течение разного времени: 3, 10, 15, 20 и 25 с

Согласно известным уравнениям реакций, возможно формирование карбида кремния и нитрида алюминия.



Во второй части третьей главы продемонстрирована серия экспериментов по получению материала на основе карбида кремния из стеклянных отходов.

Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, во всех образцах можно идентифицировать три основные кристаллические фазы: графит, кубическая и гексагональная фазы карбида кремния.

По данным энергодисперсионного анализа (рисунок 2) видно преобладание трёх химических элементов: кремния, углерода и кислорода; кроме того, в порошках наблюдается небольшое количество и других химических элементов: натрий, магний, алюминий, калий, кальций, титан, железо, медь и другие. В среднем в продуктах синтеза идентифицируются 50-55 масс. % кремния, 18-28 масс. % углерода, 16-28 масс. % кислорода и 1-10 масс. % прочих различных примесей – в зависимости от образца и от локации в образце. Присутствие кремния и углерода ожидаемо с учётом данных рентгеновской дифрактометрии.

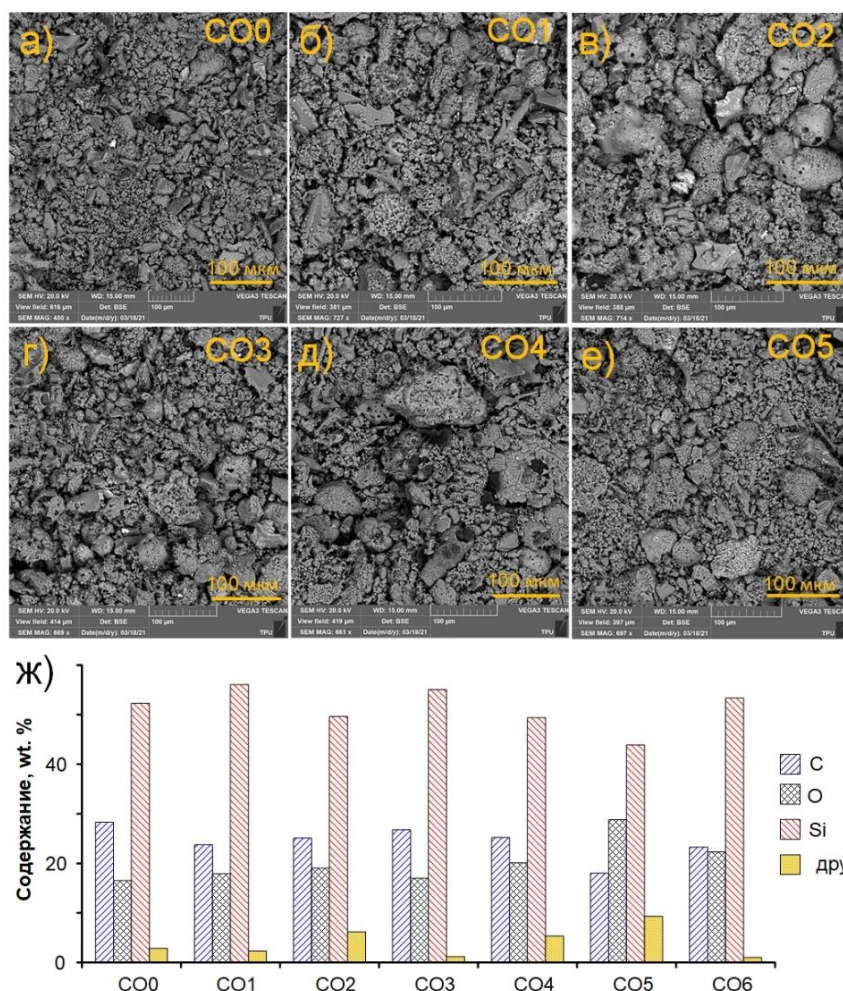


Рисунок 2 – Результаты сканирующей электронной микроскопии продуктов синтеза, полученных с использованием различного исходного сырья (а-е), а также усреднённые сведения об элементном составе каждой группы образцов (ж)

В третьей части третьей главы полученные продукты на основе карбида кремния из золошлаковых и стеклянных отходов спекались методом искрового плазменного спекания. Также для сравнения при аналогичных условиях спекался коммерческий порошок карбида кремния без спекающих добавок. В таблице 1 представлены основные параметры спекания, а также сравнение параметров полученных образцов с данными литературных источников [13-18]. По результатам экспериментальных данных можно отметить, что получение порошка на основе карбида кремния из золошлаковых и стеклянных отходов возможно воздействием электродуговой плазмы.

