

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

БОЛАТОВА ЖАНАР САНАТОВНА

Физико-химические основы технологии получения карбидов кремния и
вольфрама из отходов воздействием атмосферной электродуговой плазмы

1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.т.н. Пак Александр Яковлевич

Томск – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1. Современное положение экспериментальных и теоретических исследований в области утилизации отходов	10
1.1 Отходы, которые могут быть утилизированы под действием потоков энергии высокой плотности.....	11
1.1.1 Золошлаковые отходы: образование, накопление, проблемы утилизации.....	11
1.1.2 Стекланные отходы: образование, накопление, проблемы утилизации	16
1.1.3 Проблема снижения углеродного следа энергетических технологий и процессов химической технологии синтеза материалов	20
1.2 Экспериментальные установки и методики утилизации отходов	22
1.2.1 Дуговые методы переработки	24
1.2.2 Каталитические способы утилизации отходов. Конверсия метана.....	27
1.3 Выводы по главе 1.....	37
Глава 2. Модернизация методики и экспериментального атмосферного электродугового плазменного реактора как основа процессов химической технологии и синтеза материалов	39
2.1 Экспериментальный атмосферный электродуговой плазменный реактор	39
для переработки отходов и синтеза материалов	39
2.2 Приготовление исходного сырья для утилизации.....	45
в атмосферном электродуговом плазменном реакторе.....	45
2.3 Методика приготовления катализаторов для углекислотной конверсии метана..	46
2.4 Физико-химические методы определения характеристик синтезированных материалов	47
2.4.1 Определение фазового состава с помощью рентгеновской дифрактометрии....	47

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия	47
2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия	48
2.4.4 Синхронный термический анализ	48
2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	49
2.4.6 Анализ удельной поверхности.....	49
2.4.7 Спекание объёмных образцов и анализ твердости.....	50
2.5 Каталитические эксперименты	50
2.6 Выводы по главе 2.....	51
Глава 3. Исследование физико-химических свойств карбида кремния, полученного из отходов по результатам синтеза при воздействии атмосферной электродуговой плазмы.....	52
3.1 Получение карбида кремния из золошлаковых отходов.....	52
в условиях воздействия атмосферной электродуговой плазмы	52
3.2 Получение карбида кремния из стеклянных отходов под действием электродуговой плазмы	61
3.3 Спекание синтезированных порошковых продуктов карбида кремния методом искрового плазменного спекания	72
3.4 Выводы по главе 3.....	75
Глава 4. Исследования реакционной способности карбида вольфрама, синтезированного атмосферным электродуговым плазменным методом из продукта переработки резиновых шин для углекислотной конверсии метана.....	77
4.1 Переработка резиновой крошки в условиях воздействия дугового разряда	78
4.2 Исследование структурных, электронных и каталитических свойств	81
Ni/Co-содержащих катализаторов, нанесённых на карбид вольфрама, полученного из отходов электродуговым методом.....	81

4.3 Определение взаимосвязи реакционной способности катализаторов с их строением и условиями переработки углекислого газа (CO ₂)	95
Заключение	104
Список литературы	106
Приложение А (информационное) Патенты	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В 21 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 счет 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 поставленных 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 успешно прошла апробацию в качестве сырья для спекания образцов объёмной керамики на основе карбида кремния с твёрдостью 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. При воздействии атмосферной электродуговой плазмы 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 молодежная 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 ученых «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 ученых «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.

Глава 1. Современное положение экспериментальных и теоретических исследований в области утилизации отходов

Одним из важных аспектов осуществления идеи устойчивого развития является утилизация производственных и потребительских отходов, которые скапливаются на отвалах, свалках и полигонах и могут рассматриваться как техногенное сырьё.

Одно из направлений реализации концепции устойчивого развития – переработка отходов производства и потребления, накапливающихся в отвалах и на полигонах и представляющих собой техногенное сырьё.

Федеральным законом от 24 июня 1998 года № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» установлены основные принципы государственной политики в области обращения с отходами: охрана здоровья человека, поддержание или восстановление благоприятного состояния окружающей среды, использование наилучших доступных технологий при обращении с отходами, комплексная переработка материально-сырьевых ресурсов в целях уменьшения количества отходов, использование методов экономического регулирования деятельности в области обращения с отходами в целях уменьшения количества отходов и вовлечения их в хозяйственный оборот.

Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года, утвержденная распоряжением Правительства Российской Федерации от 25 января 2018 года № 84-р (далее – Стратегия), направлена на использование отходов в хозяйственном обороте. В Стратегии отмечена ценность вторичного сырья как ресурсов и необходимость создания многофункциональных комплексов по его сортировке и переработке, создания для работы с отдельными видами отходов экотехнопарков, использующих отходы в качестве вторичного сырья. Важное место занимают вопросы утилизации отходов и контроля загрязнения среды.

1.1 Отходы, которые могут быть утилизированы под действием потоков энергии высокой плотности

1.1.1 Золошлаковые отходы: образование, накопление, проблемы утилизации

Уголь до сих пор остаётся в мире одним из ключевых источников энергии. С помощью угля генерируется 38 % мирового объёма электроэнергии [13].

Основным агрегатным состоянием угля, которое используется на тепловых электростанциях (ТЭС), является порошок. Сжигание его в котлах ТЭС приводит к образованию гигантского количества отходов в виде шлака и летучей золы. Около 90 % мелких и лёгких частиц (с удельной поверхностью 1500-3000 см²/г) уносится из топки вместе с газами, в то время как образующиеся в результате слипания размягчённых зол крупные частицы осаждаются на дно и образуют шлаки (размер зёрен шлака составляет от 1 до 50 мм), которые накапливаются в специальном бункере.

В циклонных и электрофильтровых системах очистки улавливается зола, уносимая газами. Размеры улавливаемых частиц варьируются от нескольких микрон до 50-60 мкм и имеют в большинстве своём округлую форму и гладкую стеклянную поверхность.

До 5 млн тонн золы и шлака может ежегодно выбрасывать всего лишь одна ТЭС средней мощности, работающая на угле с высоким содержанием золы. Отвалы золошлаков охватывают значительные площади и становятся источником экологических проблем, к тому же требуют значительных затрат для хранения отходов [14].

Большое количество твёрдых отходов, производимых угольными электростанциями, создаёт серьёзную проблему окружающему миру.

Существующие отвалы золошлаков представляют особую опасность для окружающей среды. Можно выделить основные причины, несущие опасность: пылеобразование, происходящее во время их транспортировки, хранения и под воздействием ветра; загрязнение подземных вод растворимыми компонентами

зола, вымываемыми из агрегатов; сбросы очищенной воды в наземные водоёмы; утрата земельных площадей из-за отчуждения под полигоны; накопление токсичных веществ и тяжёлых металлов; уменьшение разнообразия видов флоры и фауны, а также сокращение площадей лесных массивов и растительности; снижение качества и плодородия почвы, что напрямую влияет на урожайность сельскохозяйственных культур.

Из-за различий в типах угля, условиях газификации и формах сырья, состав и содержание шлака газификации различаются, хотя зола и шлак в основном состоят из SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 и остаточного углерода. Аморфный алюмосиликат в смеси с кварцем, кальцитом, муллитом и другими минералами – это преобладающая минеральная фаза шлака газификации угля. Различный химический состав и минеральная фаза составляют основу утилизации шлаков газификации угля.

В таблице 1.1 представлены сведения о составе золошлаковых отходов из разных месторождений; SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 и остаточный углерод являются основными составляющими. Среди них кислотные оксиды (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) обычно составляют более 70 % неорганических компонентов, в то время как щелочные оксиды (такие как CaO , MgO , Na_2O , и K_2O) составляют не более 30 % [15].

Таблица 1.1 – Состав золошлаковых отходов

Страна	Объект / Промышленность	SiO_2 , %	Al_2O_3 , %	Fe_2O_3 , %	Потеря при сжигании, %	Источник
1	2	3	4	5	6	7
Австралия	Электростанция Порт-Огаста	54,0	25,0	4,0	2,0	[16]
Бразилия	Безымянная термоэлектрическая установка	57,0	24,0	8,0	5,0	[17]
Китай	Безымянная угольная электростанция	59,9	22,9	7,9	4,0	[18]

Окончание таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7
Кипр	Никосийский кирпичный завод	55,1	28,1	8,3	3,9	[19]
Европа	Безымянная установка для сжигания угля	64,5	15,9	7,8	11,9	[20]
Гонконг	Безымянная электростанция	52,1	18,3	12,0	4,1	[21]
Индия	Панипатская ТЭЦ	57,8	21,6	8,6	5,8	[22]
Индонезия	Безымянная электростанция	34,4	10,0	18,4	3,5	[23]
Италия	ENEL (угольная электростанция Федерико II)	46,2	27,0	10,6	-	[24]
Малайзия	Электростанция Танджунг Бин	46,6	23,6	12,4	-	[25]
Южная Корея	Сочхонская тепловая электростанция	28,0–44,2	31,3–31,5	8,3–8,9	0,4	[26]
Испания	ЭНДЕСА-Карбонерас Электростанция	50,0	27,0	8,3	1,9	[27]
США	Электростанция Колето-Крик	58,7	20,1	6,2	0,8	[28]
Россия	Томской ГРЭС – 2	58,82	20,8	5,5	-	[29]

Ввиду образования значительного количества золошлаковых отходов, угрожающих ухудшением экологической ситуации, были разработаны различные методы по избавлению от пагубных последствий производства электроэнергии и тепла. Золошлаки используются как добавки в строительные материалы, перерабатываются плазменными методами [30] и т. д.

Несмотря на то, что сжигание угля для выработки энергии, как указано ранее, началось только в XX веке, методика утилизации золы впервые была применена в Риме. В 128 году до нашей эры римляне использовали вулканический пепел как наполнитель в цементирующей смеси.

В 1914 году было признано использование летучей золы в качестве

пуццоланового компонента, однако исследование с использованием летучей золы в составе строительных материалов было проведено только в 1937 году [31].

Впервые вяжущие цементы из металлургических шлаков (шлакощелочные вяжущие) были получены в СССР, в Киевском строительном-индустриальном институте в 1958 году. За рубежом первый патент на цемент из металлургических шлаков был получен в 1976 году под названием «геополимерный цемент».

При неправильной утилизации золошлаковых отходов возможно загрязнение окружающей среды, нарушение экологических циклов, что приводит к глобальным экологическим проблемам. В последнее время были предприняты более активные усилия по разработке методов переработки летучей золы [32, 33]. Например, около 20 % образующейся летучей золы используется в производстве бетона. Частичная замена цемента золошлаковыми отходами может снизить производственные затраты. Обычно количество добавляемых золошлаков для бетона составляет от 15 до 35 масс. % и может достигать 70 масс. % для бетона в таких конструкциях, как тротуары, стены и автостоянки, и даже до 80 масс. % в автоклавном ячеистом бетоне [48]. В 2011 году в Китае примерно 41 % от всей золы было использовано в производстве цемента, а 19 % в производстве бетона. В Индии примерно 45,5 % произведенной золы было использовано в цементной и бетонной промышленности. В работе [49] исследовано использование золошлаковых отходов с низким содержанием извести в больших количествах в качестве цементного компонента в бетоне. Результаты показали, что уровни золошлаковых отходов до 45 масс. % можно было комбинировать с портландцементом для получения ряда практических проектных значений прочности бетона, хотя первоначальная прочность была в некоторой степени снижена.

В последнее десятилетие геополимер на основе золошлаковых отходов стал многообещающей новой альтернативой цементу в области строительства и строительных материалов.

В работе [50] изучены механические свойства геополимерного бетона из летучей золы, активированной щелочами. Исследования геополимерного бетона на основе летучей золы показали его потенциал в различных конструктивных

приложениях. Было показано, что геополимерный бетон на основе летучей золы имеет такие же свойства прочности и долговечности, что и традиционный цементный бетон.

Другие применения включают: строительство дорожного основания, улучшение почвы, синтез цеолита и использование в качестве наполнителя в полимерах [34].

Однако этих применений недостаточно для полной утилизации образующейся летучей золы.

Существуют также другие примеры утилизации летучей золы: для мелиорации почв и рекультивации рудников [35, 36], получение глинозема и извлечение ценосферы [37, 38], адсорбенты для удаления ртути, улавливание CO_2 и очистка сточных вод [39, 40], плазменная утилизация для изготовления керамических материалов и т. д.

Физико-химические свойства угольной летучей золы: низкая насыпная плотность, высокая водоудерживающая способность, благоприятный pH (показатель кислотности), источник основных питательных веществ для растений и т. д., делают золу потенциальной добавкой для обогащения почв [41]. Кроме того, использование летучей золы вместо извести может снизить выбросы CO_2 (при кальцинировании кальцита для получения извести) и, таким образом, уменьшить влияние на процессы глобального потепления.

В исследовании [42] оценили плодородность риса на илистых суглинках и супесчаных почвах с добавлением щелочной летучей золы. Было обнаружено, что зола немного увеличивала pH почвы и поглощение Si, P и K растениями риса, но не приводила к чрезмерному поглощению тяжелых металлов в затопленной рисовой почве. Внесение летучей золы улучшает физические, химические и биологические свойства почв, в которые она вносится. Однако в летучей золе большинство элементов связано с минеральными веществами. Таким образом, сообщалось о вредных последствиях, таких, как низкая доступность некоторых питательных элементов. Другие нежелательные эффекты включают: чрезмерное засоление от летучей золы до системы почва-растение-человек, потенциальные

токсические побочные эффекты от тяжелых металлов и медленную скорость разложения летучей золы в почвах [43].

Золошлаковые отходы угля содержат заметное количество SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и Fe_2O_3 среди других оксидов. Эти оксиды часто считались дешёвым материалом для керамической промышленности. Помимо этого, мелкодисперсность порошка делает его пригодным для непосредственного включения в керамические пасты практически без предварительной обработки [51]. Недавние исследования были посвящены производству стекла, стеклокерамики и спеченных материалов, изготовленных из золошлаковых отходов. Основой производства является тепловая активация сырой летучей золы с изменениями температуры и сопутствующими реагентами, определяющими окончательную форму стекла или керамики.

Керамическая плитка – популярный материал для внутренней и внешней отделки при проведении строительных и отделочных работ. В работе [52] показан пример использования золошлаковых отходов с каолиновой глиной для производства керамической плитки методом сухого прессования. В смеси золошлаковых отходов можно использовать максимум 20 масс. %. Кроме того, из золошлаковых отходов без добавок, как показано в работе [53], производили стекло, стеклокерамические, керамические материалы. При сравнении исходных образцов стекла и керамики было выявлено превосходство изготовленных образцов стеклокерамики по микроструктурным, физическим, химическим и механическим свойствам.

1.1.2 Стекланные отходы: образование, накопление, проблемы утилизации

Стекло является широко используемым материалом благодаря своим физическим и химическим свойствам, таким как прозрачность, непроницаемость, механическая, химическая и термическая стойкость [54]. Мировое производство стекла в 2018 году составило около 130 млн. т., но только 21 % стекла был переработан [55]. Стекланные отходы, которые не поддаются разложению, обычно

складируются и вывозятся на свалки. Рациональное использование ресурсов отработанного стекла и совершенствование методов его переработки находятся в центре внимания мирового научного сообщества и являются актуальной проблемой в настоящее время, и требуют проведения как теоретических, так и экспериментальных исследований для её решения [56].

Изучив возможный потенциал отходов – производственных и потребительских – как ресурсов, можно прийти к заключению, что значительная доля стеклянных отходов попадает в категорию твёрдых коммунальных отходов. Другая часть отходов, менее значительная, – это отходы строительства, ремонта и сноса как жилых, так и промышленных зданий. Также ничтожные объёмы стекла могут обнаруживаться в виде непригодных и неиспользованных материалов среди остатков каких-либо производств.

Стеклянные отходы можно повторно использовать и перерабатывать во многих сферах, что подразумевает снижение производственных затрат [57].

В связи с быстрым развитием экономики и общества, утилизация отходов стекла является огромной проблемой в городских районах, поскольку стеклянные отходы разлагаются более 500 лет, вызывая серьёзную экологическую проблему [58].

Одной из наиболее важных характеристик стекла является его перерабатываемость. Стекло на 100 % входит в замкнутый цикл производства. Процесс переработки начинается со сбора и сортировки по цвету и типу. Отходы стекла, предназначенные для переработки, должны быть свободны от загрязняющих веществ, таких как остатки пищи и грязь, поскольку они могут испортить качество готового продукта. Стеклянные отходы затем можно перемешать с необходимыми добавками и подвергнуть нагреву в печи при температуре от 1200 до 1400 °C для получения расплавленного стекла [59]. Далее расплав перемещается из печи для формирования новых изделий через выдувание или прессование. Процесс производства стекла требует значительных ресурсов и энергетических затрат, однако переработка стеклянных отходов может помочь сократить потребление природных материалов. Тем не менее трудоёмко и экономически невыгодно отделение стекла из твёрдых коммунальных отходов для

переработки и утилизации через сортировку на местах их образования, а также на мусоросортировочных предприятиях. Получаемый стеклянный материал часто представляет собой смесь различных типов (сортов) стекла, что затрудняет его повторное использование в стеклянной промышленности.

По ряду причин отделение стеклобоя от твёрдых коммунальных отходов является непростой задачей [60]. Прежде всего, мелкий стеклянный мусор слабо отделяется от других материалов из-за его низкой плотности, и этот процесс усложняется активным измельчением во время транспортировки и переработки. Во-вторых, стекло обладает высокой твёрдостью и может быть опасным, что увеличивает риск повреждения оборудования и возможных травм для работников. Кроме того, стоит отметить, что невысокая рыночная стоимость вторичного стекла делает его извлечение экономически нецелесообразным.

Условно можно классифицировать стеклянные отходы на три главные категории: натриево-известковое стекло, боросиликатное стекло, свинцовое стекло. Натриево-известковое стекло чаще всего используется для производства упаковки (например, бутылок с напитками) и листового стекла (например, оконных стёкол); боросиликатное стекло находит применение в лабораторных условиях и для термоизоляции. Свинцовое стекло, в свою очередь, используется в производстве посуды для дома. Натриевое стекло распространено повсеместно, так как оно является основным источником стеклянных отходов. При формировании стеклянной смеси могут добавляться различные добавки, которые улучшают физические качества или изменяют окраску стекла с прозрачного на янтарный, зелёный и другие оттенки. Состав вышеописанных стёкол приведён в таблице 1.2.

В составе стекла преобладают вещества SiO_2 , CaO , Al_2O_3 . Поскольку SiO_2 является основным реактивным компонентом пуццолановой реакции, стекло имеет потенциал для включения в материалы на основе цемента.

Использование стеклянной крошки в бетоне дает возможность полностью или частично заменить гравий и щебень. Вдобавок, в некоторых ситуациях отходы стекла способны заменить портландцемент и пуццолановые добавки. Помимо этого, путём частичной замены клинкера на стеклоотходы возможно уменьшение

количества клинкера, необходимого для производства цемента [61]. Если стекло максимально измельчить механически, то это существенно повышает его пуццолановые свойства.

Таблица 1.2 – Химический состав стёкол

Химический состав, %	Натриево-известковое стекло			Боросиликатное стекло	Свинцовое стекло
	«Прозрачный»	«Янтарь»	«Зеленый»		
SiO ₂	73,2–73,5	71,9–72,4	71,3	70–80	54–65
Na ₂ O + K ₂ O	13,6–14,1	13,8–14,4	13,1	4–8	13–15
Al ₂ O ₃	1,7–1,9	1,7–1,8	2,2	7	-
MgO + CaO	10,7–10,8	11,6	12,2	-	-
SO ₃	0,20–0,24	0,12–0,14	0,05	-	-
Fe ₂ O ₃	0,04–0,05	0,30	0,56	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,01	0,43	-	-
B ₂ O ₃	-	-	-	7–15	-
PbO	-	-	-	-	25–30

Другой актуальный вариант использования стеклянных отходов в материалах на основе цемента – замена мелкого и крупного заполнителя. Замена песка на 20, 50 и 100 % стекла (по объёму) с таким же распределением частиц, что и песок, дает более высокую прочность на сжатие и изгиб. Увеличение прочности объясняется положительной пуццолановой реакцией, которая происходит с мелкими частицами стекла [62].

Отходы стекла можно использовать в качестве подстилающей, дренажной основы при отведении вод [63]. Это позволяет сэкономить на гранитном щебне. Стеклобой устойчив к высоким нагрузкам и имеет дренажные свойства, сравнимые с щебнем. Однако состав стеклобоя влияет на прочностные характеристики. Это наряду с наличием на рынке более дешёвых материалов с аналогичными характеристиками делает применение стеклобоя проблемой. Стеклобой может применяться и как стеклоасфальт, то есть выполнять роль заполнителя в асфальтобетоне. В таком случае будет существенный выигрыш по сравнению с

щебнем, так как стеклоотходы дешевле его, имеют лучшую отражательную способность в составе дорожного полотна и несколько легче из-за меньшей плотности. Но существенная шероховатость такого покрытия будет негативным образом сказываться на покрышках автотранспорта, а повышенная отражательная способность провоцировать блики, снижая видимость.