Таблица 1 – Параметры и результаты спекания коммерческого карбида кремния и полученного в результате переработки безвакуумным электродуговым методом стеклоотходов в сравнении с литературными данными

Сырье для спекания	Параметры спекания				ρ , г/см ³	ρ , % $\rho_{\text{теор}}$	H , ГПа
	T , °C	P , МПа	$\Delta T/\Delta t$, К/мин	Δt , мин			
SiC из стеклоотходов	1800	60	100	10	2,97	92,5	$14,8 \pm 1,0$
SiC из золошлаковых отходов					3,04	94,7	$10,3 \pm 0,4$
SiC коммерческий					2,33	73,1	$2,2 \pm 0,6$
SiC коммерческий [18]					2,25	70,0	$1,4 \pm 0,5$
SiC [18]					2,64	83,2	$5,7 \pm 0,5$
SiC _{коммерческий} + Al (4 %) + B (2 %) + C (2 %) [18]					3,03	95,3	$23,3 \pm 0,3$
SiC [13]	1860	50	423	5	-	98,5	28,5
β -SiC+Al ₂ O ₃ (5 %) + Y(3 %) [18]	1800	30	473	5	-	90,0	22,0
SiC + Al ₂ O ₃ (5 %) [16]	1800	40	373	5		97,8	26,9
Монолитный SiC [15]	1800	40	373	5		7,2	10,2
Чистый SiC [17]	1850	40	313	5	-	92,8	-

Установлено, что материалы, получаемые из золошлаковых и стеклянных отходов, пригодны для консолидации методом искрового плазменного спекания.

Четвёртая глава посвящена получению карбида вольфрама электродуговым плазменным методом из продуктов переработки резиновой крошки, изучению влияния никель, кобальт и никель-кобальтовых катализаторов на карбид вольфрамовом носителе в реакции углекислотной конверсии метана для снижения выбросов CO₂. Катализаторы были синтезированы методами контролируемого осаждения с NaOH и пропитки по влагеёмкости.

Процесс переработки резиновой крошки проводился по методике, описанной во второй главе, при длительности воздействия дуги в течение 5,5 с при различной силе тока разрядного контура от 50 до 220 А с фиксированной продолжительностью горения разряда.

По результатам рентгеновской дифрактометрии полученных продуктов переработки во всех образцах наблюдается главный максимум, соответствующий

графиту при примерно 26 град. Кроме этого, в продуктах, полученных при силе тока от 50-150 А, также наблюдаются максимумы, соответствующие оксидам металлов и неметаллов, однако при увеличении силы тока уменьшается интенсивность максимумов соответствующих примесей. Таким образом, при силе тока 180-220 А продукт переработки представлен практически одной углеродной графитоподобной фазой, однако наблюдаются слабые следы примесей.

Углерод, полученный в результате переработки резиновых шин безвакуумным электродуговым методом, апробировался для получения карбида вольфрама, используемого как носитель металлических и биметаллических катализаторов.

По данным РФА, носитель, полученный безвакуумным электродуговым методом, состоит из гексагональных фаз α -WC (№ ICDD 00-025-1047) и β -W₂C (№ ICDD № 00-035-0776). После углекислотной конверсии метана по результатам рентгеновской дифракции происходит частичный переход фазы β -W₂C в фазу α -WC в результате процесса карбонизации, а также отражения, относящиеся к гексагональному графиту. Анализ рентгеновской дифракции отработанных катализаторов также показывает, что в ходе реакции углекислотной конверсии метана происходят фазовые превращения и появляются рефлексы, относящиеся к графиту в ромбоэдрической или гексагональной аллотропной модификации. Следует отметить, что ромбоэдрический графит представляет собой термодинамически неустойчивую аллотропную форму графита, постепенно переходящую в гексагональную форму при нагревании [19]. Содержание графита во всех отработанных катализаторах, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH (DP), ниже значений для соответствующих катализаторов, приготовленных методом пропитки по влагеёмкости (IWI), за исключением материала, содержащего 20 масс. % Со. Образцы, содержащие 20 масс. % никеля, были наиболее стабильны при углекислотной конверсии метана. Фазовое превращение этих катализаторов затронуло только носитель; а именно, часть β -W₂C и WO₂ превратилась в α -WC. Для образцов 10%Ni_10%Co/WC_DP и 20%Co/WC_DP в ходе углекислотной конверсии метана происходил переход кубических фаз никеля и кобальта в оксид и вольфрамат соответственно. Кроме того, для образца 10%Ni_10%Co/WC_DP часть карбида вольфрама окислялась до оксида. В случае 10%Ni_10%Co/WC_IWI во время углекислотной конверсии метана NiWO₄ превращался в NiO, а WO₃ – в WO₂. Катализатор 20%Co/WC_IWI превратился в вольфрамат кобальта

и графит во время реакции.

Текстурные свойства исследуемых катализаторов и носителя характеризовали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N_2 . Значения удельной площади поверхности образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, варьировали в пределах 32,4–55,7 м²/г и составляли в среднем в 3-4 раза больше, чем значения удельной площади поверхности для катализаторов, приготовленных методом пропитки по влагоёмкости, в диапазоне 10,8–15,6 м²/г, в то время как удельная площадь поверхности носителя составляла всего 4,5 м²/г. Прямой корреляции между удельной площадью поверхности и количеством никеля или кобальта не наблюдалось. Катализаторы 5%Ni_15%Co/WC_DP и 10%Ni_10%Co/WC_DP показали самую высокую удельную поверхность среди всех катализаторов, 54,4 и 55,7, соответственно.

Хорошо известно, что электронное состояние активного металла играет важную роль в углекислотной конверсии метана. Чтобы понять, как меняется электронное состояние никеля и кобальта на поверхности носителя в зависимости от способа приготовления и/или состава катализатора, исследуемые материалы были проанализированы методом РФЭС. При снижении содержания никеля в катализаторах с 20 до 1 масс. % для обоих способов приготовления уменьшается количество никеля в металлическом состоянии с одновременным увеличением никеля в окисленном состоянии. В то же время для образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, количество окисленного никеля увеличивается в среднем в 1,2–1,5 раза при снижении по содержанию Ni (от 20 % для образца с 20 масс. % Ni до 49 % для образца с 5 масс. % Ni), кроме 1%Ni_19%Co/WC_DP, в котором весь никель находится в окисленном состоянии. Для образцов, подготовленных методом пропитки по влагоёмкости, количество окисленного никеля увеличивается в 2,1 раза при уменьшении содержания никеля с 14 % для образца с 20 масс. % Ni, до 58 % для образца с 10 масс. % Ni, а в образцах, содержащих 5 и 1 масс. % Ni, весь никель находится в окисленном состоянии. В случае кобальта снижение его содержания с 20 до 10 масс. %, в образцах, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, приводит к увеличению количества Co в окисленных состояниях с 56 до 81 %; для образцов с содержанием кобальта 5 и 1 масс. % количество окисленных состояний снижается до 62 и 56 % соответственно. Для образцов, приготовленных методом пропитки по влагоёмкости с содержанием кобальта в диапазоне 1–20 масс. %, количество Co в окисленном и

металлическом состоянии изменяется незначительно от 80 до 86 % и от 20 до 14 % соответственно.

Во второй части четвёртой главы исследовано каталитическое поведение монометаллических Ni и Co катализаторов и их биметаллических смесей, нанесённых на карбид вольфрама, приготовленных методами контролируемого осаждения с NaOH и пропитки по влагоёмкости, в условиях углекислотной конверсии метана при 600–800 °C и среднечасовой объёмной скорости 3600–12000 мл/ч/Г_{кат}. На основании полученных данных можно выделить следующие общие закономерности: конверсия метана и углекислого газа увеличивается с повышением температуры, за исключением 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI и 20%Co/WC_IWI материалов и уменьшается с увеличением среднечасовой скорости подачи сырья для образцов. Кроме того, конверсия CH₄ и CO₂ выше в случае образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH. Следует также отметить, что практически для всех исследованных материалов CO₂ конверсия выше, чем конверсия CH₄, а соотношение H₂/CO меньше 1, что может быть связано со следующими реакциями [20]:

1) Обратная реакция Будуара, в данном случае CO₂ из сырья, может газифицировать углерод, присутствующий на поверхности катализатора:



2) Активация CO₂ на WC (W₂C) приводит к окислению карбидов активированным кислородом (O*):



3) При обратной реакции водяного пара, в этом случае, часть полученного H₂ расходуется на реакцию с CO₂:



Отдельно следует отметить, что одной из причин снижения конверсии CH₄ и CO₂ при повышении температуры для катализаторов 5%Ni_15%Co/WC_IWI,

1%Ni_19%Co/WC_IWI и 20%Co/WC_IWI, может быть образование вольфраматов никеля и/или кобальта под действием реакционной среды и температуры (500–850 °C), которые не активны при углекислотной конверсии метана ниже 850 °C [21], а также объёмное окисление из карбида вольфрама [22]. В то же время, по данным РФА в образцах 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI и 20%Co/WC_IWI были обнаружены фазы NiWO_4 и/или CoWO_4 , а также WO_3 до реакции углекислотной конверсии метана. Однако данные РФЭС показывают, что на поверхности образцов 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI, 20%Co/WC_IWI присутствовали не только окисленные состояния кобальта, но и его металлическое состояние. Вероятно, металлическое состояние является нестабильным и окисляется при углекислотной конверсии метана, что приводит к снижению активности этих катализаторов с повышением температуры.