Существует такой вид отходов – вспененные стеклянные отходы. Материал достаточно новый и изучен мало [64]. Такие отходы, например, в Японии использовались в строительстве как материал, улучшающий свойства глины, и для озеленения как водоудерживающий материал [65].

Для снижения использования природных ресурсов, уменьшения выбросов парниковых газов и сокращения объёма отходов, повторное использование стеклоотходов играет важную роль [66]. На протяжении последних шестидесяти пяти лет множество исследований предлагало использовать стекломой как строительный материал. Однако его применение остаётся ограниченным. Вторичное использование стеклоотходов чаще всего подразумевает замену в сырье различных природных или синтетических материалов, таких как природный гравий, при изготовлении абразивов и керамических изделий. Это объясняется тем, что переработка стеклянных отходов не обеспечивает достаточную добавленную стоимость и эффективность, что делает использование стеклоотходов экономически невыгодным.

Принимая во внимание всё вышеизложенное, можно утверждать, что описанные способы переработки стекольных отходов основаны на специфических физико-механических свойствах этого материала, таких как высокая прочность, инертность и термопластичность.

1.1.3 Проблема снижения углеродного следа энергетических технологий и процессов химической технологии синтеза материалов

Углекислый газ естественным образом образуется в атмосфере Земли в результате извержений вулканов, лесных пожаров, процессов жизнедеятельности

растений и животных. Это важно для роста зелёных растений, которые используют фотосинтез для преобразования углекислого газа и воды в сахара. Это ключевые части естественного углеродного цикла, контролирующие уровень углекислого газа в атмосфере Земли и, следовательно, температуру поверхности планеты [67]. До начала промышленной революции уровень углекислого газа в атмосфере составлял около 270 ppm по объёму [68]. Также CO_2 образуется из дымовых газов от сжигания ископаемого топлива, биогаза от анаэробного сбраживания, продуктов газификации угля и потоков природного газа [69, 70]. CO_2 и CH_4 широко распространены в природе и являются хорошо известными парниковыми газами.

Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК) опубликовала «Специальный доклад о глобальном потеплении на 1,5 °C». В докладе говорится, что для достижения цели контроля повышения температуры на 1,5 °C антропогенные выбросы CO_2 в 2030 году должны быть сокращены на 45 % по сравнению с показателями 2010 года, а нулевые выбросы должны быть достигнуты к 2050 году [71]. В связи с ростом выбросов CO_2 разрабатывается и совершенствуется широкий спектр методов утилизации: от технологий использования CO_2 , увеличения расчётного срока службы почти истощённых нефтяных месторождений, рабочей жидкости в геотермальных системах до хранения энергии. Все эти методы до сих пор ещё находятся в стадии изучения или на ранней стадии разработки.

На сегодняшний день диоксид углерода и аммиак широко применяются для получения мочевины (с 1922 года). Известны две стадии получения аммиака: высокоэкзотермическое образование карбамата аммония и эндотермическая дегидратация до мочевины [72]. При этом аммиак получают из азота и водорода, а сам водород – паровой конверсией метана в высокоэндотермическом процессе [73]. При этом образуется CO_2 . Причём из-за того, что некоторая часть метана сгорает, не подвергаясь конверсии, CO_2 образуется в избыточном количестве. Несмотря на то, что при производстве карбамида используется углекислый газ из отходов производства, в 2008 году выбросы CO_2 составили 150 млн тонн [74].

CO₂ также утилизируется при синтезе салициловых кислот и фенолята натрия. Синтез мочевины и салициловой кислоты может быть осуществлен без катализатора, но другие промышленно важные реакции CO₂ требуют его использования [76]. Кроме получения органических веществ, в последнее время особое внимание уделялось использованию CO₂ в качестве сырья для получения синтез-газа. Синтез-газ является многообещающей технологией для повышения энергоэффективности производства топлива и электроэнергии и удаления загрязняющих веществ, а также служит переходным этапом от топлива на основе углерода к топливу на основе водорода. Производство синтез-газа осуществляется посредством процесса конверсии, который включает либо эндотермическую, либо экзотермическую реакцию, в зависимости от химического метода, который используется для реализации процесса каталитической конверсии метана.

Технологии переработки CO₂ в настоящее время еще мало распространены, однако для достижения углеродной нейтральности необходимо использовать CO₂ в замкнутых сырьевых целях.

1.2 Экспериментальные установки и методики утилизации отходов

Увеличивающееся количество различных отходов вызывает проблемы их утилизации, что стимулирует рост исследований в сфере переработки отходов в полезные продукты.

Известны следующие методы утилизации промышленных и бытовых отходов: компостирование, пиролиз, газификация, сжигание, захоронение, плазменные и другие методы.

Компостирование [78]

Отходы широко используются для повышения плодородия почв. Например, компостирование в валках широко используется в Эквадоре при переработке органических/биоразлагаемых отходов для снижения затрат на утилизацию отходов, а также в овощеводстве [79]. Основными преимуществами метода является снижение выбросов газов, экономичность, однако использование метода возможно

лишь в сельской местности, так как утилизируются только органические отходы, к тому же процесс сопровождается выделением неприятных запахов.

Сжигание

В настоящее время доминирующей технологией во всем мире (свыше 90 %) является сжигание отходов [80]. Мусоросжигание позволяет сократить массу отходов до 90 %, а выделяемое тепло при сжигании отходов используется в энергетических целях для выработки тепло- и электроэнергии. Однако образование диоксинов, газов SO_x , NO_x , CO_2 при сжигании отходов являются главными недостатками этого метода.

Газификация

Газификация наиболее известный метод преобразования отходов в энергию, то есть в метан, богатый водородом синтез-газ и кокс [81]. В работе [82] Чаглы и др. для получения H_2 путём каталитической газификации с каолином и бентонитовым катализатором, содержащим никель, перерабатывали сельскохозяйственные отходы. Результаты показали, что смесь 30 % Ni/кальцинированный каолин имела самый высокий выход водорода. В другом исследовании паровой газификации пищевых отходов на катализаторах с промотированными $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [83, 84] обнаружили, что добавление основных оксидов (MgO , CaO , SrO) улучшает дисперсию Ni и снижает образование кокса. Несмотря на вышесказанное преимущество, метод газификации является дорогостоящим и сложным процессом.

Пиролиз

Пиролиз — термохимическое разложение отходов при высокой температуре в отсутствие кислорода или в атмосфере инертных газов. По сравнению с процессом сжигания пиролиз имеет более низкую температуру процесса и меньшие выбросы газов, таких как полибромированные дифениловые эфиры (ПБДЭ) [85], загрязняющие воздух. При этом габариты пиролизных установок меньше, чем у мусоросжигательных заводов [85]. В работах [86, 87] авторами продемонстрирован метод термического пиролиза твёрдых отходов с получением угля и жидкого пиролизного масла с содержанием алкилированных бензолов,

алкенов от C_8 до C_{15} , нафталинов, н-алканов от C_{11} до C_{24} , фенантрена, серы и небольшого количества кислородсодержащих соединений при температурах 375–500 °С. Уголь, полученный при пиролизе, является не только хорошим топливом, но и может быть переработан в активированный уголь. Тем не менее из-за высокой стоимости технологии, выбросов токсичных газов (сероводорода и др.) и высокой энергоёмкости метод массово не применяется.

1.2.1 Дуговые методы переработки

В настоящее время методами утилизации отходов, ещё недостаточно развитыми для повсеместного использования, являются дуговые методы. При этом дуговые методы утилизации характеризуются рядом неоспоримых достоинств: возможность переработки практически всех типов отходов, отсутствие образования смолы, производство синтез-газа и шлака/полукокса, сокращение объёма отходов, быстрота процесса, возможность установки оборудования для утилизации в любом удобном месте [88, 89].

В работе [90] приведён пример утилизации четырёх различных полимеров и изучено влияние параметров на водород и наносферный углерод – продукты, полученные после утилизации. Выявлено, что при увеличении тока с 80 до 140 А и повышении температуры с 11000 до 16000 К в дуге растёт количество углерода и концентрация H_2 .

Для переработки промышленных жидких и твёрдых отходов, включая радиоактивные отходы от атомных электростанций также внедрены дуговые методы. С целью минимизации воздействия радиации рекомендуется использование автоматических систем и специализированных контроллеров. Для утилизации радиоактивных отходов в бескислородной атмосфере была создана крупномасштабная установка «Плутон» компании SIA RADION [91], имеющая производительность 200–250 кг/ч и температуру около 1773–2073 К. Продуктами этого процесса были пиролизные газы и шлаковый расплав.

С помощью вышеописанных методов были реализованы процедуры

утилизации следующих видов отходов: медицинских, пластиковых, резиновых, промышленных, биомассы и топлива, выработанного из отходов (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Примеры использования методов дугового разряда для утилизации отходов

Тип отходов		Источник плазмы	Параметры	Газ	Газообразные продукты (%)				
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄
Нефтехимический отработанный катализатор [92]		Плазменная дуга постоянного тока	30 В, 120 А	Ar	33,18	16,77	5,14	16,35	28,25
			30 В, 100 А	Ar	51,57	29,88	2,14	7,36	8,96
			30 В, 140 А	Ar	53,21	30,04	2,08	5,35	8,69
Полимерные отходы [90]	ПВХ	Двойная термическая плазменная дуга постоянного тока	80 А	Ar	64,1	–	–	14,7	21,2
			140 А		74,3	–	–	9,1	16,6
	ПЭ		80 А	Ar	53,5	–	–	9,3	37,2
			140 А		67,4	–	–	7	25,6
	ПП		80 А	Ar	51,2	–	–	13,8	35
			140 А		62,8	–	–	12,3	24,6
	АБС		80 А	Ar	75,2	–	–	5,4	19,4
			140 А		79,4	–	–	5,1	15,5
Отработанная шина [93]		Дуговая плазма постоянного тока	35,2 кВА	N ₂	49,43	11,14	–	3,48	15,31
Отходы резины [94]		Дуговая плазма постоянного тока	35,2 кВА	N ₂	45,06	15,81	–	3,66	11,95
Полипропилен [95]		Дуговая плазма постоянного тока	35,2 кВА	N ₂	54,17	2,99	–	5,71	22,04
Медицинские отходы [96]		Плазмотрон постоянного тока	50 кВт	N ₂	40,83	48,06	7,59	2,71	0,81
Полутвёрдый нефтяной шлам [97]		Плазменно-дуговой реактор	175 А	Ar	47,88	10,49	7,38	2,19	3,82
Топливо, полученное из отходов [98]		Микроволновая плазма	0,8 кВт	Ar	13,8	65,5	14,2	4	–

Как показано в таблице 1.3, плазменные технологии можно использовать для всех видов отходов, максимально уменьшая выбросы вредных веществ, а также получать полезные продукты в виде топлива.

При всём преимуществе плазменных технологий у них имеются существенные недостатки: дороговизна процесса из-за высокой потребности в электричестве и необходимость в инертной среде газов: аргон, гелий, азот.

Атмосферная электродуговая плазма

Вследствие недостатков существующих дуговых технологий, основными направлениями развития дуговых методов являются: поиск путей упрощения и удешевления процесса, снижение энергоёмкости, совмещение процессов переработки отходов с синтезом полезных материалов. В последние годы ведутся активные исследования в области получения углеродных наноструктур в атмосферной плазме дугового разряда постоянного тока. В качестве рабочей газовой среды при нормальных условиях используется атмосферный воздух [99]. В этой технологии зона реакции отделяется от кислорода воздуха за счёт генерации газов CO и CO₂ плазмой электрической дуги, предотвращая окисление продуктов синтеза [100, 101]. Данная технология позволяет значительно снизить энергозатратность электродугового процесса, повысить производительность, а также упростить конструкцию дугового реактора за счёт исключения из системы вакуумного и газового оборудования. В работе [102] показан пример утилизации нефтяных асфальтенов безвакуумным плазменным методом, в результате чего был получен термостабильный углеродный материал с большим количеством серы в составе сульфоксидных структурных веществ. Электродуговым методом в воздушной среде также можно утилизировать с получением синтез-газа и углеродного материала пиролизное масло. Синтез-газ содержал количество водорода, превышающее 50 об. %. Углеродный материал представлял собой наноразмерные объекты с графитоподобной структурой и характеристиками, близкими к техническому углероду, выступавшему в роли твердофазного продукта [103].

Критерии выбора методов переработки отходов во многом зависят от

качества и количества образующихся отходов. При выборе методов утилизации отходов необходимо учитывать множество других факторов, таких как экологические, технические, финансовые, географические факторы [104]. Стоимость является одним из основных факторов, влияющих на решение о выборе процесса, но, помимо этого, первостепенное значение имеет влияние метода переработки на окружающую среду и здоровье населения [105].

1.2.2 Каталитические способы утилизации отходов. Конверсия метана

Наиболее распространенным методом, используемым как в промышленности, так и в лабораторных исследованиях утилизации углекислого газа с получением полезного продукта – синтез-газа, является риформинг. Различают следующие методы: паровой риформинг метана (SRM), углекислотную конверсию метана (DRM), частичное окисление метана (POM), биреформинг метана (BRM), автотермическую конверсию метана (ARM) [106-108]. Достоинство парового риформинга метана заключается в генерации синтез-газа с большой концентрацией водорода, что является преимуществом, поскольку метан отличается самым высоким соотношением H/C среди всех используемых углеводородов. Кроме того, метод основан на недорогих катализаторах на основе никеля. Тепло от охлаждения синтез-газа можно использовать для получения тепла без необходимости сжигания метана, который часто используется в качестве источника тепла. При температуре около 900 °C может быть достигнута полная конверсия метана. Использование отделения водорода во время процесса, например, использование мембран, позволяет достичь 100 %-ной конверсии метана при более низкой температуре, а сфокусированное солнечное тепло может использоваться для замены сжигания метана, тем самым снижая выход углерода в процессе. Рост мольного числа из-за высокого давления, негативно влияет на ход реакции. Для получения сжатого водорода с целью снижения мощности реактора и потребляемой для сжатия электроэнергии применяется давление до 30 атмосфер [108].

В углекислотной конверсии метана взаимодействие CH_4 и CO_2 является

наиболее важным среди ряда других реакций. Помимо соотношения сырья и давления, термодинамические свойства влияют на оптимальную температуру реакции и количество протекающих побочных реакций. Кроме того, в зависимости от температуры и соотношения $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ реакционная система корректируется [109]. В большинстве случаев первичными источниками этого сочетания H_2/CO (легкие углеводороды) являются газификация (уголь, тяжёлые углеводороды) и риформинг [110]. Источники углерода вступают в реакцию при высоких температурах с паром, кислородом или смесями углекислого газа. Условия реакции и состав образующегося синтез-газа могут существенно различаться в зависимости от агента, используемого в различных технологиях. Для каждого применения необходима своя смесь. Соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ наиболее часто для метанола и синтеза Фишера-Тропша. Для производства H_2 необходимы более высокие значения соотношения [108]. При производстве этанола, диметилового эфира, оксоспиртов и ряда других спиртов используется низкое значение H_2/CO , равное примерно одному. Дальнейшее снижение указанного соотношения приводит к образованию CO . Муравьиная и уксусная кислоты – два примера мелких органических молекул, которые можно синтезировать, используя только этот газ, без помощи водорода [111]. В таблице 1.4 показаны различные типы процедур риформинга, а также некоторая информация о каждом методе.

Таблица 1.4 – Методы конверсии метана [112]

Тип конверсии	Условия реакции	Соотношение H_2/CO	ΔH , кДж/моль	Преимущества	Недостатки
1	2	3	4	5	6
Паровая конверсия метана	$P = 3\text{--}5 \text{ атм}$ $T = 250\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O} = 1,5$	3	228	1. Повышенная концентрация действующего вещества в продукте 2. Высокая операционная эффективность 3. Зрелость отрасли	1. Относительно неэффективное использование энергии 2. Относительно высокие требования к реакционной установке 3. Неподходящие продукты для синтеза Фишера-Тропша

Продолжение таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
Частичное окисление метана	$P = 100 \text{ атм}$ $T = 950\text{--}1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$	2	–22,6	1. Повышенная восприимчивость к сульфидам 2. Короткая продолжительность контакта 3. Более энергоэффективный 4. Высокая эффективность преобразования/селекции	1. Дорогое сырье в чистом O_2 2. Возможность неконтролируемого возгорания.
Автотермическая конверсия метана	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/1/0,5$	1 или 2 в зависимости от состава сырья	Отрицательное значение Зависит от состава сырья	1. Более энергоэффективный 2. Уменьшенная продолжительность контакта 3. Снижение отложения кокса 4. Регулируемый и адаптируемый состав сырья	1. Снижение выхода H_2 2. Максимальное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 3. Возможность неконтролируемого возгорания.
Биреформинг	$\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 3/2/1$ $T = 650\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$	2	220	1. Более низкие уровни отложения кокса 2. Гибкий и настраиваемый состав сырья	1. Относительно высокие требования к реакционной установке 2. Дорогостоящее отделение CO_2 от целевых товаров
Углекислотная конверсия метана	$P = 1 \text{ атм}$ $T = 650\text{--}900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$			1. Процесс одновременного преобразования двух парниковых газов 2. Производство чистой энергии и топлива 3. Оптимум H_2/CO для синтеза Фишера-Тропса	1. Трудности, связанные с дезактивацией катализатора в результате спекания кокса и металлов 2. Чрезвычайно строгие требования к активации CO_2

Окончание таблицы 1.4

1	2	3	4	5	6
Плазменная конверсия	$T \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$			1. Высокая энергоэффективность активации ионизации 2. Мягкие термодинамические условия по сравнению с другими	1. Завышенные цены на системы тлеющего разряда 2. Неоднозначный механизм реакции
Фото-сопровождение	$T \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$			1. Выход за пределы термодинамики и снижение энергопотребления	1. Доступные катализаторы в фотокаталитических материалах 2. Немного сравнительных исследований
С помощью микроволновой печи	$T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$			1. Мгновенное выделение тепла 2. Относительно простой экспериментальный план	1. Неадекватное управление горячей зоной 2. Сложность контроля температуры катализ

Катализаторы на основе Ni

Наиболее приемлемым катализатором из неблагородных металлов для углекислотной конверсии метана был определён никель. Основной задачей, решаемой исследователями, является повышение стабильности катализаторов на основе Ni. Этим катализаторам присущи следующие проблемы: спекание при высоких температурах реакции активных центров Ni, а также потеря активности из-за отложения углерода [113]. Быстрое осаждение углерода на поверхности катализатора может дезактивировать катализаторы, разрушая частицы активного центра и блокируя их поры. Баланс в сторону газификации и образования углерода приводит к образованию кокса. Газификация C на поверхности Ni часто происходит медленнее, чем образование кокса, что приводит к накоплению отложений C. Растворение углерода в частицах Ni является важным этапом роста углеродных нитевидных кристаллов, который начался с производства карбида Ni.

Сообщалось, что при уменьшении размера частиц активных центров никеля образование карбида Ni уменьшалось, и, следовательно, образовывалось меньше осажденного кокса [114]. Хосе-Алонсо и его коллеги изучили влияние содержания Ni 1,3–7,7 масс. % (1,3, 2,5, 4,4 и 7,7) на гранулированный оксид алюминия для углекислотной конверсии метана при 973 К. Они исследовали влияние загрузки металла на устойчивость катализатора к коксообразованию и каталитическую активность. Катализатор с содержанием Ni 1,3 масс. % показал наименьшее количество осажденного углерода и наибольшую стабильность. Однако самая высокая конверсия метана была у катализатора с содержанием Ni 7,7 масс. % (конверсия 54 %) после 6 ч испытаний при 973 К. Конверсия CH_4 для других содержаний Ni, таких как 1,3 масс. %, 2,5 масс. % и 4,4 масс. %, как сообщалось, составляло 29, 38 и 40 % соответственно. С другой стороны, при увеличении температуры реакции до 1023 и 1073 К повышенная конверсия метана наблюдалась при использовании катализатора с наименьшим содержанием Ni и очень небольшим количеством углерода, осажденного на его поверхности согласно характеристикам испытаний. Действие этого катализатора при 1073 К показало, что была достигнута высокая конверсия 74 %, что значительно выше, чем при содержании Ni 7,7 масс. % при 973 К. Поэтому был выбран катализатор с содержанием металла 1,3 масс. % Ni, наиболее эффективный при 1073 К [115].