На рисунке 3 представлены зависимости конверсии CH_4 и CO_2 , а также соотношения H_2/CO при 800 °C и объёмной скорости 3600–12000 мл/ч/Г_{кат} от состава катализатора и способа его приготовления. Для материалов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, конверсия CH_4 и CO_2 снижается с увеличением содержания кобальта от 1 до 10 масс. %, а в дальнейшем изменяется незначительно от 10 до 15 масс. % Co; затем наблюдается небольшое увеличение для 1%Ni_19%Co/WC_DP и, наконец, небольшое снижение для 20%Co/WC (рисунок 3, а, в). Увеличение среднечасовой скорости подачи сырья с 3600 до 12000 мл/ч/Г_{кат} снижает конверсию как CH_4 , так и CO_2 . Соотношение H_2/CO , как и в случае CH_4 и конверсии CO_2 , снижается с увеличением содержания кобальта до 10 масс. %; дальнейшее увеличение количества кобальта с 10 до 20 масс. % не приводит к существенным изменениям соотношения H_2/CO (рисунок 3, д).

Увеличение среднечасовой скорости подачи сырья приводит к уменьшению соотношения H_2/CO . Для материалов, приготовленных методом пропитки по влагоёмкости, CH_4 и CO_2 конверсия снижается с увеличением содержания кобальта от 1 до 20 масс. % (рисунок 3, б, г); увеличение среднечасовой скорости подачи сырья также приводит к уменьшению конверсии как CH_4 , так и CO_2 . Соотношение H_2/CO снижается с 0,56 до 0,40 для объёмной скорости 3600 мл/ч/Г_{кат} и с 0,55 до 0,33 для объёмной скорости 6000 мл/ч/Г_{кат} с увеличением содержания кобальта в катализаторах (рисунок 3, е). При объёмной скорости 12000 мл/ч/Г_{кат} соотношение H_2/CO изменяется в пределах

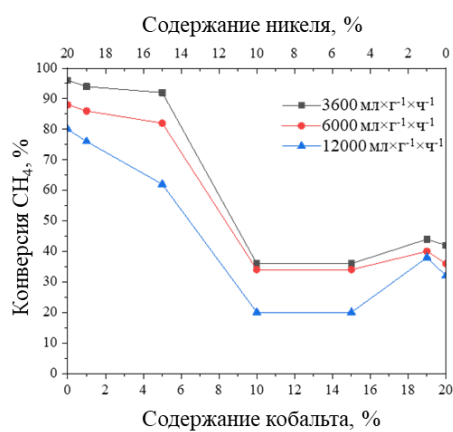
0,38–0,41, за исключением образцов, содержащих 19 и 20 масс. % Co, для которых из-за низкой конверсии реагентов соотношение H_2/CO составляет 0,50 и 1,00 соответственно.

Таким образом, сопоставляя каталитические и физико-химические данные, можно сделать вывод, что более высокая каталитическая эффективность материалов, полученных методом контролируемого осаждения с NaOH, обусловлена сочетанием их структурно-текстурных и электронных свойств. В то же время изменение состава катализаторов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, а именно: увеличение содержания кобальта при уменьшении количества никеля приводит к снижению каталитической эффективности (уменьшение содержания CH_4 и CO_2 конверсии и соотношения H_2/CO , рисунок 3). При этом текстурно-структурные характеристики существенно не меняются, но отчетливо видны изменения в модификации электронных свойств этих материалов, в частности, увеличение количества окисленных состояний Ni и/или Co при уменьшении в их металлическом состоянии. То есть до углекислотной конверсии метана различия видны только в поверхностном слое этих катализаторов, а после – реакции изменения выявляются и в фазовом составе образцов 20%Ni/WC_DP_SP, 10%Ni_10%Co/WC_DP_SP, 20%Co/WC_DP_SP.

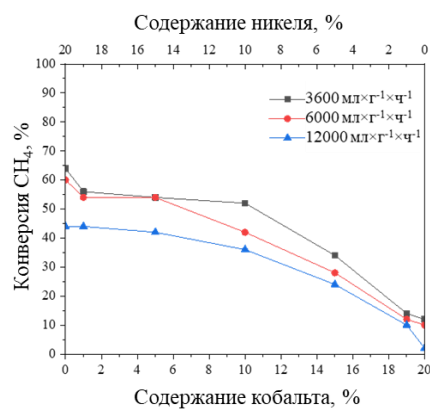
Соответственно можно предположить, что переход из металлических состояний никеля и/или кобальта в их окисленные состояния, а также карбида вольфрама в его оксид является причиной дезактивации катализаторов при углекислотной конверсии метана. При этом наиболее стабильным и активным катализатором углекислотной конверсии метана среди изученных является 20%Ni/WC_DP.

По результатам исследования стабильности 20%Ni/WC_DP при углекислотной конверсии метана при 800 °C и среднечасовой скорости подачи сырья для образцов 12000 мл/ч/г_{кат} конверсия CO_2 и CH_4 , а также соотношение H_2/CO после 1 и 80 ч наработки составляют 88 и 84 %, 80 и 72 %, 0,79 и 0,74 соответственно. Количественно степень дезактивации катализатора после 80 ч наработки по конверсии CH_4 и CO_2 составляла 10 и 5 % для CH_4 и CO_2 соответственно. Это может означать, что образование углерода на поверхности катализатора происходит более интенсивно, чем его удаление по обратной реакции Будуара (уравнение (1)) или, как предполагается в [2], по циклу окисления/(повторное) обогащение углеродом, первая стадия из которого описывается

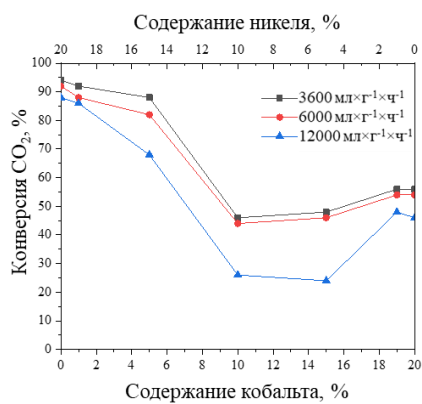
уравнениями (2) и (3), (4), за которыми следует стадия (повторного) науглероживания оксида вольфрама пироуглеродом (C*):



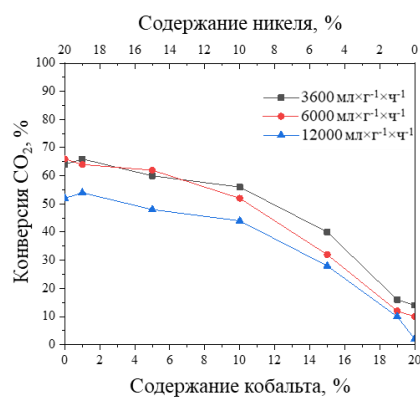
a)



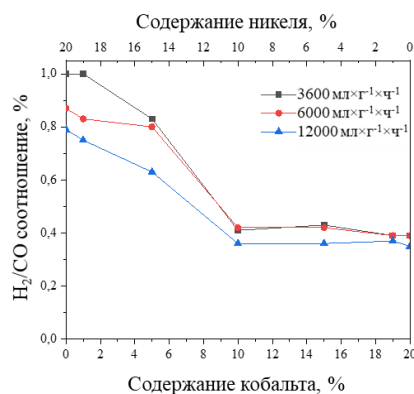
б)



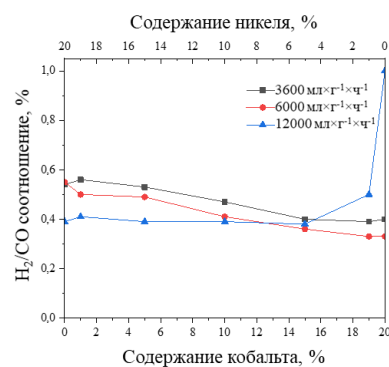
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3 – Показатели УКМ при различных составах катализатора и среднечасовой скорости подачи сырья (WHSV) для образцов, приготовленных методами контролируемого осаждения с NaOH (а, в, д) и пропитки по влагоёмкости (б, г, е) ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ атм.}$, $CO_2/CH_4 = 1$)

Использование избытка CO_2 может быть вариантом выравнивания скоростей образования углерода и его удаления с поверхности катализатора, так как избыток CO_2 позволяет эффективно удалять углерод с поверхности катализатора в соответствии с уравнениями (2)–(4), (6) и (7). При использовании избытка CO_2 (60 % CO_2 и 40 % CH_4) в процессе углекислотной конверсии метана отсутствие дезактивации катализатора наблюдалось в течение 200 ч.