Хорошо известно, что носитель является ключевой частью катализатора, поскольку он влияет на каталитические характеристики катализатора, определяя дисперсию активных центров металла. Взаимодействие металл-носитель может оказывать существенное влияние на многие аспекты катализатора, такие как размер частиц и дисперсия активных центров, а также на границу раздела металл-носитель и т. д. Все эти параметры оказывают влияние на стойкость к спеканию, коксостойкость и каталитическую активность. Помимо этого, важными факторами являются инстинктивные качества опоры, такие как окислительно-восстановительная, кислотно-основная и т. д. В качестве носителей катализаторов на основе Ni при углекислотной конверсии CH_4 были исследованы различные материалы: оксиды металлов, цеолиты, материалы на основе углерода,

композиционные оксиды металлов, упорядоченные мезопористые материалы, диоксид кремния и т. д., результаты которых обобщены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Сведения о работе катализаторов на основе Ni с различными носителями для углекислотной конверсии CH_4

Носитель	Температура, К	Давление, атм	CH_4 конверсия, %	H_2/CO молярное соотн.	Источник
CeO_2	1073	1	95	2,00	[116]
Al_2O_3	1023	1	55	0,89	[117]
Al_2O_4	1073	1	90	0,81	[118]
SBA-15	1023	1	92	0,98	[119]
SiO_2 (core-shell)	1023	1	86	0,98	[120]
SiO_2 (насыщенный)	1023		74	0,68	
ZrO_2	1123	1	97	1,00	[121]
ZSM-5	1073	1	66	0,95	[122]
Клиноптилолит	1123	1	88	0,94	[123]
Al_2O_3	1123		93	0,97	
CeO_2	1123		75	0,93	
SiO_2	1023	1	88	–	[124]
TiO_2			3		
Al_2O_3			78		
ZrO_2			88		
MgO			90		
MgO- Al_2O_3			78		
$\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$	1073	1	98	1,20	[125]

Несмотря на значимые свойства катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, такие, как высокая дисперсность активной фазы, высокая доступность молекул реагентов и хорошее распределение частиц по размерам, небольшое закоксовывание на поверхности катализатора снижает конверсию CO_2 и CH_4 , а также приводит к образованию H_2 и CO [123]. Мэй и коллеги предположили, что при использовании плазменного реактора для углекислотной конверсии метана биогаза количество кокса можно

снизить до 3,9 % [128]. В работе [123] синтезировали нанокатализаторы на основе Ni на CeO_2 , клиноптилолите и Al_2O_3 подложки методом пропитки для углекислотной конверсии CH_4 в диапазоне температур от 550 до 850 °C. Нанокатализатор Ni/ Al_2O_3 демонстрирует более высокие конверсии (96 и 93 % для CO_2 и CH_4 соответственно) и выходы (93 и 90 % для CO и H_2 соответственно) при 850 °C из-за физико-химических свойства Al_2O_3 . Кроме того, активность Ni/ Al_2O_3 стабилизировалась через 1440 минут. При этом реакционная конверсия Ni/клиноптилолита не такая большая, как Ni/ Al_2O_3 , он показал хорошие характеристики в углекислотной конверсии метана. Основным его преимуществом перед другими полученными катализаторами является его относительная дешевизна.

Носители Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MgO и TiO_2 повлияли на работу активных центров Ni в углекислотной конверсии метана следующим образом [124]. Первоначальная активность NiO/ SiO_2 была очень высокой, но она постепенно уменьшалась со временем эксплуатации, подразумевая, что каталитическая стабильность NiO/ SiO_2 низка. Возможно, это связано с плохим взаимодействием NiO- SiO_2 , из-за которого трудно предотвратить спекание активного центра никеля по поверхности SiO_2 [129]. Катализатор NiO/ TiO_2 имеет самую низкую начальную активность из всех исследованных катализаторов с CO_2 , а конверсия метана упала до менее 5 % всего за 20 ч. Носитель TiO_2 с низкой площадью поверхности и плохим взаимодействием NiO- TiO_2 вызывал образование крупных зерен Ni и, следовательно, приводил к снижению эффективности катализатора NiO/ TiO_2 . Сообщалось о трудностях восстановления NiO/ Al_2O_3 в результате образования шпинели NiAl_2O_4 из-за интенсивного взаимодействия NiO/ Al_2O_3 . Как следствие, NiO/ Al_2O_3 имел очень низкую каталитическую активность. Кроме того, NiO/ Al_2O_3 катализатор быстро дезактивировался, возможно, из-за кислотных центров на его поверхности [130]. Во время реакции углекислотной конверсии метана при высоких температурах плохое взаимодействие между NiO и ZrO_2 в катализаторе Ni/ ZrO_2 вызывало накопление и спекание активных центров Ni, и, таким образом, наблюдалась быстрая дезактивация с течением времени цикла.

Катализаторы на основе Co

Хорошую активность в реакциях углекислотной конверсии метана, показали катализаторы на основе Co, помимо катализаторов на основе Ni. Катализаторам на основе Co присуща проблема осаждения углерода, которое дезактивирует их [131]. Неплохую стабильность показали на кобальтовых катализаторах такие носители, как SiO_2 и Al_2O_3 . Другие материалы-носители, такие как Nd_2O_3 , La_2O_3 , MgO , ZrO_2 и CeO_2 , также могут использоваться для Co-катализаторов [132].

Сообщалось, что высокие содержания Co (12 и 20 масс. %) подвержены дезактивации в результате отложения кокса, тогда как низкие значения (около 2 масс. %) связаны с окислением кобальта [133]. Хосе-Алонсо и его коллеги изучили влияние различных загрузок Co (1, 2,5, 4,3 и 7,6 масс. %) на гранулированный γ -глинозем для реакции углекислотной конверсии метана при 973 К. Путем снижения содержания металлического Co с 7,6 до 4,3 масс. %, конверсия метана снижалась, а также незначительно снижалась стабильность после 6 ч реакции. Относительно близкая конверсия CH_4 составила 4,3 и 2 масс. % Co, что показало, что конверсия при низких нагрузках Co не зависит напрямую от содержания кобальта. Активность катализатора с содержанием Co 1 масс. % была очень высока, но недолго. Из-за образования кокса произошла немедленная дезактивация [134]. В таблице 1.6 приведены катализаторы на основе Co с различными носителями для углекислотной конверсии CH_4 .

Таблица 1.6 – Сведения о катализаторах на основе Co с различными носителями для углекислотной конверсии CH_4

Металл	Носитель	T , К	P , атм.	CH_4 конверсия, %	H_2/CO , молярное соотн.	Источники
1	2	3	4	5	6	7
20 масс. % Co	CeO_2	1023	1	78,0	< 1,00	[135]
20 масс. % Co	La_2O_3	1023	1	50,0	—	[136]
20 масс. % Co	Nd_2O_3	1023	1	62,7	0,97	[137]
5 масс. % Co	MgO	973	1	25,0	0,62	[138]
10 масс. % Co				69,0	0,85	

Окончание таблицы 1.6

1	2	3	4	5	6	7
15 масс. % Co				21,0	0,60	
20 масс. % Co				25,0	0,66	
30 масс. % Co				24,0	0,78	

Эффективное воздействие носителя CeO_2 на диспергирование Co показало 80 %-ную конверсию метана и соотношение H_2/CO , близкое к единице, при парциальном давлении реагентов 45 кПа в углекислотной конверсии метана [135]. В работе [139] Абасаидом и его коллегами были исследованы при углекислотной конверсии метана пропитанные активные центры кобальта на наноразмерных носителях ZrO_2 и CeO_2 . Был сделан вывод, что более высокое молярное соотношение H_2/CO было получено для Co/ZrO_2 , чем для Co/CeO_2 с аналогичным содержанием Co.

Биметаллические катализаторы

Использование двух металлов для производства биметаллических систем было описано в литературе как эффективный способ повышения каталитических характеристик при производстве водорода в процессах углекислотной конверсии метана, при этом был сделан вывод о гораздо более длительном сроке службы, чем у монометаллических катализаторов (таблица 1.7). Биметаллический катализатор $5\%\text{Ni}-10\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ был приготовлен методом пропитки, затем был испытан в реакции углекислотной конверсии метана при разных температурах реакции. По данным рентгенофазового анализа (РФА) прокаленных катализаторов на поверхности Al_2O_3 образовались фазы Co_3O_4 , NiO и спинальных алюминатов (NiAl_2O_4 и CoAl_2O_4). Соотношение H_2/CO при повышении температуры увеличивалось и приближалось почти к единице при 973 К [140]. Для синтеза $10\%\text{Ni}-3\%\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ применена процедура ультразвуковой пропитки катализатора, позволившая получить катализаторы с большой площадью поверхности, высокой дисперсией металлов, малым размером кристаллов и, следовательно, повысить стабильность катализатора в дополнение к уменьшению

отложений кокса. Согласно результатам H_2 -TPR, наличие кобальта и циркония усилило взаимодействие между Ni и Al_2O_3 за счёт предотвращения образования неактивной шпинели $NiAl_2O_4$ [141].

Таблица 1.7 – Сведения о биметаллических катализаторах для углекислотной конверсии

Металл	Носитель	T, К	P, атм.	CH_4 конверсия, %	H_2/CO , мол. соотн.	Источник
5,0%Ni-10,0%Co	$\gamma-Al_2O_3$	923–973	1	67	0,95	[142]
10,0%Ni-5,0%Co	$Al_2O_3-ZrO_2$	1123	1	93	1,00	[143]
8,0%Ni-4,0%Co	CeO_2	973	1	64	0,80	[144]
8,0%Ni-2,0%Co	MgO	1073	1	92	0,98	[145]
3,0%Ni-Co	CeO_2-ZrO_2	973	1,2	90	0,73	[146]
7,0% Ni-5,0%Co	Цеолит Y	1123	1	96	0,93	[147]
4,0%Ni-1,0%Co	SBA-15	1023	1	73	0,80	[148]
10,0%Ni-3,0%Cu	Al_2O_3	1123	—	82	0,83	[149]
Ni-Fe	$Mg_xAl_yO_z$	1073	—	45	—	[150]

Унер и его коллеги [144] пришли к выводу, что, несмотря на отсутствие увеличения конверсии CH_4 при добавлении Co к катализатору Ni/ CeO_2 , в биметаллическом катализаторе наблюдалось более длительное время жизни катализатора и меньшее количество отложенного кокса. Кроме того, повышение температуры прокаливания привело к уменьшению отложения кокса. Несмотря на то, что при низкой температуре прокаливания (973 К) образовались две отдельные формы коксовых остатков, высокая температура прокаливания (1173 К) привела к образованию только одной формы аморфного углеродистого остатка, которая может окисляться при 798 К. В работе [145] методом многократной пропитки получили Ni-Co/MgO в качестве эффективного катализатора для углекислотной конверсии метана.

Катализаторы со временем восстановления 1 ч имели меньший размер частиц металла и более высокую дисперсность частиц металла. В то время как при

восстановлении более 2 ч частицы активного металла имели значительно больший размер, что можно отнести к агломерированным частицам активного металла при более длительном времени восстановления. Было обнаружено, что трудно удалить углерод из частиц металла большого размера, что приводит к накоплению частиц углерода на поверхности катализатора и, таким образом, к отключению активных центров. Смешанные оксиды Ce-Zr были синтезированы в качестве носителя активных центров Ni-Co для повышения эффективности процесса DMR [146]. Высокая способность к хранению кислорода носителя из оксидов Ce-Zr смешанного вида, особенно при более высокой концентрации церия (90Ce/10Zr), привела к улучшению восстанавливаемости активных центров Ni и Co. Оксиды Ce-Zr в качестве носителя для DMR показали хорошие характеристики, включая высокие конверсии CH_4 (90 %) и CO_2 (92 %) и высокую стабильность катализаторов.

В работе [150] получены биметаллические катализаторы Ni-Fe на носителе $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ с размером частиц 5,4–5,8 нм, текстурными характеристиками 0,51–0,66 $\text{см}^3/\text{г}$ объёма пор и удельной поверхностью 172–178 $\text{м}^2/\text{г}$. Биметаллический катализатор Ni_4Fe_1 с соотношением Ni к Ni + Fe около 0,8 продемонстрировал наибольшую стабильность и активность, тогда как монометаллические катализаторы Ni и Fe показали быструю дезактивацию и плохую каталитическую активность соответственно.

1.3 Выводы по главе 1

Практически не утилизируемые отходы требуют захоронения. Земли под захоронение необходимо вывести из хозяйственного использования. Это создаёт существенную нагрузку техногенного типа на окружающую среду. Чтобы снизить негативное влияние подобных отходов на экологию, необходимо создание технологий, позволяющих повторно использовать материалы для изготовления товаров, имеющих спрос. Этим вопросам посвящены множество разработок. Основной проблемой при этом является то, что отходы достаточно дешёвы и

локализованы нерационально. Поэтому их повторное применение с точки зрения экологической безопасности и экономической эффективности получается невыгодным. Ранее разработанные технологии, к сожалению, часто оказываются экономически нерентабельными из-за невозможности замены таких материалов, как стекло или золошлаки, или же из-за необходимости их вторичной варки они усугубляют проблемы окружающей среды.

Таким образом, необходимо сконцентрироваться на разработке технологий, способных эффективно превращать отходы, учитывая ресурсный потенциал стеклянных и золошлаковых отходов, а также их уникальные характеристики как материалов, в безопасные продукты с высокой добавленной стоимостью,

Помимо вышеуказанного, важно в настоящее время обращать внимание на углеродный след технологии переработки отходов, иначе можно создать методики и оборудование, перерабатывающие один вид отходов и одновременно усугубляющие вопросы других видов отходов и выбросов.

Глава 2. Модернизация методики и экспериментального атмосферного электродугового плазменного реактора как основа процессов химической технологии и синтеза материалов

2.1 Экспериментальный атмосферный электродуговой плазменный реактор для переработки отходов и синтеза материалов

Серия экспериментов по переработке золошлаковых и стеклянных отходов проводилась на лабораторной электродуговой установке, позволяющей обеспечивать эффект самоэкранирования реакционного объема от кислорода воздуха в ходе плазменной обработки исходного материала [151-153]. Атмосферный электродуговой плазменный реактор (рисунок 2.1) состоит из источника питания с повышающим преобразователем частоты, понижающим силовым трансформатором и управляемым выпрямителем. Напряжение источника питания на холостом ходу составляет 63 В. К нему подключаются графитовые электроды. Анодом служит графитовый стержень диаметром 8 мм, катодом является графитовый тигель с наружным диаметром 30 мм, высотой 30 мм и внутренним диаметром 20 мм. Контроллер управляет шаговым электродвигателем. Посредством токоведущих зажимов источника питания фиксируется катод; анод, устанавливаемый над катодом, способен менять высоту расположения над ним с помощью линейного электропривода с шаговым двигателем. Подключенный к электродам (через понижающий омический делитель напряжения и датчик тока) осциллограф измеряет ток в разрядном контуре и напряжение на дуговом разряде. Исходные смеси массой по 0,5 г ($\pm 0,001$ г) помещают на дно тигля, где подвергают воздействию плазмы дугового разряда постоянного тока 220 А продолжительностью 20-25 с для стеклоотходов и при разном времени воздействия от 3 до 25 с (3 – 25 с) для шлаковых отходов. Величина силы тока и продолжительность поддержания дугового разряда выбирались исходя из полученных ранее данных [152] о возможности синтеза карбида кремния в

рассматриваемой системе. Выбранные параметры разрядного контура (ток 220 А, время воздействия от 20 до 25 с) обеспечивают выделение энергии на дуговом разряде в пределах 125-135 кДж.

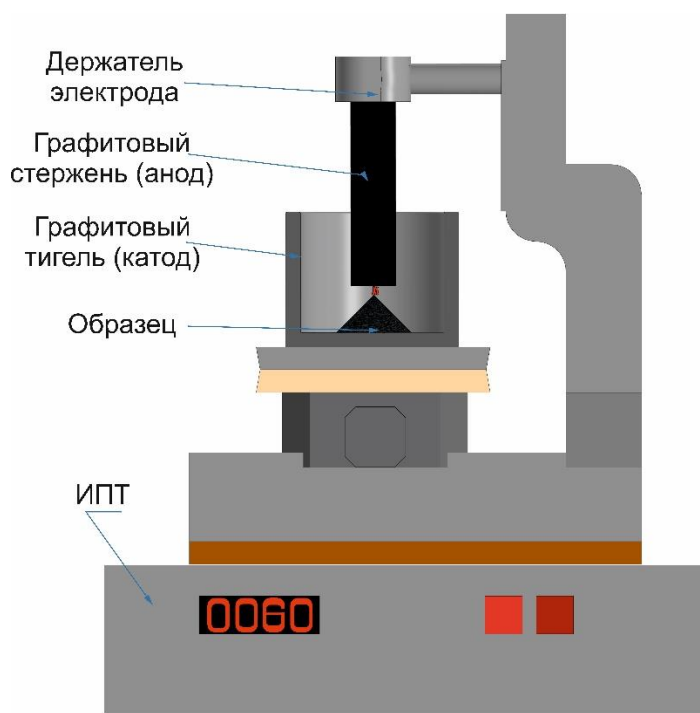


Рисунок 2.1 – Электродуговой реактор

Синтез карбида вольфрама проводился на лабораторной электродуговой установке, позволяющей при плазменной обработке исходного материала реализовать эффект самоэкранирования реакционного объёма от кислорода воздуха. Лабораторная электродуговая установка состоит из инвертора, с подключенными к нему электродами: катодом и анодом. Графитовый тигель является катодом, а графитовый стержень – анодом. Над катодом установлен анод, способный перемещаться с помощью линейного электропривода, снабжённого шаговым двигателем. Посредством токоведущих зажимов фиксируется катод; на дно катода ровным слоем насыпают исходную смесь углерода и вольфрама, поверх смеси кладут прокладку из графитового войлока и подвергают дуговому разряду. Выбор значений силы тока и продолжительности поддержания дугового разряда был произведён по данным, полученным ранее [152, 153]. Достоинствами данного метода являются: относительно малое время синтеза – 45 с и экономия

прекурсоров, в виду использования исключительно углерода и вольфрама.

В связи с необходимостью утилизации отходов и получения большого количества синтезируемого материала для исследований была модифицирована электродуговая установка [154-156].

Трёхфазный дуговой реактор постоянного тока включает два основных модуля – модуль электропитания и реакторную зону (разрядный контур реактора) (рисунок 2.2).

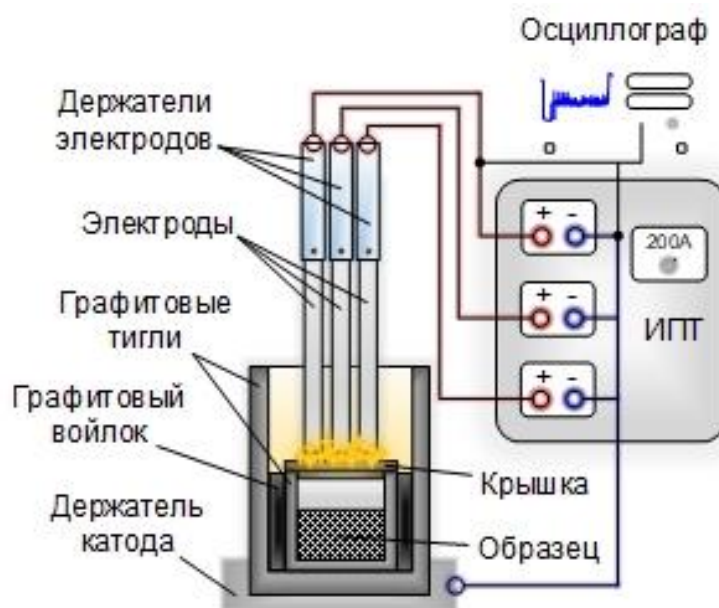


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема трёхфазного дугового реактора постоянного тока

Трёхфазный дуговой реактор отличается от однофазного тем, что в первом для питания источников постоянного тока (ИПТ) используют промышленную трехфазную сеть напряжением 380 В, что тоже определяет необходимость применения для разрядного контура реактора трёхфазной конструкции. Три ИПТ: однофазные инверторные сварочные аппараты марки Deko DKWM220A (напряжение питания 220 В, мощность 8,8 кВт и с регулированием диапазона рабочих токов от 20 до 220 А) включены в модуль питания. Трёхфазная сеть 380 В запитывает ИПТ. Суммарная мощность реактора повышена (до приблизительно 26 кВт) за счёт перехода к однофазному напряжению в 220 В подключением одной из фаз сети и нейтральной шины к одному из трёх источников постоянного тока.