В заключение эффективность катализатора была оценена путём сравнения его каталитических характеристик для углекислотной конверсии метана с результатами, полученными другими авторами (таблица 2).

Таблица 2 – Катализаторы Ni-WC, Co-WC и WC, используемые в углекислотной конверсии метана

№	Образец	Параметры реакции			Конверсия, %		H ₂ /CO	Ист.
		P, атм.	T, °C	Среднечасовая скорость подачи сырья, мл/ч/Г _{кат}	CO ₂	CH ₄		
1	20%Ni/WC_DP	1	800	3600 6000 12,000	94 92 88	96 88 80	1,00 0,87 0,79	В данной работе
2	Ni-WC _x	1	800	18,000	71	58	0,69	[218]
3	Co ₆ W ₆ C	5	850	11,200	78	82	1,01	[219]
4	Ni-W-C	–	850	–	77	78	0,99	[220]
5	Co-W-C	3,4	850	9000	74	79	1,11	[220]
6	Ni-WC	1	800	–	85	75	0,79	[221]
7	Co-βW ₂ C/αWC	1	800	36,000–72,000	90	82	0,86	[222]
8	WC	5	850	4000 *	100	78	0,85	[223]
9	WC	–	970	–	83	62	0,81	[224]
10	WC	0,867	843	–	n,d,	34	1,22	[225]

*– Объёмная скорость подачи газа

Представленные результаты показывают, что материал 20%Ni/WC_DP демонстрирует характеристики активности, сравнимые (а в некоторых случаях и превосходящие) с катализаторами, описанными в литературе по углекислотной конверсии метана. Кроме того, по результатам структурно-текстурные характеристики исследуемых, образец 20%Ni/WC_DP стабилен в условиях углекислотной конверсии метана.

В заключении подведены основные итоги диссертационного исследования, сформулированы основные результаты и выводы:

1. По результатам экспериментальных данных можно отметить возможность получения порошка на основе карбида кремния из золошлаковых и стеклянных отходов воздействием электродуговой плазмы.

2. Установлено, что порошки карбида кремния, получаемые из золошлаковых и стеклянных отходов, пригодны для консолидации методом искрового плазменного спекания.

3. Произведено усовершенствование атмосферной электродуговой плазменной установки для получения карбидов кремния из отходов и получения большего количества синтезируемого материала заменой однофазного дугового реактора трёхфазным.

4. Полученные объемные керамические образцы на основе карбида кремния характеризуются твёрдостью 10,3 ГПа для синтезированных из шлаковых отходов и приблизительно 14,8 ГПа для синтезированных из стеклянных отходов, что ниже по сравнению с коммерческим карбидом кремния с добавками, но сравнимо.

5. Установлено, что полученный атмосферным электродуговым плазменным методом из продуктов переработки резиновый крошки карбид вольфрама состоит из гексагональных фаз α -WC и β -W₂C.

6. По результатам исследования установлено, что катализаторы, приготовленные методом контролируемого осаждения с NaOH («deposition precipitation» или dp), оказались наиболее эффективными в углекислотной конверсии метана благодаря сочетанию структурных, текстурных и электронных свойств. Однако каталитические характеристики и стабильность этих материалов были чувствительны к изменениям в их составе. Увеличение содержания кобальта при уменьшении количества никеля приводит не только к изменению их электронных свойств, которое прослеживалось еще до углекислотной конверсии метана, но и к изменению их объёмной структуры после реакции.

7. Определено, что наиболее эффективным и стабильным катализатором среди всех исследованных оказался 20%Ni/WC_DP, показавший лучшую стойкость к окислению и закоксуванию в ходе УКМ. Степень его дезактивации по метану и углекислому газу за 80 ч составила 10 и 5 % соответственно.

8. Наиболее эффективный цикл окисление-рекарбонизация, обеспечивающий стабильность катализатора в процессе УКМ за счёт выравнивания скоростей образования и удаления углерода с поверхности катализатора, реализуется при соотношении CH₄ к CO₂ в исходной газовой смеси 0,67.

Таким образом, показана возможность использования модернизированного безвакуумного метода и дугового реактора для получения карбидов, кремния и вольфрама из отходов. Продемонстрированы приемлемые характеристики полученных продуктов для их практического применения. Работа выполнена при поддержке программы Госзадания «Наука».