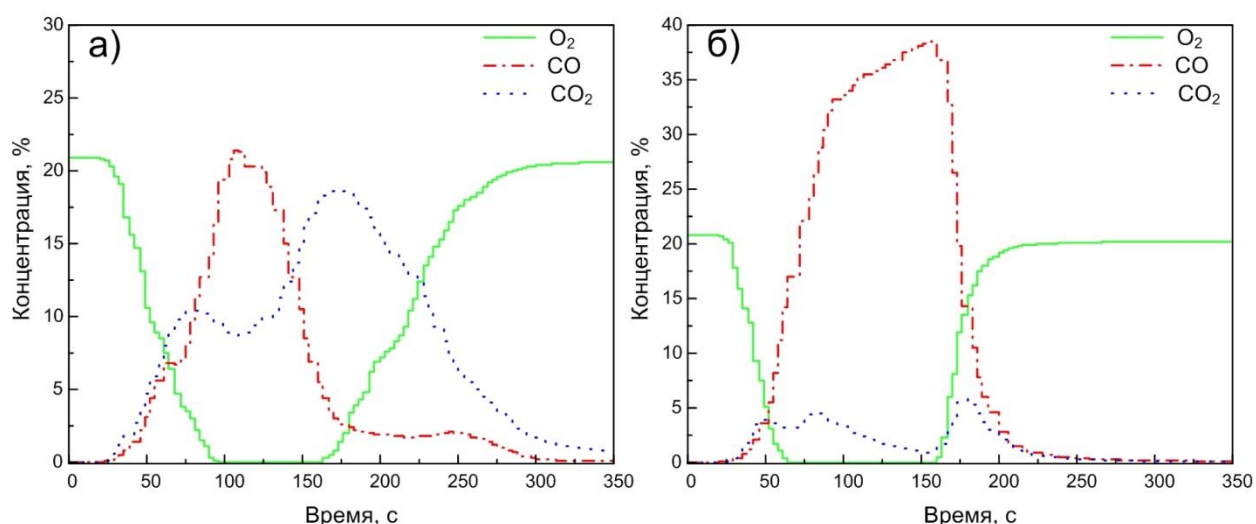
Выводы источников питания подключаются проводами к электрододержателям, удерживающим графитовые электроды – тигли и стержни. Положительные выводы ИПТ подводятся к трём стальным гильзам, вертикально расположенным. К гильзам крепятся графитовые стержни (аноды). Графитовые тигли (катоды), являющиеся отрицательными выводами ИПТ, присоединяются к алюминиевой пластине с местами для их установки.

Для выбора оптимальной конструкции катода проведён ряд экспериментов. Полученная оптимальная конструкция позволила повысить количество производимого продукта: синтез карбида вольфрама массой 30 г. Графитовый тигель (катод) устанавливался на алюминиевой пластине (высотой 55 мм и внешним диаметром 50 мм), расположенной на основании направляющей стойки. В малый графитовый тигель (высотой 20 мм и внешним диаметром 30 мм) загружалась исходная смесь, после чего он помещался в основной тигель, внутренние стенки которого выложены графитовым войлоком. Для предотвращения попадания примесей в синтезируемый продукт малый тигель закрывался графитовой крышкой. В независимых стальных гильзах над внутренним тиглем со смесью установлены графитовые стержни (диаметром 8 мм и длиной 125 мм). Гильзы закреплены в форме треугольника в диэлектрическом переходнике цилиндрической формы с тремя равноудалёнными сквозными отверстиями. Стержни перемещаются благодаря движению диэлектрического переходника с помощью рычажного механизма по направляющей стойке. Подготовленная смесь порошка массой 30 г загружалась в малый тигель. Данный тигель далее устанавливался внутрь большего графитового тигля и закрывался графитовой крышкой. Управляемые с помощью рукояти графитовые стержни после включения источников питания перемещались вдоль направляющей стойки до касания с графитовой крышкой малого тигля. Для улучшения степени взаимодействия дуговых разрядов стержни в течение 15 с удерживались в режиме короткого замыкания с графитовой крышкой. Это позволяет повысить температуру графитовых элементов благодаря резистивному нагреву, обеспечивая стабильное горение дуговых разрядов на начальном этапе рабочего цикла реактора. Инициация

дуговых разрядов происходит после того, как произошло предварительное нагревание графитовых электродов, и они были отведены на расстояние разрядного промежутка ($L \approx 0,5\text{--}1\text{ мм}$). Регулированием разрядного промежутка обеспечивается горение дуговых разрядов. Графитовые стержни после истечения заданного времени ($t = 120\text{ с}$), перемещаются в начальное положение, приводя к погасанию дуговых разрядов.

Для проверки эффекта экранирования трехфазного электродугового реактора был проведен количественный анализ газовой среды.

На рисунке 2.3 представлена концентрация формирующейся газовой среды от времени. Для регистрации показаний использовались две конфигурации разрядного контура: при пустом катоде (рисунок 2.3, а) и при установке внутреннего тигля с исходной смесью (рисунок 2.3, б).



а) без исходной смеси и внутреннего тигля;

б) при загрузке порошковой смеси и установке внутреннего тигля

Рисунок 2.3 – Зависимость концентраций компонентов газовой смеси CO, CO₂, O₂ от времени

Из анализа рисунка 2.3, а видно, что в момент возникновения дугового разряда происходит снижение концентрации O₂ до 0 %, при этом наблюдается существенный рост концентрации газовых соединений CO и CO₂. Это свидетельствует о том, что эффект экранирования реакционной зоны реактора

сохраняется при использовании трёхфазного дугового реактора. Далее при поддержании горения дугового разряда концентрация кислорода находится на минимальном значении в течение 58 с. По окончании процесса горения дуговых разрядов происходит рост концентрации кислорода до начальной концентрации, то есть происходит заполнение зоны реакции воздушной средой. Стоит отметить, что отсутствие кислорода в зоне реакции приводит к увеличению концентрации монооксида углерода CO , в свою очередь, концентрация диоксида углерода CO_2 снижается. В момент погасания дуговых разрядов наблюдается обратный процесс: концентрация CO снижается, а концентрация CO_2 повышается. Такой эффект может быть вызван дефицитом O_2 в зоне реакции при горении разрядов, в результате чего происходит формирование соединения CO вместо CO_2 . При погасании разряда происходит заполнение реакционной зоны воздухом, из-за чего происходит окисление соединения CO до CO_2 .

При анализе рисунка 2.3, б также зафиксировано снижение концентрации кислорода до 0 % и выделение газов CO и CO_2 . Однако снижение концентрации O_2 происходит за меньший промежуток времени, при поддержании горения дуговых разрядов минимальное значение концентрации кислорода наблюдается в течение 96 с. Вероятно, такой эффект связан с установкой внутреннего тигля в графитовый тигель, в результате чего снижается объём воздуха, заполняющего реакционную зону, и, следовательно, отбор формирующейся газовой среды происходит в непосредственной близости от места горения дугового разряда. То есть место инициирования дуговых разрядов происходит между электродами и графитовой крышкой, а не у дна внешнего графитового тигля. Таким образом, процесс снижения концентрации O_2 ускоряется, и, соответственно, по завершении протекания процесса синтеза заполнение рабочей камеры воздухом ускоряется. Увеличение уровня CO в данном контексте можно также интерпретировать как результат отбора газов, происходящего рядом с зоной начала электрического разряда. В результате изменения местоположения точки образования дугового разряда доступ кислорода к зоне отбора газовой смеси существенно сокращается. Это, в конечном счёте, затрудняет превращение CO в CO_2 .

2.2 Приготовление исходного сырья для утилизации в атмосферном электродуговом плазменном реакторе

В качестве исходного сырья был взят угольный шлак, образовавшийся в процессе газификации угля марки «Д» [157], и разные виды стеклоотходов. В качестве углерода использовались графит и углерод, полученный при утилизации изношенных автомобильных шин, полученный с предприятия по переработке резинотехнических отходов [158], кроме того, использовался порошок коммерческого оксида кремния (SiO_2 , поставщик Heerani Tools Store, China, чистота не ниже 99,9 %).

Шлак измельчался механическим способом и после этого просеивался через сито (60 мкм). Далее полученный порошок подвергался магнитной сепарации для разделения шлака на преимущественно магнитную и немагнитную составляющие.

В шаровой мельнице Sample Spex Prep MixerMill8000M (SPEX, США). очищенный от магнитной фракции порошок шлака смешивался с углеродным порошком в соотношении масс 2:1. Полученная смесь использовалась в качестве исходного сырья для плазменной переработки.

Порошок графита (поставщик Heerani Tools Store, China, чистота 99,9 %) добавлялся к каждому порошку стеклянных отходов в соотношении масс $\text{SiO}_2:\text{C} = 4:1$, затем каждая смесь для достижения гомогенности смеси отходов стекла и графита перемалывалась в шаровой мельнице еще в течение 30 мин. Аналогично готовилась смесь из коммерческого SiO_2 и графита. Кроме того, были проведены эксперименты, где к стеклоотходам добавлялся углерод, полученный при утилизации изношенных автомобильных шин, а также использовался в некоторых экспериментах антрацит.

Для изготовления носителя катализатора использовали углерод, полученный при утилизации изношенных автомобильных шин, и коммерческий вольфрам (чистота не менее 99,9 масс. %) со средним размером частиц не более 5–7 мкм. Для синтеза катализаторов использовали соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2.3 Методика приготовления катализаторов для углекислотной конверсии метана

Метод контролируемого осаждения с NaOH («deposition precipitation» или dp)

Катализаторы, поименованные как
 20%Ni/WC_DP, 19%Ni_1%Co/WC_DP, 15%Ni_5%Co/WC_DP,
 10%Ni_10%Co/WC_DP, 5%Ni_15%Co/WC_DP, 1%Ni_19%Co/WC_DP
 и 20%Co/WC_DP, готовили методом контролируемого осаждения с NaOH (DP). К водному раствору, содержащему расчётные количества $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, добавляли 0,8 г носителя с последующим нагревом до 80 °С. Значение pH, первоначально около 3, доводили до 9 добавлением по каплям 0,5 М раствора NaOH. Суспензию выдерживали при 80 °С в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Далее осадки несколько раз промывали и центрифугировали, а затем сушили в вакууме в течение 2 ч при 100 °С.

Метод пропитки по влагеёмкости («incipient wetness impregnation» или iw)

Катализаторы, поименованные как
 20%Ni/WC_IWI, 19%Ni_1%Co/WC_IWI, 15%Ni_5%Co/WC_IWI,
 10%Ni_10%Co/WC_IWI, 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI
 и 20%Co/WC_IWI, получали пропиткой по влагеёмкости (IW) носителя (0,8 г) водным раствором, содержащим требуемые количества $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и/или $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Образцы прокаливали при 600 °С в течение 3 ч после 2 ч пропитки при комнатной температуре.

В монометаллических катализаторах номинальное содержание никеля или кобальта составляло 20 масс. %; у биметаллических – варьировалось в пределах 1-19 масс. % (т. е. суммарное содержание никеля и кобальта в образце составляло 20 масс. %, а содержание каждого – от 1 до 19 масс. %).

Все полученные материалы предварительно обрабатывали в водороде при 600 °С в течение 2 ч после нанесения никеля и/или кобальта на поверхность подложки и процедуры сушки/прокаливания.

2.4 Физико-химические методы определения характеристик синтезированных материалов

2.4.1 Определение фазового состава с помощью рентгеновской дифрактометрии

На рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, шаг $0,02$ град., экспозиция 1 с на точку, напряжение на рентгеновской трубке 40 кВ , ток 30 мА) методом рентгеновской дифракции определялся фазовый состав исходных порошков, полученных после переработки отходов, а также носителя и синтезированных катализаторов.

Содержание кристаллических фаз и параметры элементарной ячейки в полученных продуктах определяли методом Ритвельда с использованием программы Powder Cell 2.4. Также определение фазового состава носителя и синтезированных катализаторов производили методом корундовых чисел - RIR (Reference Intensity Coor.). Величины RIR были взяты из базы данных порошковой дифракции PDF4+. Метод RIR основывается на сопоставлении всех данных дифракции с результатами, полученными от стандартных эталонных материалов, и в экспериментах применяются соотношения, приведённые к эталону. Концентрация анализируемого вещества является лишь одним из факторов, влияющим на интенсивность профиля дифракционного пика. Кроме концентрации, огромное воздействие оказывают множество других факторов. Эти факторы приведены к определённой константе, за исключением концентрации анализируемого вещества. Метод RIR позволяет определять концентрации при помощи отношений и измерения площадей пиков. Погрешности в расчётах сильно зависят от характера исследуемого материала и в данном анализе составили $2\text{--}3 \%$.

2.4.2 Сканирующая электронная микроскопия

С использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega SBU3 (Tescan, Чехия) проведён анализ микроструктуры образцов.

Разрешение микроскопа до 8 нм при ускоряющем напряжении до 30 кВ. СЭМ оснащён вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Топографию образца снимали в условиях высокого вакуума ($< 9 \cdot 10^{-3}$ Па) без напыления какого-либо проводящего покрытия. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) применён для элементного анализа.

2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод ЭДС, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) в сочетании с электронной дифракцией на выбранной области (SAED) для синтезированных катализаторов проводили с помощью микроскопа JEM-2100F (JEOL Ltd., Токио, Япония). Перед исследованиями с помощью ПЭМ образцы готовили методом ионного утонения на приборе Ion Slicer EM-09100 IS (JEOL) при необходимости. Интерпретация образцов SAED основывалась на сопоставлении d -интервала из образцов SAED, полученных в этом исследовании, со значениями d -интервала из международной структурной базы данных PDF4+.

2.4.4 Синхронный термический анализ

Окислительные процессы синтезированных образцов исследованы в окислительной среде при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при атмосферном давлении) с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 Jupiter. Сопрягаемым квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos (Netzsch, Германия) определён состав газовых продуктов окисления. Определены следующие характерные параметры процесса по термогравиметрическим данным (ТГ-данным): температуры начала и окончания интенсивного окисления (T_i) и завершения (T_f); максимальная скорость реакции (w_{max}) при соответствующей температуре (T_{max}); общее время активного окисления (T_f). С учетом данных дифференциального термического анализа основная масса продуктов синтеза подвергалась воздействию высоких температур в воздушной

среде в муфельной атмосферной печи (ЭКПС-10, 220 В, 50 Гц, 2,8 кВт) в течение 1 ч при 700 °С для очистки полученных материалов от несвязанного углерода.

2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра Thermo Fisher Scientific XPS NEXSA с монохроматизированным источником рентгеновского излучения Al K Alpha, работающим при 1486,6 эВ, исследован элементный состав катализаторов, химико-электронное состояние Ni и Co на поверхностном слое (3–15 нм) исследуемых катализаторов. Регистрация обзорных спектров и спектров высокого разрешения отдельных элементов проводилась при энергии пропускания 200 и 50 эВ с шагом 1 и 0,1 эВ соответственно. С помощью программного обеспечения Advantage Thermo Fisher и CasaXPS (версия 2.3.15, CASA Software Ltd., Teignmouth, UK, <http://www.casaxps.com/>) обработали полученные спектры. На основе литературных данных провели деконволюцию спектров и интерпретацию электронного состояния никеля и кобальта [160-162].

2.4.6 Анализ удельной поверхности

Текстурные свойства носителя и катализаторов изучены с использованием прибора Sync220A (3P Instruments GmbH & Co. KG, Одельцхаузен, Германия). Перед измерением произведена дегазация материалов в вакууме при 130 °С в течение 12 ч. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) рассчитана удельная поверхность по изотерме адсорбции в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,25. Методом Барретта–Джойнера–Халенда (ВЖН) по данным десорбции рассчитано распределение пор по размерам.

2.4.7 Спекание объёмных образцов и анализ твердости

Консолидацию полученных порошков на основе карбида кремния, очищенного от избытка углерода, проводили методом искрового плазменного спекания (SPS 10-4 Advanced Technologies, США). В вакуумной среде в графитовых формах между графитовыми пуансонами диаметром 12,7 мм под давлением $P = 60$ МПа проводилось одновременное прессование и спекание порошков карбида кремния. Исходный образец порошка (~ 1 г) нагревали до $T = 1800$ °С со скоростью 100 °С/мин униполярным током до 5 кА. После изотермической выдержки при T в течение времени выдержки ($\Delta t = 10$ мин) ток нагрева отключали и образец естественным образом охлаждали под давлением, которое было снято после 800 °С. Для сравнения подобным же образом спекали порошок коммерческого карбида кремния (гексагональная α -SiC F1200, LitPromAbrasive, Russia, 96 %, 4,5 μm).

Для исследования микроструктуры поверхности полученные керамические образцы подвергались дополнительной обработке. На шлифовально-полировальной машине Forcipol 1 V (алмазные шлифовальные диски 54, 18, 6, 3 мкм и полировальные ткани 6, 3, 1, 0,25 мкм с алмазными суспензиями) образцы соответственно обрабатывались.

Твёрдость спеченных объёмных образцов после их полировки определялась по методу Виккерса (Galileo Isoscan HV2 OD, hardness tester under 1 kg).

2.5 Каталитические эксперименты

В реакции углекислотной конверсии метана каталитические свойства синтезированных продуктов исследовали в интервале температур 600–800 °С, со средней скоростью подачи сырья 3600–12000 мл/ч/г_{кат} и при атмосферном давлении в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора с газовой смесью, содержащей 50 об. % CO₂ и 50 об. % CH₄ (расход 30–100 мл/мин). Контроль состава выходящего газа с помощью газового хроматографа

осуществлялся каждый час в режиме онлайн (ХРОМОС ГХ-1000, ХРОМОС, Дзержинск, Россия). В составе газового хроматографа два детектора теплопроводности (ДТП) и две отдельные насадочные колонки, заполненные СаА (для анализа O_2 и H_2) и сорбентом АГ-3 (для анализа CH_4 , CO_2 и CO) и He в качестве газа-носителя. С помощью метода абсолютной градуировки определяли концентрации реагентов и продуктов. Все измерения выполнялись дважды.

В соответствии со следующими уравнениями каталитическую эффективность оценивали по величине конверсии CH_4 и CO_2 (X%) и отношению H_2/CO :

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}}{[CO_2]_{in}};$$

$$X_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}};$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{[H_2]_{out}}{[CO]_{in}},$$

где [in] на входе и [out] на выходе – концентрация каждого компонента на входе и выходе соответственно; i представляет собой CO_2 , CH_4 , H_2 или CO .

Эксперимент проводился при температуре 800 °С и средней скорости подачи сырья 12 000 мл/ч/г_{кат}.

2.6 Выводы по главе 2

Во второй главе приведены сведения о методах анализа, их ключевых характеристиках, а также о методах, которые были разработаны и модифицированы в процессе подготовки работы, вместе со специализированным оборудованием, необходимым для их внедрения.

Глава 3. Исследование физико-химических свойств карбида кремния, полученного из отходов по результатам синтеза при воздействии атмосферной электродуговой плазмы

3.1 Получение карбида кремния из золошлаковых отходов в условиях воздействия атмосферной электродуговой плазмы

Как отмечалось ранее, золошлаковые отходы можно использовать при производстве строительных материалов, создания конструкционных материалов, адсорбентов, для создания геополимеров, аэрогелей, выделения из золы редкоземельных металлов, создания катализаторов [163]. По мнению экспертов, переработка золошлаковых отходов имеет потенциал для возврата некоторых металлов, таких как молибден, кобальт и ряд других, в производственный процесс в объёмах, сопоставимых с теми, что получают при добыче [164]. Ключевым элементом утилизации является получение в ходе переработки ценных ультрадисперсных порошковых веществ [165]. Это процесс связан с выделением специфических кристаллических фаз, частиц с определенными химическими свойствами и/или размерами, а также с разделением магнитных и немагнитных фракций [166, 167]. В связи с этим актуальным вопросом становится реализация процесса переработки золы с использованием максимально упрощенного оборудования, которое требует минимальных энергетических затрат и позволяет получать в итоге полезные материалы.

Для реализации процесса получения порошка на основе карбида кремния из золошлаковых отходов были проведены экспериментальные исследования. В серии экспериментов использовалась методика, описанная ранее. Угольный шлак, образовавшийся при газификации, измельчался механическим способом и отделялся от магнитных составляющих.

На долю ферромагнитной составляющей влияет режим работы газификатора угля. По данным источников, наибольшее содержание магнитных соединений

железа (около 10 %) присутствует в золе силикатного типа, меньшее – в золе с высоким содержанием алюминия, и самое низкое – в богатой кальцием золе [168]. Ключевыми элементами магнитной фракции золошлаковых отходов являются магнетит и гематит [169, 170]. В рамках данной работы была разработана стратегия плазменной переработки шлака, направленная на получение материала на основе карбида кремния. В связи с этим магнитная составляющая была исключена из исходного сырья. С помощью магнитной сепарации шлак был разделён на фракции в виде порошка. Одни фракции практически полностью состоят из ферромагнитных составляющих, другие же почти свободны от них. Типичные картины рентгеновской дифракции исходного шлака и шлака после удаления из него магнитной фракции представлены на рисунке 3.1.