Список литературы:

1. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления: Федер. закон № 89-ФЗ : [принят Государственной Думой 22 мая 1998 г.: одобрен Советом Федерации 10 июня 1998 г. : послед. ред. 04.08.2023 // КонсультантПлюс : сайт. — URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_19109/ (дата обращения: 21.09.2023). — Режим доступа: для зарегистрир. пользователей.
2. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года. Правительство РФ (25 января 2018) / Распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018 г. № 84-р // Гарант. РУ: сайт. — URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71767672/> (дата обращения: 15.01.2023).
3. Капитонов, И. А. Международный опыт внедрения рациональных методов утилизации и обезвреживания твердых бытовых отходов: перспективы ускорения экономического роста / Ю. К. Пармененков, К. Н. Бронская // Инновации и инвестиции. — 2023). — Т.1. — С. 33-41.
4. Reijnders, L.: Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review// Resour. Conserv. Recycl. — 2005. — Vol. 43. — P. 313–336.
5. Gollakota, A.R.K. Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. / V.Volli, C.M. Shu // Sci. Total Environ. —2019. — Vol. 672. — P. 951–989.
6. Phonphuak, N., Utilization of waste glass to enhance physical–mechanical properties of fired clay brick / S. Kanyakam, P.Chindaprasirt // Journal of Cleaner Production. — 2016. — Vol. 112. — P. 3057–3062.
7. Ahmad, W. A scientometric review of waste material utilization in concrete for sustainable construction. A. Ahmad, K. A. Ostrowski, F. Aslam // Case Studies in Construction Materials. —2021. — Vol. 15. — P. 1-25.
8. Jiang, Y. A critical review of waste glass powder – Multiple roles of utilization in cement-based materials and construction products/ T.-C. Ling, K. H. Mo // Journal of Environmental Management. — 2019. — Vol. 242. — P. 440–449.
9. Dai, W. Research on a novel modifying furnace for converting hot slag directly into glass-ceramics / Y. Li, D. Cang, X. Lu, G. Zhao // Journal of Cleaner Production. — 2018. Vol.—172. — P. 169–177.

10. Pak, A. Y. Synthesis and oxidation behavior of the materials based on carbon fibers and ultra-high temperature binary and high-entropy carbides / K. B. Larionov, S. A. Yankovsky, Y. Z. Vasiljeva, Z. Bolatova, A. A. Gumovskaya, G. Y. Mamontov, T. Y. Yakich (Cherkasova) // *Materialia*. – 2022. – Vol. 26. – P. 1-6.
11. Pak, A. Y. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current atmospheric arc plasma / Z. Bolatova, D. S. Nikitin, A. P. Korchagina, N. A. Kalinina, A. S. Ivashutenko // *Waste Management*. – 2022. – Vol. 144. – P. 263-271.
12. Bolatova, Z. Ash and slag waste processing in self-shielded atmospheric DC arc discharge plasma/ A. Y. Pak, K. B. Larionov, D. S. Nikitin, P. V. Povalyaev, A. S. Ivashutenko, G. Y. Mamontov, A. N. Pestryakov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – P. 1-11.
13. Ma, R. Synthesis and sintering of nanocrystalline SiC ceramic powders / J. Shi, W. Lin, J. Chen // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 253. – P. 123445.
14. Zhang, Z.-H. Wang Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering / F.-C. Wang, J. Luo, S.-K. Lee, L. Wang // *Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. A. 527 (7–8). – P. 2099-2103.
15. Zhang, Z.-H. Wang Processing and characterization of fine-grained monolithic SiC ceramic synthesized by spark plasma sintering / F.-C. Wang, J. Luo, S.-K. Lee, L. Wang // *Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. A. 527 (7–8). – P. 2099-2103.
16. Tamari, N. Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide/ T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondoh, M. Kawahara, M. Tokita // *J. Ceram. Soc.* – 1995. – Vol. 103 (7). – P. 740-742.
17. Unlu, M.D. The spark plasma sintering of Silicon carbide ceramics using Alumina/ G. Goller, O. Yucel, F.C. Sahin // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – Vol. 125 (2). – P. 257-259.
18. Sivkov, A. Optimization of plasma dynamic synthesis of ultradispersed silicon carbide and obtaining SPS ceramics on its basis/ D. Nikitin, I. Shanenkov, A. Ivashutenko, I. Rahmatullin, A. Nassyrbayev // *IJRMHM*. – 2019. – Vol. 79. – P. 123-130.
19. Li, S. Enhanced Activity of Co Catalysts Supported on Tungsten Carbide-Activated Carbon for CO₂ Reforming of CH₄ to Produce Syngas / G. Zhang, J. Wang, J. Liu, Y. Lv // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 28613–28625.
20. Shao, H. Correlating NEXAFS Characterization of Co-W and Ni-W Bimetallic Carbide Catalysts with Reactivity for Dry Reforming of Methane / E.L. Kugler, D.B.