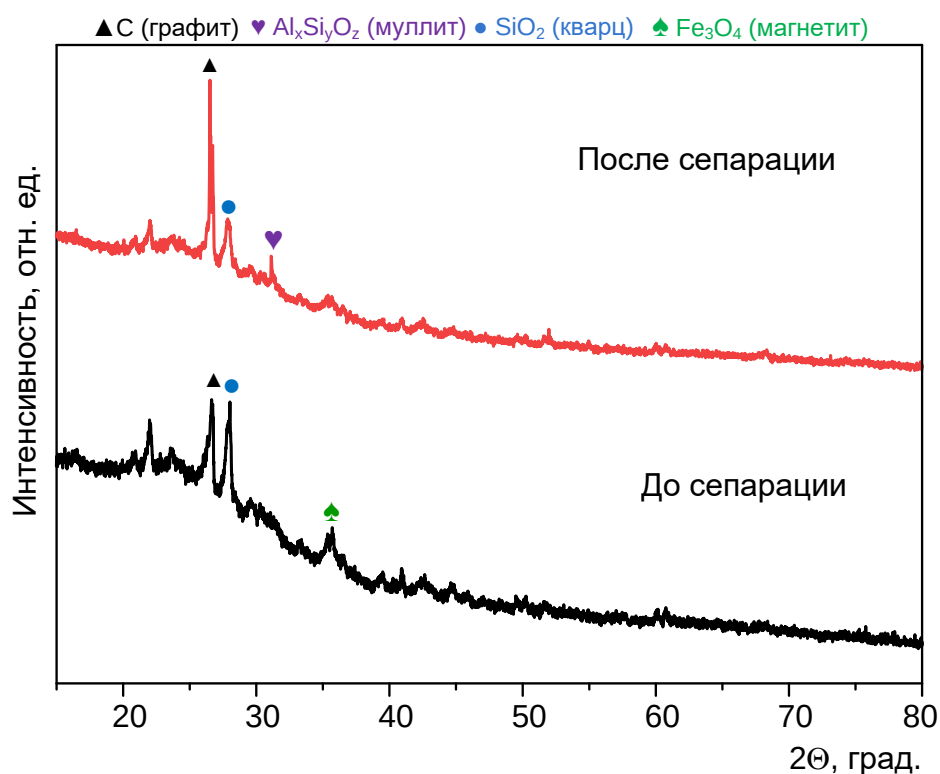


Рисунок 3.1 – Типичные рентгенограммы: исходный угольный шлак и шлак после магнитной сепарации

Из рисунка 3.1 видно, что исходный и очищенный от ферромагнитных фракций шлаки содержат оксидные кристаллические фазы $Al_xSi_yO_z$, SiO_2 , Fe_3O_4 , относительная же интенсивность дифракционных максимумов Fe_2O_3 снизилась

после магнитной сепарации.

Продукт без магнитной составляющей был перемешан с графитом в шаровой мельнице. Смесь, полученную после смешивания, подвергали плазменной утилизации.

Особенностью процесса является его реализация в самоэкранирующейся автономной газовой среде, что позволяет упростить процесс переработки за счёт отказа от герметизации реактора, отказа от вакуумного насоса и всего вакуумного модуля.

На рисунке 3.2 показаны рентгеновские дифрактограммы исходного образца (00 с – означает время воздействия плазмы 0 с, т. е. воздействие не осуществлялось) и порошков, обработанных при разном времени воздействия от 3 до 25 с (03 с – 25 с). Такой диапазон времени поддержания дугового разряда соответствует величине подведённой энергии до 139 кДж при средней мощности 4,0-4,5 кВт. Указанное значение соответствует удельной энергии, полученной в ходе экспериментов по электродуговой утилизации отходов.

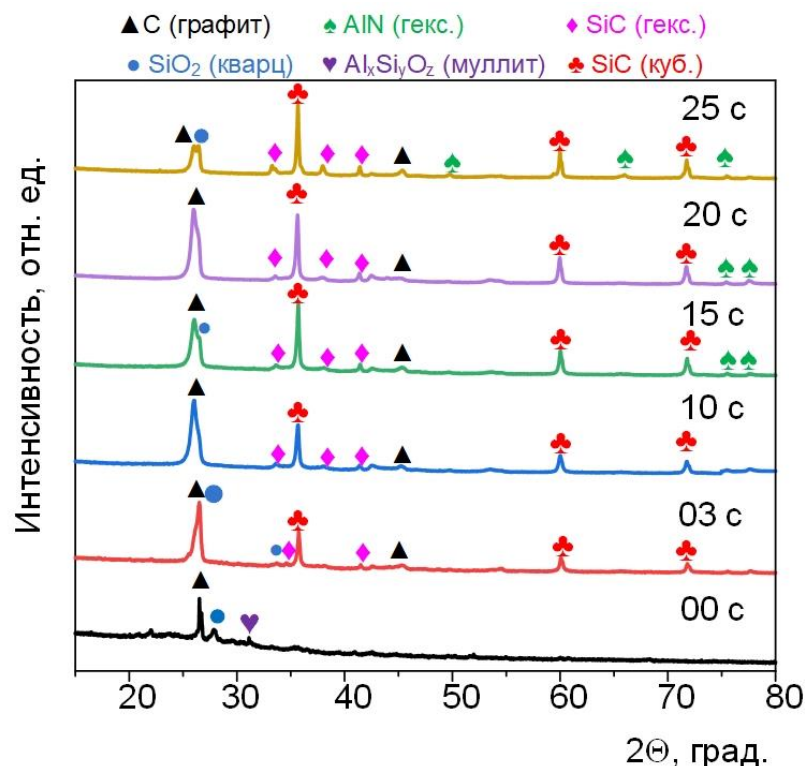
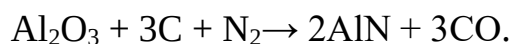
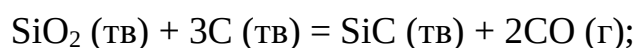


Рисунок 3.2 – Рентгеновские дифрактограммы порошков: исходного (00 с) и после обработки плазмой дугового разряда постоянного тока в течение разного времени: 3, 10, 15, 20 и 25 с

Как известно, основными компонентами золошлаковых отходов (используемых в качестве исходного сырья) являются: диоксид кремния (до ~33,7 %), муллит (до ~4,7 %) с различным содержанием углерода (до ~61,6 %) [174]. Полученные экспериментальные данные не противоречат известным литературным данным [175].

Можно выделить следующие основные фазы на дифрактограммах образцов, полученных под действием электродуговой плазмы: две фазы С (графита), SiC (гексагональный), SiC (кубический), также ввиду наложения ряда дифракционных максимумов следует отметить вероятное присутствие гексагонального нитрида алюминия AlN. Наблюдаемое присутствие двух фаз графита является результатом процесса электроэрозии анода с переносом массы анода на катод [176] и наличием остаточного С в исходном сырье. Уменьшение количества кварца SiO₂ и отсутствие максимумов муллита (Al_xSi_yO_z) означает их расход в процессе карботермического восстановления до образования двух фаз SiC [173- 176] и фазы AlN [171]. Формирование фаз карбида кремния электродуговым методом в воздушной среде представляется ожидаемым ввиду ранее опубликованных данных [178- 180]. Также на рентгеновской дифрактограмме наблюдаются слабоинтенсивные следы кристаллических фаз гексагонального нитрида алюминия; основные дифракционные максимумы нитрида алюминия накладываются на максимумы карбида кремния, в этой связи сложно провести однозначную идентификацию фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии. При этом известно, что во время электродуговой переработки золошлаковых отходов наряду с карбидом кремния может образоваться нитрид алюминия [181].

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



Основной карбидной фазой следует считать кубический карбид кремния с

параметрами решетки $a = 4,3562 \text{ \AA} \pm 0,0002$ (оцененными в серии экспериментов); также можно идентифицировать гексагональную фазу карбида кремния с параметрами решётки $a = 3,0802 \text{ \AA} \pm 0,0201 \text{ \AA}$ и $c = 15,1434 \text{ \AA} \pm 0,0044 \text{ \AA}$. Указанные значения в пределах возможных погрешностей хорошо соответствуют эталонным фазам № 00-900-8856 и № 00-154-1661 из международной базы данных PDF4+, а также опубликованным ранее данным [182]. Присутствие одновременно двух фаз карбида кремния в продуктах электродугового синтеза карбида кремния является ожидаемым ввиду уже ранее обсужденных результатов [183].

По результатам рентгеновской дифрактометрии установлено, что при горении дугового разряда восстановились оксидные фазы в шлаковых отходах. Фазой графита при этом оказались загрязнены все полученные продукты синтеза. Это можно объяснить использованием графитовых электродов и электроэрозией [176, 183-186]. Следующим этапом исследования, была оценка возможности очистки продуктов синтеза от несвязанного углерода сжиганием порошков в атмосферной печи. Для оценки характерных температурных интервалов проведён ДТА.

На рисунке 3.3 приведены экспериментальные кривые ТГ, ДТГ и ДСК окисления исследуемых образцов, полученные методом термического анализа.

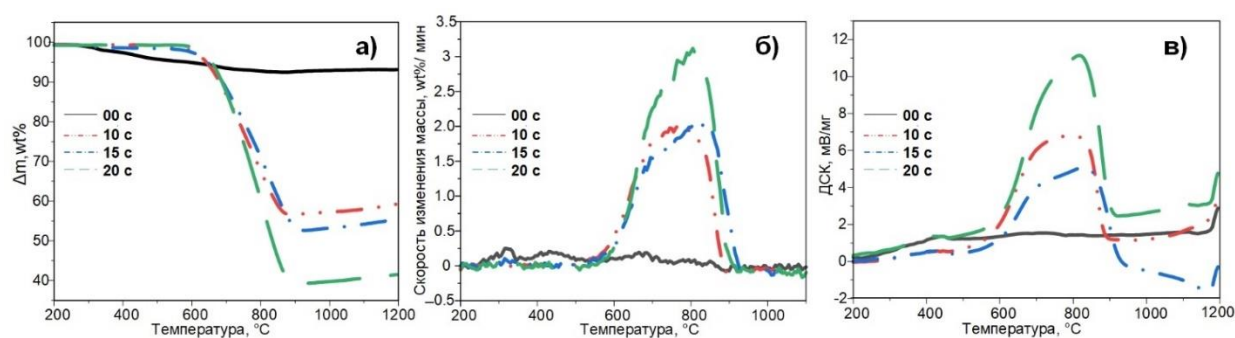


Рисунок 3.3 – Кривые ТГ (а), ДТГ (б) и ДСК (в) процесса окисления исходной и обработанной золы в среде воздушно-аргоновой смеси при скорости нагрева $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в интервале $25\text{--}1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$

По рисунку 3.3 видно (ТГ-анализ), что в районе $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается экзотермический процесс, длящийся до $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, с потерей массы. У образцов,

обработанных в течение 20-25 с, наблюдаются наибольшие потери массы, составляющие примерно 60 %. Потери массы у образцов «10 с» и «15 с» равны примерно 40-45 %. У исходного образца («00 с») нет выраженного экзотермического эффекта с потерей массы. Такие результаты можно объяснить различной долей графита в материалах (нет графита в исходном шлаке, доля графита больше в обработанных образцах при большем времени воздействия).

Каждый образец имеет различную температуру начала интенсивного окисления. Значения T_i образцов, обработанных плазмой (10-20 с), оказались значительно выше и варьировались в диапазоне 268–413 °С (таблица 3.1).

Конечная температура завершения интенсивного окисления T_f (таблица 3.1) также варьировалась для всех образцов аналогично параметру T_i , кроме образца «20 с», где было получено максимальное значение (898 °С).

Таблица 3.1 – Параметры процесса окисления исходного образца (00 с) и после обработки плазмой дугового разряда постоянного тока в течение разного времени: 3, 10, 15, 20 с

Параметры	00 с	10 с	15 с	20 с
Начальная температура интенсивного окисления T_i , °С	263	268	320	395
Конечная температура интенсивного окисления T_f , °С	848	883	923	898
Максимальная скорость реакции $w_{\max}$, w_t , %/min	0,24	2,00	2,02	3,05
Температура максимальной скорости реакции $T_{\max}$, °С	315	775	825	810
Время достижения максимальной скорости реакции $T_{\max}$, min	26,5	75,5	77,5	76,0
Время нагрева образца до начала активного окисления T_e , min	21,0	21,5	26,5	34,0
Общее время активного окисления, τ_f , min	58,5	61,5	60,3	50,3
Площадь ДСК	360,8	9085	7208	11232

Процесс окисления исходного образца характеризовался мономодальным пиком в интервале температур 500–950 °С. Это следует из данных ДТГ (рисунок 3.3, б). У образца «15 с» таких пиков не обнаружено. Максимальная скорость реакции $w_{\max}$ (2,02 масс. %/мин) наблюдалась в процессе окисления образца «20 с» (таблица 3.1). Среднее значение $w_{\max}$ у остальных образцов составило 1,81 масс. %/мин.

ДСК анализ показывает (рисунок 3.2, в), что у синтезированных образцов при 600-850 °С происходит экзотермический процесс, например, наибольшее выделение тепла можно увидеть у образца «20 с» при 825 °С, что коррелирует с режимом работы дугового реактора (при большем времени воздействия в продукт синтеза попадает больше эродированного графита). После плазменной обработки с увеличением времени воздействия углеродной плазмы наблюдалось увеличение расчётного значения подынтегральной площади кривых ДСК (таблица 3.1) [187].

По данным ДТА установлены характерные температуры, подходящие для очистки продуктов синтеза от избытка несвязанного углерода методом его сжигания. Очистка порошков на основе карбида кремния от избытка углерода проходила путём сжигания материала в атмосферной печи. Учитывая данные термического анализа и литературного обзора, был выбран режим нагрева: 1 ч выдержки при температуре 700 °С.

Рентгеновские дифрактограммы очищенных от углерода синтезированных порошков чётко подтверждают наличие доминирующих в продуктах фаз карбида кремния: кубической и гексагональной (рисунок 3.4). Так же обнаружены максимумы, относящиеся к графиту и кварцу. Вероятно, наличие графита связано с тем, что в агломератах остались не полностью сгоревшие частицы графита – их незначительное количество присутствует в массах агломератов.

Ввиду того что исходные порошки утилизируются электродуговым воздействием не полностью, а также вследствие возможного поверхностного окисления карбида кремния при очистке материалов от графита в продуктах синтеза присутствуют едва заметные следы кварца [176].

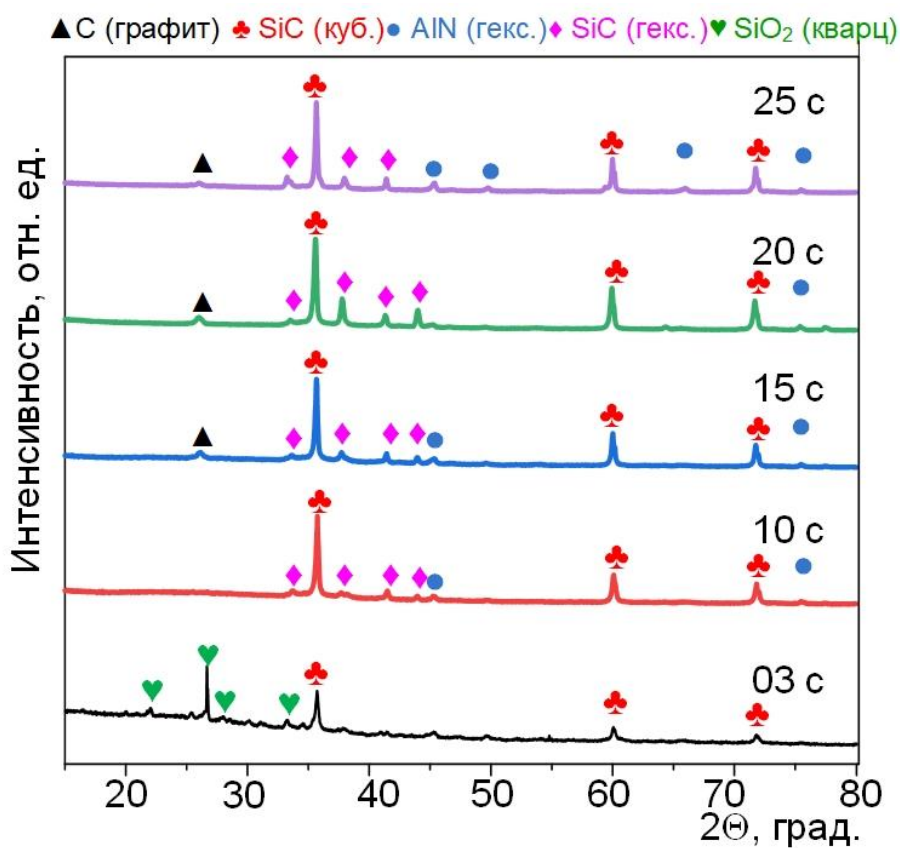


Рисунок 3.4 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов синтеза, полученных при различной продолжительности воздействия, очищенных от избытка углерода

На рисунке 3.5, *а* представлены результаты СЭМ и энергодисперсионного анализа исходного шлака.

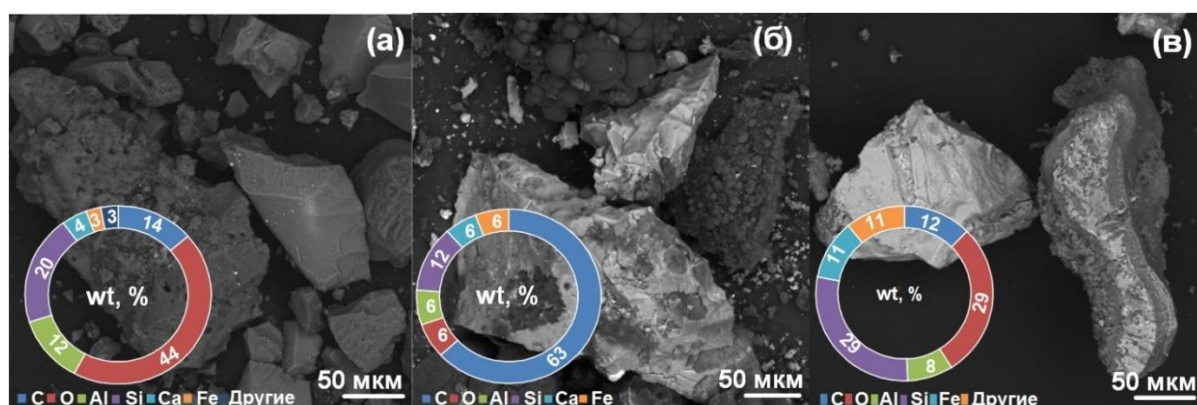


Рисунок 3.5 – Результаты растровой электронной микроскопии исходного шлака (*а*), продукта синтеза (*б*) и очищенного от углерода продукта (*в*)

По рисунку 3.5 видно, что в исходном образце видны кристаллические частицы неправильной формы. Спектральный анализ показал высокий уровень O_2 , Si, C, Al, небольшие объёмы Ca, Fe, Na, Mg и других элементов, содержание которых незначительно, что характерно для золошлаковых отходов [188]. Эти отходы представляют собой неоднородный материал, с изменением состава в зависимости от источника угля. По данным источников типовыми компонентами золы являются O_2 , Al и Si. В шлаке также в малых долях содержатся C, Na, P, S, K, Ca, Ti, Fe и ряд других элементов [188, 189]. На рисунке 3.5, а приведён анализ данных об элементном составе исходного шлака, полученных в рамках EDX-измерений. На данном рисунке в виде кольцевой диаграммы с усредненными значениями и стандартным отклонением показано содержание основных элементов: O_2 , Al, Si, Ca и Fe. Кроме того, обнаружены такие элементы, как Na, Mg, P, S и K, а содержание Ti, Mn и Cu оказалось минимальным (не более 1 масс. %).

В образце «25 с» (рисунок 3.5, б) анализ данных сканирующей электронной микроскопии показал наличие твёрдых частиц в виде кристалловидных частиц неправильной формы.

У подвергшихся плазменной обработке образцов исследование энергодисперсионных спектров показало наличие значительного объема C, Si и O_2 , в то время как Al, Ca, Fe и ряд других элементов находились в крайне малых концентрациях, близких к нулю. Исследование образцов, подвергнутых сканирующей электронной микроскопии и обработанных на максимальной энергии с удалением несвязанного углерода (см. рисунок 3.5, в), продемонстрировало формирование агломератов частиц золы неправильной формы, с размерами до нескольких сотен микрометров. Выявлено по данным энергодисперсионных спектров этих образцов увеличение содержания Si и снижение уровня C, что подтверждает выводы РФА. Доля же O_2 , усредненная по серии измерений, при этом уменьшается, но в серии может меняться локально от 0 до 50 %.

В итоге, по серии экспериментов, согласно представленным выше данным, выбран режим электродуговой обработки: сила тока 220 А, продолжительность

горения дуги 25 с, на котором произведена наработка сырья для последующих исследований и проведена его очистка от избытка углерода.

На рисунке 3.6 представлена рентгеновская дифрактограмма образца, накопленного для последующего спекания. По ней видно, что в образце наблюдаются гексагональные фазы нитрида алюминия и карбида кремния, кубическая фаза карбида кремния и следы несвязанного углерода в фазе графита.

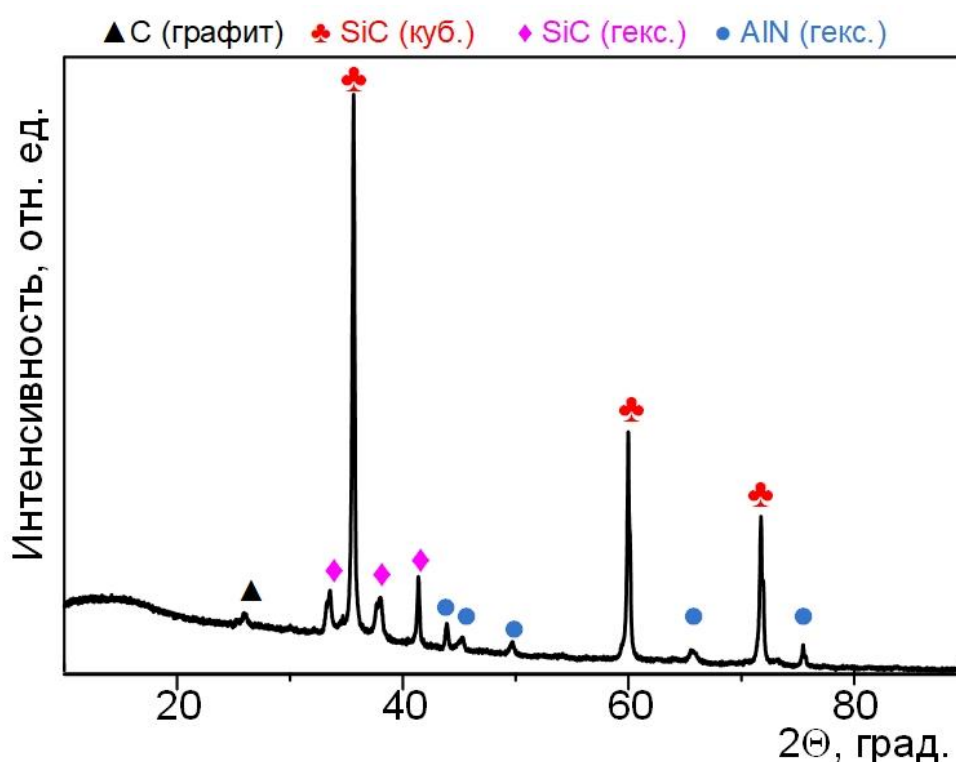


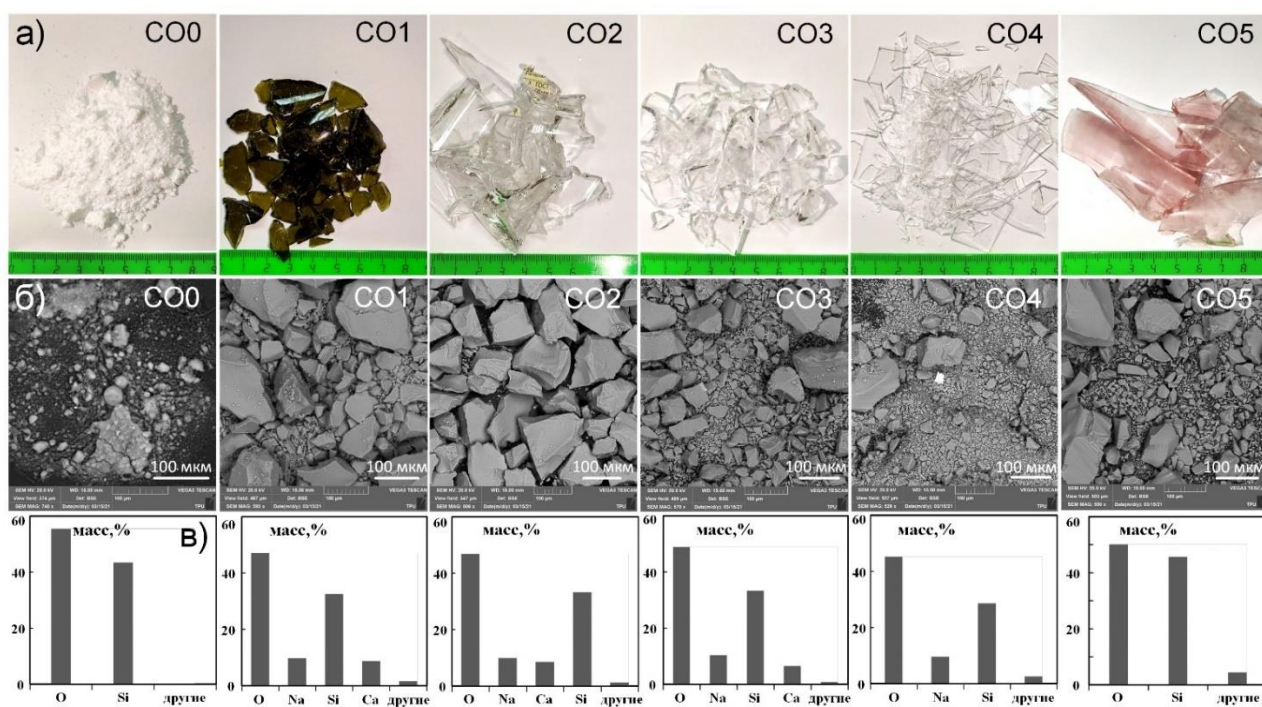
Рисунок 3.6 – Рентгеновская дифрактограмма порошка на основе карбида кремния, полученного в выбранном режиме (220 А, 25 с) и очищенного от избытка углерода

3.2 Получение карбида кремния из стеклянных отходов под действием электродуговой плазмы

Отходы стекла в большинстве встречаются в твёрдых бытовых отходах, в основном в виде контейнеров, таких как бутылки и банки для продуктов питания, напитков и косметики.

Теоретически полностью перерабатываемыми отходами в рамках обычного

производственного процесса являются стеклоотходы. Однако это непростая задача, поскольку стеклоотходы должны быть очищены от примесей и разделены по типу и цвету. К тому же из-за низкой стоимости стеклоотходов на рынке вторичного сырья, в мире образуется огромное количество остатков стекла, которые необходимо повторно использовать. Для решение этой задачи проведена серия экспериментов по утилизации следующих видов стеклянных отходов (рисунок 3.7): окрашенные стеклянные бутылки (CO1); неокрашенные стеклянные бутылки (CO2); оконные стёкла (CO3); стекло, используемое в биомедицинских исследованиях в качестве подложек (CO4); кварцевое стекло, являющееся частью изношенных научных и производственных установок (CO5); смесь стёкол CO1-CO5 в равных массовых долях (обозначена как CO6); (CO0)- контрольный образец, являющийся коммерческим диоксидом кремния.



а) виды стеклоотходов;

б) снимки со сканирующего электронного микроскопа;

в) результаты энергодисперсионного анализа

Рисунок 3.7 – Сведения об исходном сырье (CO0-CO5)

Стеклянные отходы представляют собой частицы неправильной формы с

максимальным размером порядка нескольких десятков микрон. При этом стеклянные отходы в основном состоят из кремния и кислорода и ряда примесей, основными из которых являются Са и Na (до 10 % масс.), в меньших количествах содержится также Mg (с суммарным содержанием до 2 % масс.). По данным энергодисперсионного (EDX) анализа во всех образцах преобладает в среднем диоксид кремния. Результаты энергодисперсионного анализа стеклянных отходов соответствуют известным данным о химическом составе стекол различного назначения [171, 172]. Стеклянные отходы после измельчения были смешаны с графитом в мельнице. Затем полученная смесь подвергалась воздействию атмосферной электродуговой плазмы.

Данные рентгенофазового анализа полученных в результате обработки различных стеклянных отходов и коммерческого оксида кремния (CO0-CO6) представлены на рисунке 3.8.

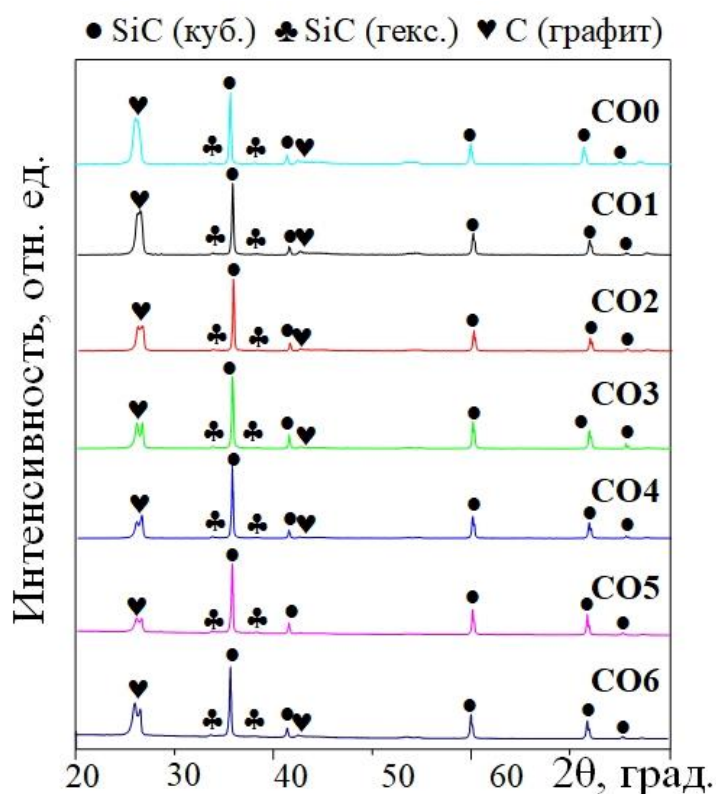
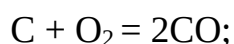
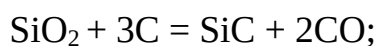
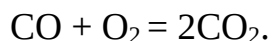


Рисунок 3.8 – Рентгеновская дифрактограмма образцов, полученных после плазменной обработки стеклянных отходов и коммерческого диоксида кремния (CO0-CO6)

Согласно рисунку 3.8, по результатам рентгеновской дифрактометрии, во всех образцах выявляются три основные кристаллические фазы: графит, кубическая и гексагональная фазы. Свидетельствовать о присутствии двух углеродных графитоподобных фаз: остатков непрореагировавшего графита из исходного сырья и фазы, образовавшейся в результате процесса электрической эрозии анода с переносом массы на катод (в продукт синтеза) [176], может основной дифракционный максимум графита, являющийся при этом суперпозицией двух максимумов. Помимо главного максимума отражения семейства плоскостей (002) графита в области 26-27 град. могут присутствовать максимумы кристаллического диоксида кремния, представляющего фазу кварца. Ожидаемо наличие в продукте фаз карбида кремния: в соответствии с диаграммой состояний «кремний – углерод» [193] дуговой разряд обеспечивает достижение необходимых температур для карботермического восстановления кремния из SiO_2 и последующего соединения с углеродом [190-192]. Основной карбидной фазой следует считать кубический карбид кремния с параметрами решётки $a = 4,3594 \text{ \AA} \pm 0,0049 \text{ \AA}$; также можно идентифицировать гексагональную фазу карбида кремния с параметрами решётки $a = 3,0747 \text{ \AA} \pm 0,0201 \text{ \AA}$, $c = 2,9760 \text{ \AA} \pm 0,2414 \text{ \AA}$. В пределах возможных погрешностей рассчитанные значения параметров решетки хорошо соответствуют эталонным фазам № 00-900-8856 и № 00-154-1661 из международной базы данных PDF4+ и опубликованным ранее данным [194, 195]. Присутствие одновременно двух фаз карбида кремния в продуктах электродугового синтеза карбида кремния является ожидаемым ввиду вышеописанного [194].

Процесс синтеза карбида кремния при электродуговом карботермическом восстановлении кремния из диоксида кремния SiO_2 является достаточно известным [196]. При горении дугового разряда происходит ряд процессов, некоторые из которых можно описать следующими выражениями:





Следует отметить, что аналогичным образом описаны процессы синтеза кристаллических фаз карбида кремния воздействием электродуговой плазмы на SiO_2 в атмосфере He [196]. Этот факт показывает, что газовая среда процесса синтеза не зависит от внешней инертной среды, искусственно создаваемой при использовании традиционных методов; газовая среда при этом создаётся непосредственно в процессе синтеза и состоит из газов CO и CO_2 . Этот факт поясняет, почему возможна реализация разрабатываемого безвакуумного метода переработки стекла с получением карбида кремния: газовая среда при воздействии дугового разряда постоянного тока на диоксид кремния в присутствии углерода состоит из газов CO и CO_2 независимо от состава создаваемой перед процессом синтеза газовой среды реактора.

Данная серия экспериментов позволила сделать важный вывод: похожий фазовый состав продуктов, полученных из различных видов стекол (CO1-CO5), и их смесей (CO6) и коммерческого диоксида кремния (CO0). Этот факт позволяет полагать возможным синтез материалов схожего фазового состава при воздействии плазмой на стеклянные отходы различного происхождения, в том числе несортированного стеклобоя; при этом на качественном уровне фазовый состав продукта близок к материалу из коммерческого диоксида кремния. Из-за наличия в стеклоотходах, помимо диоксида кремния, других химических соединений и элементов в продуктах синтеза могут присутствовать и другие кристаллические фазы; при этом ввиду доминирования фаз графита и двух фаз карбида кремния остальные кристаллические фазы не идентифицированы методом рентгеновской дифрактометрии.

Для очистки продуктов синтеза от избытка несвязанного углерода проведен дифференциальный термический анализ с последующим сжиганием продуктов синтеза в воздушной среде.

Результаты дифференциального термического анализа типичного продукта синтеза представлены на рисунке 3.9 и в таблице 3.2. По кривым ТГ и ДТГ

наблюдается мономодальное снижение массы в диапазоне 500-1000 °С, максимальная скорость реакции ($w_{\max}$) равна 1,95 масс. % /мин.

Таблица 3.2 – Параметры процесса окисления стеклянных отходов, полученных после плазменной обработки

Начальная температура интенсивного окисления, T_i , °С	405
Изменение массы после окисления (%)	36
Конечная температура интенсивного окисления T_f , °С	983
Максимальная скорость реакции, $w_{\max}$ 1/ $w_{\max}$ 2, масс. %/мин	1,95
Температура максимальной скорости реакции $T_{\max}$, °С	845
Площадь ДСК	8599

Значения $T_{\max}$ ДТГ-кривой сопоставимы с экзотермическим максимумом на ДСК-кривой. Так же совпадает с ДТГ и ДСК кривыми масс-спектрометрический профиль ионного тока, соответствующего концентрации CO_2 в газофазных продуктах процесса. Из-за окисления несвязанного углерода при температурах свыше 800 °С происходит выделение CO_2 . Следовательно, возможность очистки продуктов синтеза от фазы графита путём сжигания продукта синтеза в воздушной среде подтверждается результатами ДТА.

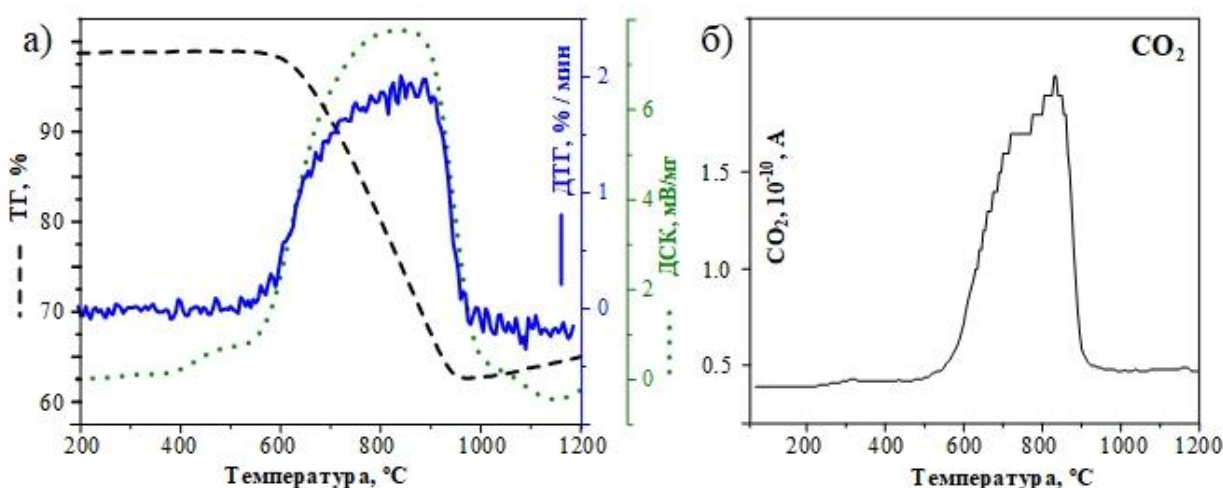


Рисунок 3.9 – Типичные результаты термического анализа (среда – воздух, скорость нагрева 10 °С/мин: (а) данные ТГ, ДТГ и ДСК для процесса окисления; (б) кривая ионного тока (CO_2)

Сжигание в воздушной среде углерода является известным подходом

очистки от избытка углерода порошков на основе карбида кремния. По данным СТА и литературных сведений [196], были выбраны режимы термообработки материала в атмосферной печи: 1 ч выдержки при температуре 750 °С.

Рентгеновские дифрактограммы полученных продуктов синтеза, очищенных от несвязанного углерода, приведены на рисунке 3.10.

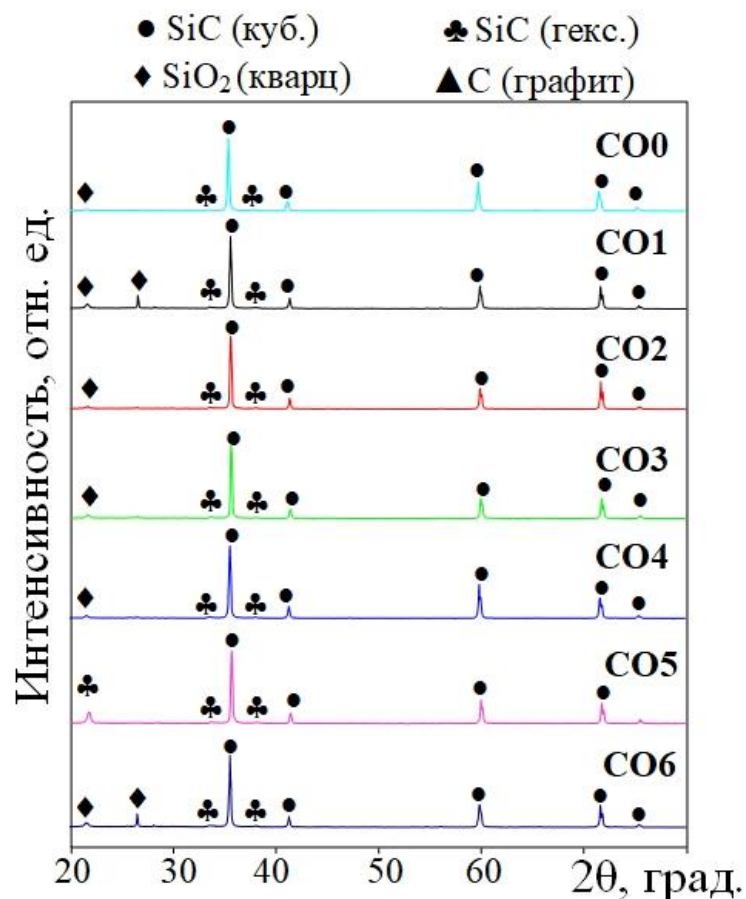


Рисунок 3.10 – Типичные картины рентгеновской дифракции продуктов синтеза, полученных из различного исходного сырья (CO0-CO6), очищенных от избытка углерода

Кубическая и гексагональная фазы карбида кремния являются основными фазами после очистки, что следует из рисунка 3.10. Также можно идентифицировать слабые максимумы и следы, которые могут соответствовать графиту и кварцу. Незначительное количество графита может присутствовать, поскольку, вероятно, в агломератах частиц могли не сгореть локально частицы графита в процессе термической обработки. Присутствие слабых следов кварца

может быть одновременно следствием неполной переработки исходных стеклянных отходов при электродуговом плазменном воздействии, а в процессе очистки материалов от графита может происходить поверхностное частичное окисление карбида кремния.

Количественный рентгенофазовый анализ проводили по относительной интенсивности дифракционных максимумов (таблица 3.3). В образцах, полученных из коммерческого диоксида кремния, наблюдается наибольшее суммарное содержание фаз карбида кремния (до 97,5 % об.). Однако образцы из стеклянных отходов, содержат не менее 87 об. % фаз карбида кремния. Образец же из смеси стеклянных отходов различного происхождения содержит не менее 92,5 об. % фаз карбида кремния (в пределах точности метода рентгеновской дифрактометрии).

Таблица 3.3 – Результаты количественного рентгенофазового анализа продуктов синтеза, полученных из различного исходного сырья (CO0-CO6), очищенных от избытка углерода

	SiC гекс., %	SiC куб., %	SiO ₂ , %	C, %
CO0	10,3	87,2	2,5	следы
CO1	9,4	77,6	13,0	следы
CO2	16,1	80,6	1,3	1,9
CO3	9,7	88,4	1,6	0,3
CO4	8,9	88,8	2,3	следы
CO5	17,6	80,6	1,8	следы
CO6	11,3	81,3	7,5	следы

Результаты сканирующей электронной микроскопии, полученные для различных видов стеклянных отходов (CO1-CO5) и порошков коммерческого диоксида кремния (CO0), очищенных от избытка углерода, приведены на рисунке 3.11. Во всех продуктах синтеза наблюдаются отдельные кристаллы с размерами порядка 1 мкм и агломераты частиц с размерами порядка 10 мкм. Это показал анализ СЭМ-изображений.