Dadyburjor, S.A. Rykov, J.G. Chen // Appl. Catal. A Gen. – 2009. – Vol. 356. – P. 18–22.

21. Marsh, H. Production and Reference Material. In Activated Carbon/ F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh// Eds.; Elsevier Science Ltd.: Amsterdam, The Netherlands. – 2006. – P. 454–508.

22. York, A. P. E. Molybdenum and tungsten carbides as catalysts for the conversion of methane to synthesis gas using stoichiometric feedstocks / J. B. Claridge, A. J. Brungs, S. C. Tsang, M. L. H. Green // Chem. Commun. –1997. – Vol. 1. – P. 39–40.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

Патенты и свидетельства, оформленные по результатам исследования:

1. Патент № 2022102140 заявл. 28.01.2022: опубл. 19.09.2022. Устройство для переработки резиновой крошки изношенных автомобильных шин / Пак А. Я. Губин В. Е., Ларионов К. Б., Янковский С. А., **Болатова Ж.**, Васильева Ю. З.

2. Патент № 2022118104 заявл. 04.07.2022: опубл. 15.03.2023. Устройство для получения порошка карбида кремния / Пак А. Я., Мамонтов Г. Я., **Болатова Ж. С.**, Гумовская А. А., Поваляев П. В., Губин В. Е.

3. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022683460 Приоритет от 05.12.2022 г.: выдан 05.12.2022 г. Бюл. / Герасимов Р. Д., **Болатова Ж.**, Пак А. Я.

4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ Печатная № 2022683607 Приоритет от 06.12.2022 г.: выдан 06.12.2022 г. Бюл. / Герасимов Р. Д., **Болатова Ж.**

Статьи в журналах, включённых в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук:

1. **Bolatova, Z.**, Pak, A. Y., Larionov, K. B., Nikitin, D. S., Povalyaev, P. V., Ivashutenko, A. S., Mamontov, G. Y., Pestryakov, A. N. Ash and slag waste processing in self-shielded atmospheric DC arc discharge plasma // Materials. – 2022. – Vol. 15. – № 22, article number 8134. – P. 1-11. Doi: 10.3390/ma15228134.

2. **Bolatova, Z.**, German, D. Y., Pakrieva, E. G., Pak, A. Y., Larionov, K. B., Carabineiro, S. C., Bogdanchikova, N., Kolobova, E. N., Pestryakov, A. N. Ni, Co and Ni-Co-

modified tungsten carbides obtained by an electric arc method as dry reforming catalysts // Catalysts. - 2022 - Vol. 12 - № 12, article number 1631. – P. 1-17. Doi: 10.3390/catal12121631.

3. Поваляев, П. В., **Болатова, Ж. С.**, Власов, А. В., Пак, А. Я., Мартынов, Р. С. Масштабирование электродугового реактора постоянного тока для синтеза карбида вольфрама в открытой воздушной среде // Энергетические установки и технологии. – 2023. – Т. 9. № 3. – С. 28-36.

4. Поваляев, П. В., Пак, А. Я., Кокорина, А. И., Власов, А. В., **Болатова, Ж. С.** Исследование режимов работы трехфазного электродугового реактора постоянного тока для синтеза карбида вольфрама // Вестник Башкирского университета. – 2023. – Т. 28. – №3. – С. 278-286. Doi: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.10.

5. Pak, A. Y., **Bolatova, Z.**, Nikitin, D. S., Korchagina, A. P., Kalinina, N. A., Ivashutenko, A. S. Glass waste derived silicon carbide synthesis via direct current tmospheric arc plasma // Waste Management. – 2022. – Vol. 144. – P. 263-271. doi: 10.1016/j.wasman.2022.04.002.

6. Pak, A. Y., Larionov, K. B., Kolobova, E. N., Slyusarsky, K. V., **Bolatova, Z.**, Yankovsky, S. A., Stoyanovskii, V. O., Vasiljeva, Y. Z., Gubin, V. E. A novel approach of waste tires rubber utilization via ambient air direct current arc discharge plasma // Fuel Processing Technology. – 2022. – Vol. 227, article number 107111. – P. 1-14. Doi: 10.1016/j.fuproc.2021.107111.