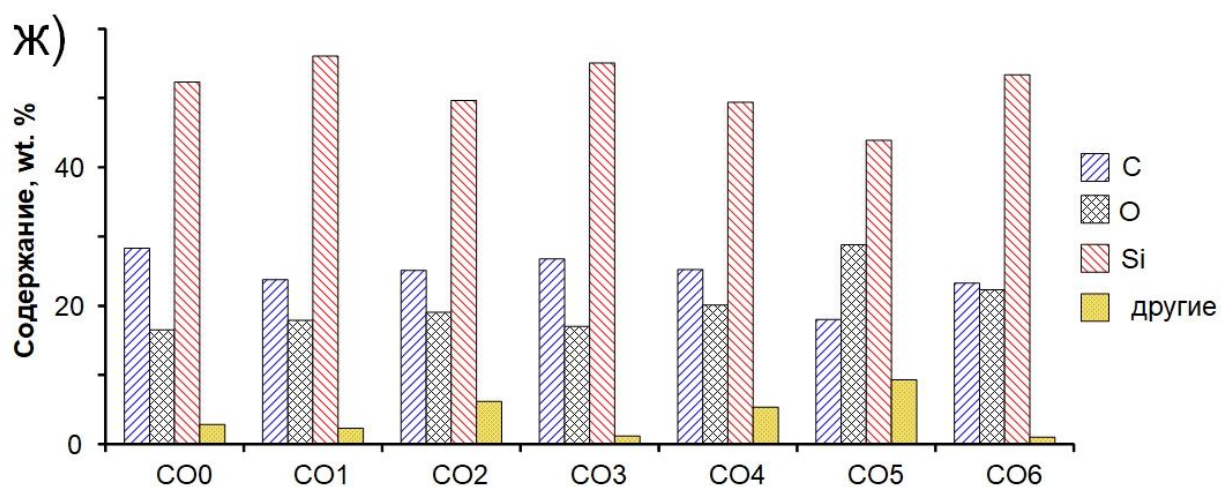
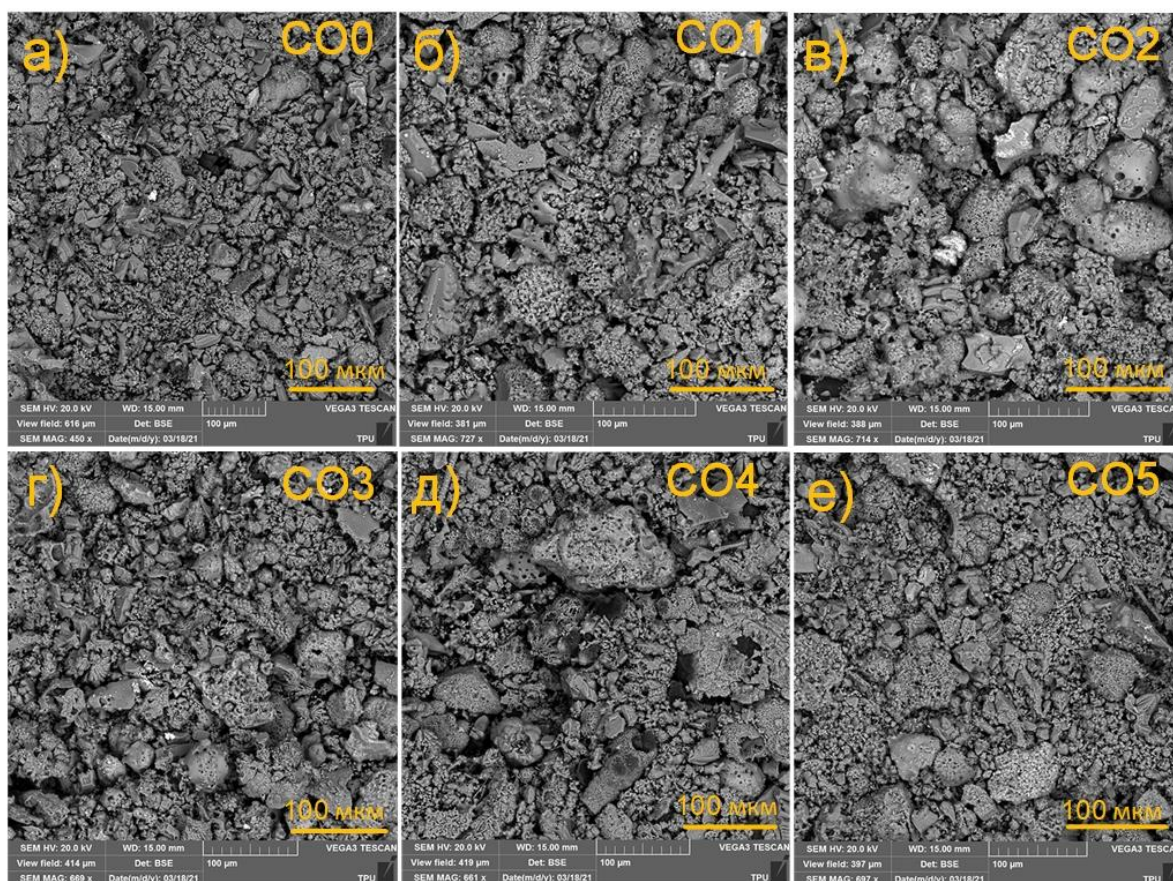


Рисунок 3.11 – Результаты растровой электронной микроскопии продуктов синтеза из различного исходного сырья (а-е), а также усреднённые сведения об элементном составе каждой группы образцов (ж)

Режим фазового контраста показал неоднородность образцов: в основной массе продукта на снимках видны локальные области с более высокой или, наоборот, с меньшей плотностью; вероятно, в общей массе присутствуют

соединения металлов, а также небольшое количество углерода.

Si, C и O₂ преобладают в порошках согласно энергодисперсионному анализу. Наблюдается, помимо этого, незначительное количество и других химических элементов: натрий, магний, алюминий, калий, кальций, титан, железо, медь и другие. В среднем в продуктах синтеза идентифицируется 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. Наличие примесей также представляется нормальным ввиду того, что исходное сырьё является стеклянными отходами. Присутствие большого количества кислорода может свидетельствовать о наличии оксидов металлов и неметаллов, образовавшихся при очистке продукта синтеза путём сжигания несвязанного углерода. Частичное окисление полученного карбида кремния может быть связано с наличием кислорода [196], а также локальным остатком исходного стекла в составе агломератов частиц.

Согласно представленным выше данным, продукты синтеза имеют близкий фазовый и химический составы, что позволяет полагать возможным проведение утилизации стеклянных отходов различного состава и происхождения разрабатываемым методом, однако значительное содержание оксида кремния не позволяет считать полученные продукты пригодными для дальнейшего использования. В целях снижения содержания кислорода и натурального моделирования процесса утилизации несортированных отходов все полученные порошки были смешаны с порошком графита (массовая доля графита составила 1/3) и перемолоты в шаровой мельнице. После этого, полученный материал повторно был обработан в электродуговой плазме, как это описано выше; повторно был очищен от избытка углерода в виде графита.

Полученный материал по данным РФА (рисунок 3.12) содержит примерно до 91,3 об. % кубического карбида кремния, примерно до 6,8 об. % гексагонального карбида кремния, а также порядка 1 об. % других соединений, т. е. примесей. Следы оксида кремния и графита, следует отметить, всё же могут быть замечены

на картине рентгеновской дифракции сырья на основе карбида кремния, но их интенсивность стремится к нулю.

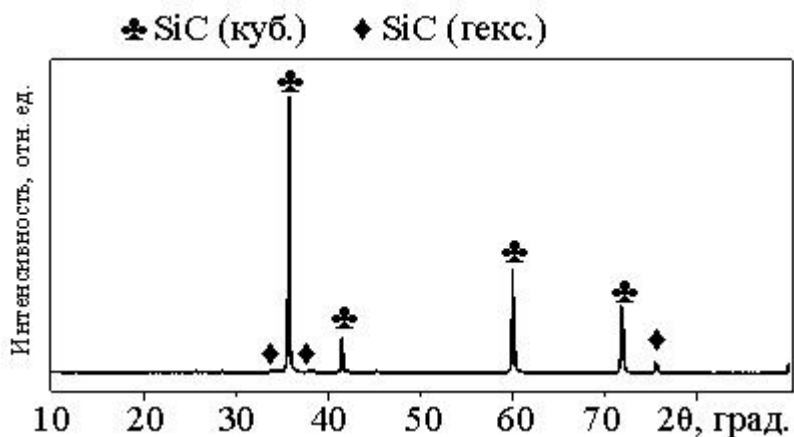


Рисунок 3.12 – Рентгеновская дифрактограмма порошка на основе карбида кремния, полученного из стеклоотходов

Сравнение методов и параметров получения образцов SiC с данными литературных источников приведено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Методы синтеза карбида кремния из отходов

Виды отходов	Методы синтеза	Размер частиц	Получаемые фазы карбида кремния	Время синтеза	Расход газа	Источник
Отходы электроники и резинотехнических изделий	Карботермическое восстановление	150 нм	β - SiC	150 мин	-	[198]
Углерод и песок	Карбонизация	~100 мкм	β -SiC	120-180 мин	Ar (50 мл/мин)	[199]
Шелуха риса	Пиролиз	-	β -SiC	-	Ar 0,1 л/мин	[200]
Ячменная шелуха, летучая зола ячменной шелухи и сахара	Магнезиотермическое восстановление	20–100 нм	Муассанит -3С, Муассанит -2Н	420 мин	N ₂ , Mg	[201]
Стеклоотходы и углерод	Плазменная утилизация	100 мкм	SiC куб и SiC гекс.	25 с	-	Данная работа

Можно сделать вывод о том, что применяемый метод весьма конкурентноспособен, особенно по параметру временных затрат, а также по параметру расхода и использования инертных газов.

3.3 Спекание синтезированных порошковых продуктов карбида кремния методом искрового плазменного спекания

Полученные материалы спекались без каких-либо добавок методом искрового плазменного спекания. При аналогичных условиях для сравнения спекался коммерческий порошок карбида кремния без спекающих добавок. В таблице 3.5 приведены основные параметры спекания, а также сравнение параметров полученных образцов с данными литературных источников [200-206].

Таблица 3.5 – Параметры и результаты спекания коммерческого карбида кремния и образцов, полученных в результате плазменной утилизации отходов, в сравнении с литературными данными

Сырьё 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 стеклянных отходов	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 [206]					2,25	70,0	$1,4 \pm 0,5$
SiC [207]					2,64	83,2	$5,7 \pm 0,5$
SiC _{коммерческий} + Al (4%) + В (2 %) + С (2 %) [206]					3,03	95,3	$23,3 \pm 0,3$
SiC [201]	1860	50	423	5	-	98,5	28,5
β -SiC+Al ₂ O ₃ (5 %)+Y(3 %) [206]	1800	30	473	5	-	90,0	22,0
SiC +Al ₂ O ₃ (5 %) [205]	1800	40	373	5		97,8	26,9
Монолитный SiC [204]	1800	40	373	5		7,2	10,2
Чистый SiC [206]	1850	40	313	5	-	92,8	-

В спечённом объёмном образце из стеклянных отходов по данным рентгеновской дифрактометрии можно распознать лишь две кристаллические фазы

– кубическую и гексагональную – карбида кремния (рисунок 3.13). При этом следы, которые могли соответствовать графиту и диоксиду кремния, исчезли.

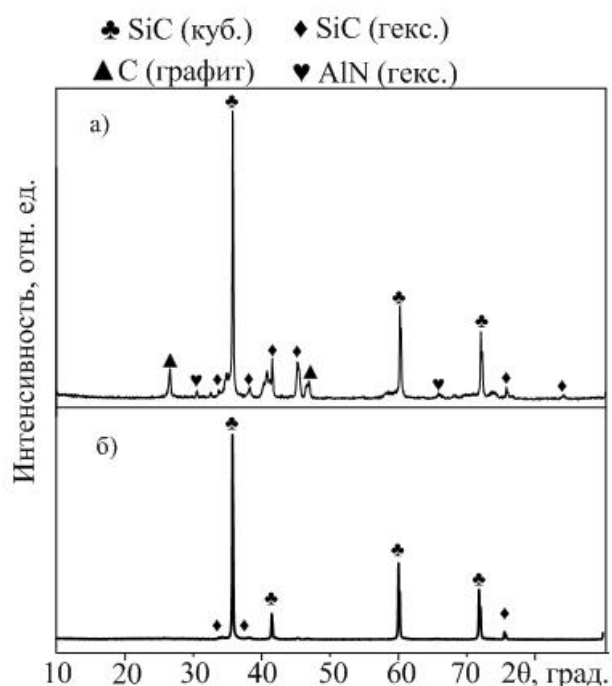


Рисунок 3.13 – Рентгеновские дифрактограммы спеченных из продуктов синтеза золошлаковых отходов (а) и продуктов синтеза стеклянных отходов (б)

По данным растровой электронной микроскопии (рисунок 3.14) можно обнаружить на поверхности шлифа множество зёрен с размерами от ~1 до ~25 мкм и отдельные поры с размерами в несколько мкм. В режиме фазового контраста видны области повышенной плотности; в данных областях наблюдается повышенное содержание металлов и кислорода. Усредненные данные более двадцати измерений химического состава энергодисперсионным анализом показывают, что поверхность шлифа содержит ~34 масс. % углерода (при среднеквадратичном отклонении 4,1 %), ~3,4 масс. % кислорода (при среднеквадратичном отклонении 4,6 %), ~59 масс. % кремния (при среднеквадратичном отклонении 0,2 %), ~3,5 масс. % различных примесей (при среднеквадратичном отклонении 0,1 %). Следует отметить, что локальные измерения показывают присутствие кислорода в областях повышенной плотности

(заметных в режиме фазового контраста) примерно до 12-14 % масс.; в тоже время предполагаемые зёрна карбида кремния содержат по данным энергодисперсионного анализа примерно 1-3 масс. % кислорода; в областях более крупных зёрен содержание кислорода снижается практически до нуля.

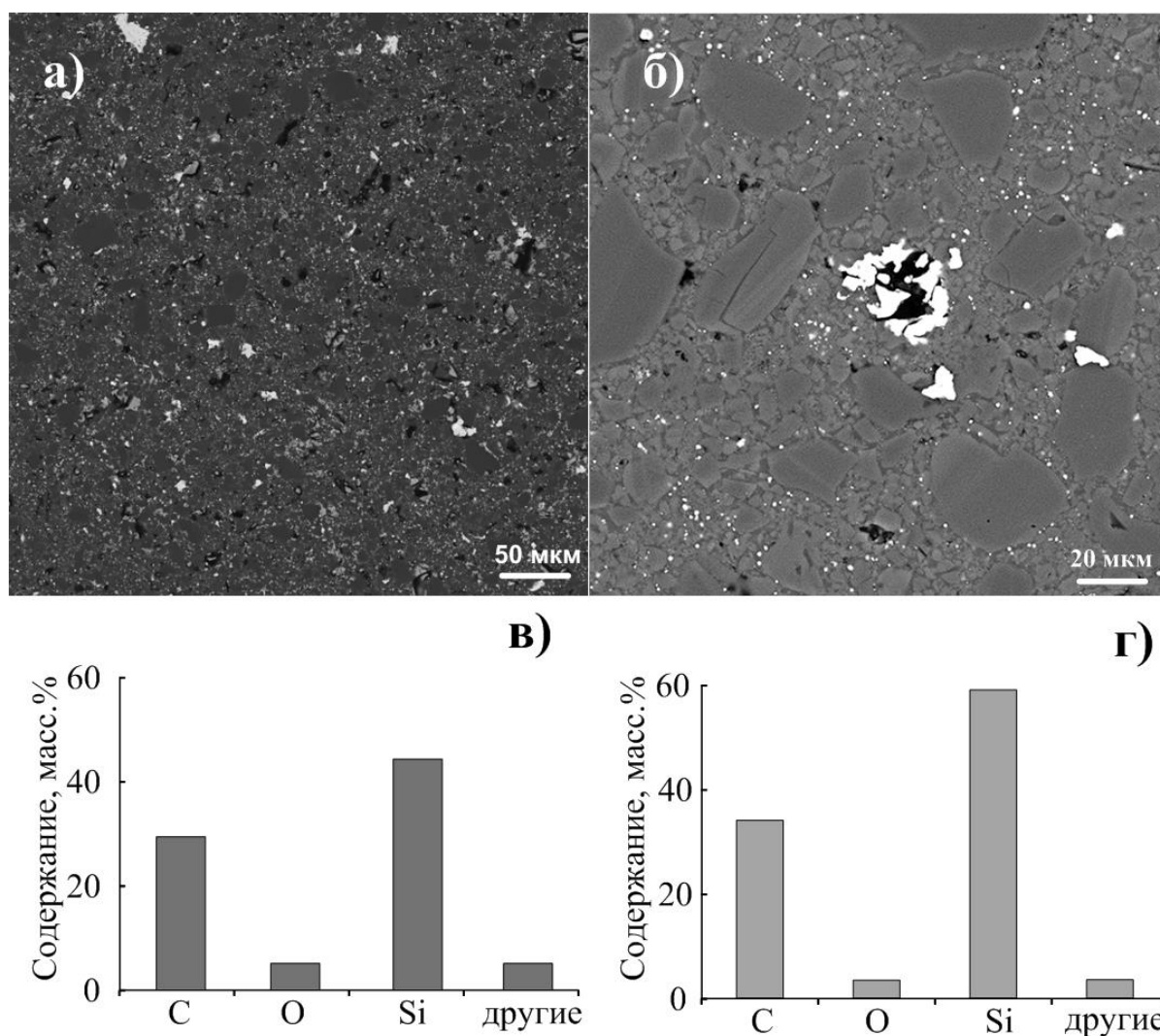


Рисунок 3.14 – Результаты растровой электронной микроскопии и усредненных данных энергодисперсионного анализа спеченных из продукта переработки золошлаковых отходов (а, в) и из продукта переработки стеклянных отходов (б, г)

Материал из золошлаковых отходов содержит примерно до 49,6 об. % карбида кремния кубической фазы, примерно до 31,6 об. % гексагонального карбида кремния, графита примерно до 18,8 об. % Также встречаются пики нитрида алюминия (рисунок 3.13). На картине рентгеновской дифракции и СЭМ-снимков

сырья из карбида кремния, замечены следы оксидов кремния и железа (рисунок 3.14).

Следует отметить, что относительная плотность составила 92,5 % для образца из стеклянных отходов и 94,7 % для образца из золошлаковых отходов, что свидетельствует о качестве полученных материалов. При этом образец, спечённый из коммерческого карбида кремния без спекающих добавок, имеет более низкие характеристики (таблица 3.5). В других исследованиях приведены образцы, спечённые из коммерческого карбида кремния со спекающими добавками, которые имеют более высокую относительную плотность. При этом следует учесть, что в составе переработанных отходов образцов присутствуют помимо карбида кремния и примеси, некоторые из которых тяжелее, чем кремний и углерод, поэтому сведения о плотности не следует считать однозначно точными.

Карбидокремниевая керамика из стеклянных отходов имеет твёрдость приблизительно 14,8 ГПа с усреднением 20 замеренных точек, что сравнимо с твёрдостью образца из коммерческого порошка карбида кремния. Твёрдость образца из коммерческого карбида кремния с использованием спекающих добавок существенно выше, составляя примерно 23,3 ГПа [206]. Резюмируя, можно сказать, что механические свойства керамики, спеченной из коммерческого порошка с использованием спекающих добавок существенно выше, чем у керамических образцов, полученных из стеклоотходов и золошлаков, механические свойства которых, однако, сравнимы со спечённым образцом коммерческого карбида кремния, спечённого без спекающих добавок.

3.4 Выводы по главе 3

Отходы золошлаков и стекла использовались для получения порошков на основе карбида кремния в процессе воздействия атмосферной электродуговой плазмы. При этом они содержали несвязанный углерод, который следовало удалить из состава порошков. Для его удаления порошки подвергались нагреву в атмосферной печи в течение 2 ч при температуре 750 °С.

Дополнительно выявлено, что порошки карбида кремния из отходов стекла и золошлака могут успешно использоваться в процессе консолидации с применением метода искрового плазменного спекания. Полученные таким образом объёмные керамические образцы на основе порошков карбида кремния имеют твёрдость $10,3 \pm 0,4$ ГПа для синтезированных из шлаковых отходов и около 14,8 ГПа для синтезированных из стеклянных отходов.

В серии экспериментов определены важные основные параметры электродугового воздействия, методика и параметры подготовки шихты из стеклянных и золошлаковых отходов, которые позволяют получить продукты на основе карбида кремния. Энергоёмкость процесса электродуговой переработки составила 50 кДж/г (по массе шихты).

Глава 4. Исследования реакционной способности карбида вольфрама, синтезированного атмосферным электродуговым плазменным методом из продукта переработки резиновых шин для углекислотной конверсии метана

В третьей главе работы приведены результаты исследований применения отходов как источника кремния для синтеза карбида.

В данной главе речь пойдет о синтезе карбида вольфрама из углерода, извлечённого из отходов. Данный материал благодаря своей тугоплавкости, востребованный в различных отраслях промышленности, помимо этого, используется в последнее время в технологиях получения водорода и утилизации CO_2 .

Ежегодно во всём мире образуется до 1 млрд изношенных шин, и большинство образовавшихся отходов не утилизируется должным образом. Накопление большого количества изношенных резиновых шин является большой экологической проблемой. В связи с этим исследователями созданы разные методы переработки использования отходов использованных шин, например, изготовления спортивного инвентаря и дорожных покрытий, строительных материалов [207, 208], однако, несмотря на простоту этих методов переработки, спрос на такие материалы невелик. Одним из действенных методов переработки изношенных резиновых шин является термическая конверсия, в результате которой можно получить технический углерод и разные горючие газы.

В настоящее время проявляется большой интерес к рациональному использованию углеродных материалов из разных отходов [209], так как углерод из отходов является возобновляемым органическим материалом, который может найти широкое применение в таких сферах, как адсорбция, разделение, каталитические процессы, электрохимия и биомедицинские науки. Синтез различных карбидов может являться одним из методов использования углерода, выработанного из отходов [191, 209].

Карбиды переходных металлов: вольфрам и молибден становятся в настоящее время вызывающими интерес объектами, из-за их исключительных каталитических свойств, высокой термостойкости и селективности в ряде реакций, включая риформинг углеводородов, гидрирование и окисление угарного газа [210-212]. Более того, карбидные катализаторы из-за схожести в электронной структуре карбидов и благородных металлов [213, 214] являются привлекательной заменой катализаторам на основе благородных металлов при конверсии метана из углекислого газа [215-218]. При конверсии метана под повышенным давлением карбиды вольфрама и молибдена демонстрируют отличную стойкость к спеканию, образованию нагара и отравлению серосодержащими веществами. В этом значительное отличие их от никелевых и кобальтовых катализаторов [218]. Карбиды переходных металлов при низких давлениях весьма подвержены окислению. И по Томсону [220] это приводит к их дезактивации и преобразованию активных карбидов в слабоэффективные оксиды.

Таким образом, сочетание высокоактивного и недорогого компонента (Ni и Co) со стабильными соединениями (WC, Mo₂C) представляется перспективной альтернативой при разработке новых катализаторов с повышенной активностью и устойчивостью к окислению и отравлению углеродистыми отложениями в процессе углекислотной конверсии метана [221-225].

4.1 Переработка резиновой крошки в условиях воздействия дугового разряда

В качестве исходного материала был использован измельченный образец изношенных автомобильных шин. Перед проведением измельчения изношенных автомобильных шин, осуществлялась их промывка и извлечение металлического корда. Размер резиновой крошки составлял 1-3 мм.

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

По результатам рентгеноструктурного анализа продуктов переработки во всех образцах наблюдается главный максимум, соответствующий пику графита при примерно 26 град. Кроме этого, обнаружены существенные пики в полученных при силах тока 50-150 А продуктах. Эти пики соответствуют оксидам металлов и неметаллов. При этом выявлено снижение интенсивности пиков, которые соответствуют примесям, при возрастании силы тока. Отсюда следует, что при силе тока 180-220 А продукт переработки представлен практически одной углеродной графитоподобной фазой, однако наблюдаются слабые следы примесей. Следует также отметить, что максимумы, отмеченные на дифрактограмме знаком (*), совпадают с положением дифракционных максимумов, соответствующих пустой стандартной алюминиевой кювете, в которую закладывается образец для съёмки.

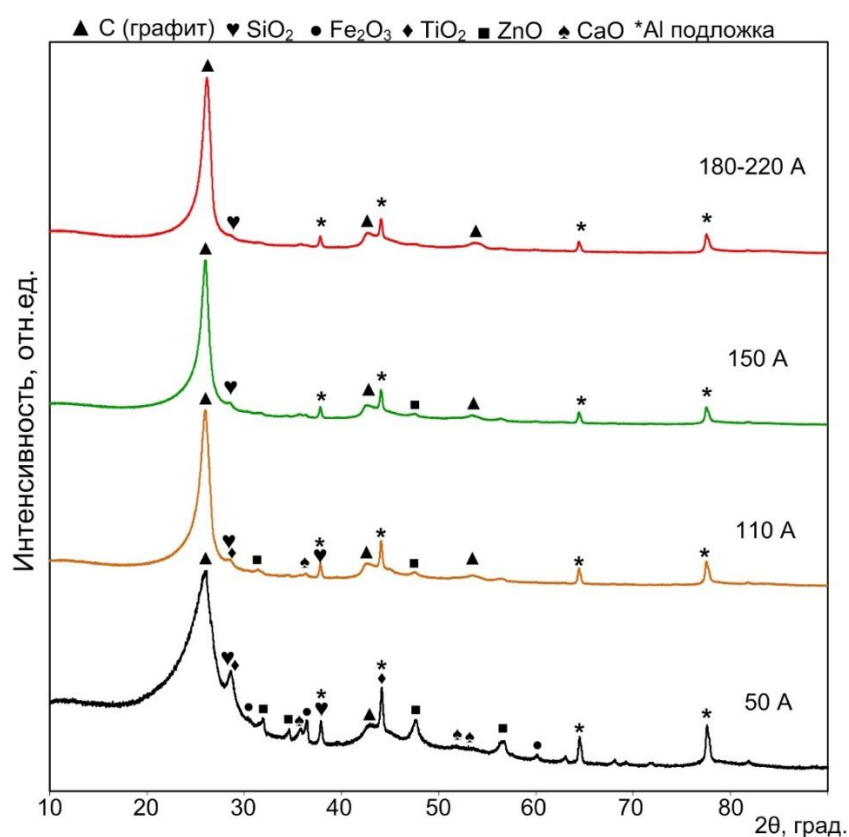


Рисунок 4.1 – Результаты рентгеновской дифрактометрии порошков, полученных при различной силе тока

На рисунке 4.2 представлены типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии. Основной объём наноразмерной фракции продукта

синтеза образуют кристаллические объекты с размерами менее 100 нм (рисунок 4.2, а).

Прямое разрешение позволяет рассмотреть образование концентрических графитовых слоев из анализа снимка (рисунок 4.2, б). Выявлено, что расстояния между отдельными слоями графита составляют от примерно 3,6 до примерно 3,7 Å.

Кроме того, можно наблюдать 4 кольца, с более интенсивным первым кольцом на выделенной области картины дифракции электронов (рисунок 4.2, в); данные кольца соответствуют отражениям семейств плоскостей с размерами 3,66 Å (среднеквадратичное отклонение 0,06 Å), 2,16 Å (среднеквадратичное отклонение 0,03 Å), 1,78 Å (среднеквадратичное отклонение 0,03 Å), 1,24 Å (среднеквадратичное отклонение 0,02 Å). Такая структура близка к эталону фазы графита. Эти частицы имеют морфологию углеродных нанолуковиц.

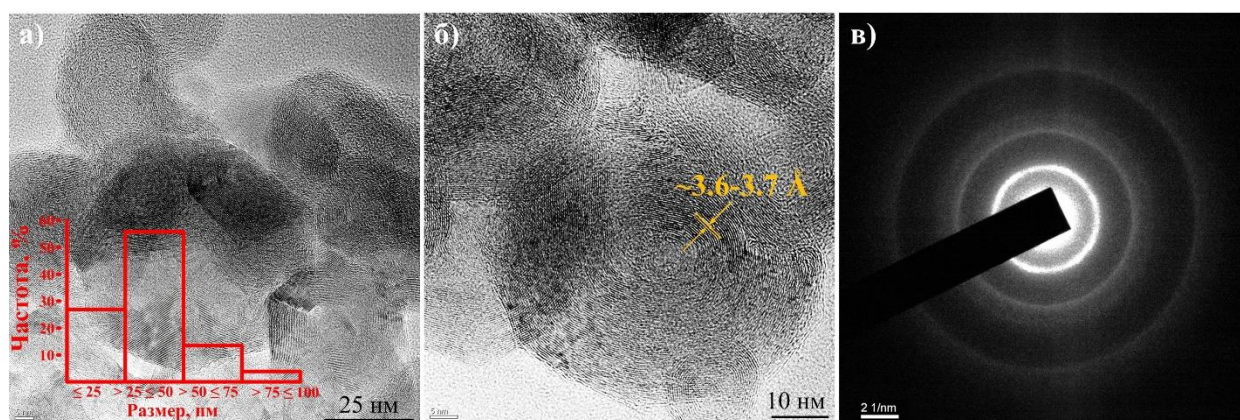


Рисунок 4.2 – Типичные результаты просвечивающей электронной микроскопии полученного углеродного продукта: а) светлопольный ТЕМ-снимок, б) снимок в режиме прямого разрешения, в) типичная картина дифракции электронов на выделенной области (SAED)

Возможность получения углеродных нанолуковиц в электродуговой плазме не вызывает сомнения, в этой области опубликован ряд работ [102].

Кроме графитоподобного углерода, при переработке резиновых крошек электродуговым методом также была получена смесь газов, которая содержит до ~27 об. % метана CH_4 и до ~15 об. % водорода H_2 , до ~3 об. % угарного газа CO

[158].

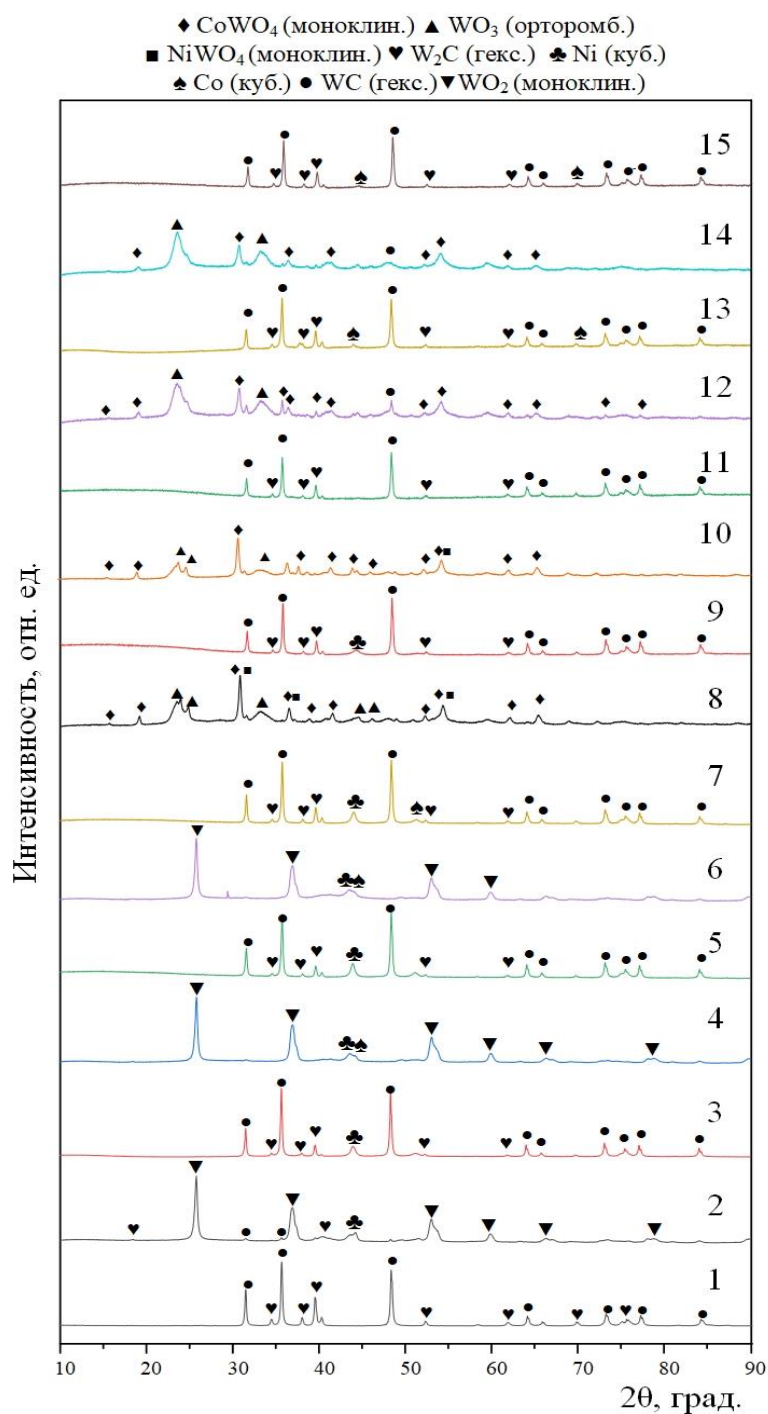
Предметом отдельной работы является подробное изучение протекания процессов переработки углеводородного сырья и получения углерода, а также отработка методики и режимов получения карбидов переходных металлов.

4.2 Исследование структурных, электронных и каталитических свойств Ni/Co-содержащих катализаторов, нанесённых на карбид вольфрама, полученного из отходов электродуговым методом

Виды углеродов, использованные в работе для синтеза карбидов металлов: углерод, полученный при утилизации резиновых шин атмосферным электродуговым методом; углерод, полученный из отходов методом пиролиза; коммерческие порошки углерода. В качестве примера следует назвать карбид вольфрама, полученный атмосферным электродуговым методом и апробировавшийся в качестве носителя металлических и биметаллических катализаторов.

Носитель, полученный безвакуумным электродуговым методом, согласно РФА состоит из гексагональных фаз α -WC (№ ICDD 00-025-1047) и β -W₂C (№ ICDD № 00-035-0776) (таблица 4.1, образец 1, рисунок 4.3).

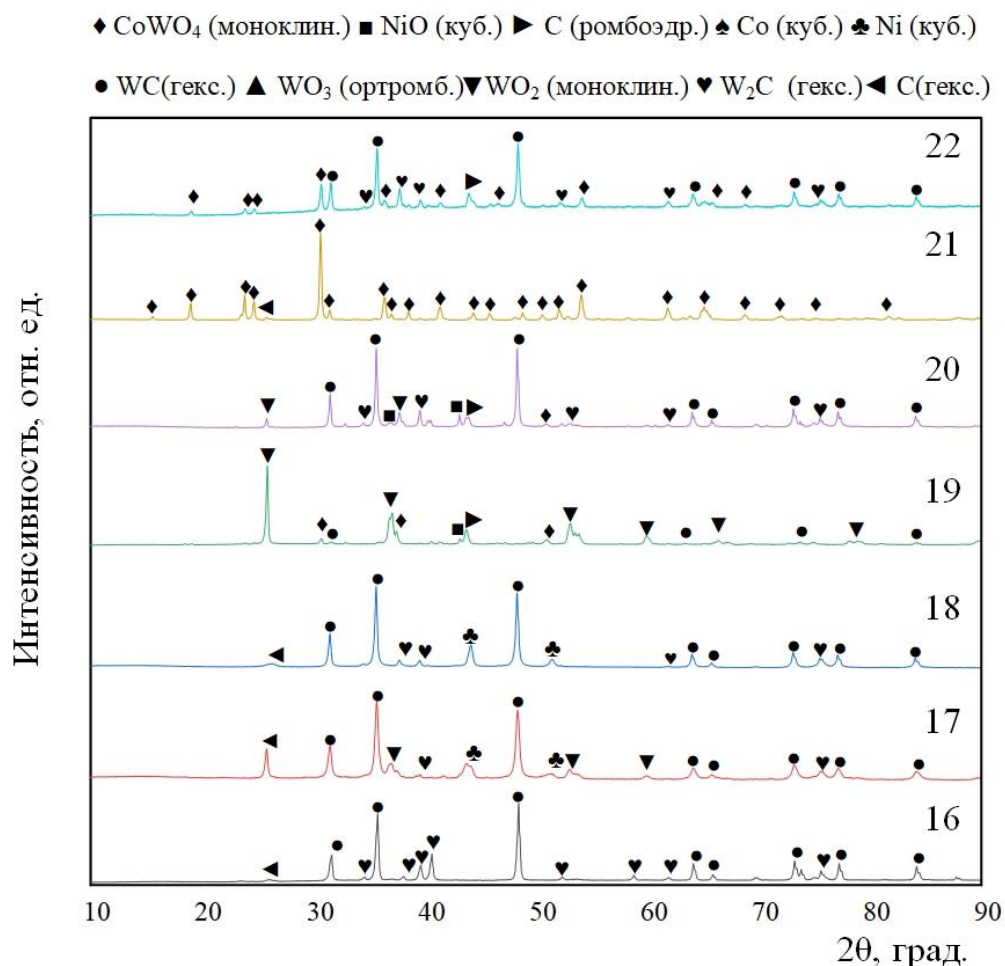
В таблице 4.1 также представлены результаты РФА отработанного носителя и катализаторов (таблица 4.1, образцы 16–22). По данным рентгеновской дифракции карбида вольфрама после углекислотной конверсии CH₄ происходит частичный переход фазы β -W₂C в фазу α -WC, а также отражения, относящиеся к гексагональному графиту (таблица 4.1, запись 16, рисунок 4.4). Это связано с процессом карбонизации.



- (1) – WC; (2) – 20%Ni/WC_IWI; (3) – 20%Ni/WC_DP;
 (4) – 19%Ni_1%Co/WC_IWI; (5) – 19%Ni_1%Co/WC_DP;
 (6) – 15%Ni_5%Co/WC_IWI; (7) – 15%Ni_5%Co/WC_DP;
 (8) – 10%Ni_10%Co/WC_IWI; (9) – 10%Ni_10%Co/WC_DP;
 (10) – 5%Ni_15%Co/WC_IWI; (11) – 5%Ni_15%Co/WC_DP;
 (12) – 1%Ni_19%Co/WC_IWI; (13) – 1%Ni_19%Co/WC_DP; (14) –
 20%Co/WC_IWI; (15) – 20%Co/WC_DP

Рисунок 4.3 – Рентгеновская дифракция носителя и катализаторов

В ходе реакции углекислотной конверсии метана происходят фазовые превращения и появляются рефлексы, относящиеся к графиту в ромбоэдрической или гексагональной аллотропной модификации (таблица 4.1, образцы 17–22, рисунок 4.4), что видно из анализа рентгеновской дифракции отработанных катализаторов.



(16) – WC; (17) – 20%Ni/WC_IWI; (18) – 20%Ni/WC_DP;
 (19) – 10%Ni_10%Co/WC_IWI; (20) – 10%Ni_10%Co/WC_DP;
 (21) – 20%Co/WC_IWI; (22) – 20%Co/WC_DP

Рисунок 4.4 – Рентгеновская дифрактограмма отработанного (использованного) носителя и катализаторов

Следует отметить, что ромбоэдрический графит представляет собой термодинамически неустойчивую аллотропную форму графита, постепенно переходящую в гексагональную форму при нагревании [226]. Содержание графита

во всех отработанных катализаторах, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH (DP), ниже значений для соответствующих катализаторов, приготовленных методом пропитки по влагоёмкости (IWI), за исключением материала, содержащего 20 масс. % Co (таблица 4.1, образец 22). Образцы, содержащие 20 масс. % никеля, были наиболее стабильны при конверсии (таблица 4.1, образцы 17 и 18, рисунок 4.4). Только носитель оказался затронут фазовым превращением рассматриваемых катализаторов: часть β -W₂C и WO₂ превратилась в α -WC. В ходе реакции углекислотной конверсии метана (таблица 4.1, образцы 20 и 22) происходил переход кубических фаз никеля и кобальта, соответственно, в оксид и вольфрамат для 10%Ni_10%Co/WC_DP и 20%Co/WC_DP (таблица 4.1, образцы 9 и 15). К тому же у 10%Ni_10%Co/WC_DP часть карбида вольфрама окислялась до оксида (таблица 4.1, образец 20). В случае 10%Ni_10%Co/WC_IWI (таблица 4.1, образцы 8) во время углекислотной конверсии метана NiWO₄ превращался в NiO, а WO₃ – в WO₂ (таблица 4.1, образец 19). Материал 20%Co/WC_IWI (таблица 4.1, образец 15) превратился в вольфрамат кобальта и графит (таблица 4.1, образец 21) во время реакции.

В таблице 4.1 приведены результаты характеристики методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ текстурных свойств исследуемых катализаторов и носителя. Видно, что значения удельной площади поверхности образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, варьировались в пределах 32,4–55,7 м²/г (таблица 4.1, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15) 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 (таблица 4.1, записи 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 14), в то время как удельная площадь поверхности носителя составляла всего 4,5 м²/г (таблица 4.1, образец 1). Прямой корреляции между удельной площадью поверхности и количеством никеля или кобальта не наблюдалось. Материалы 5%Ni_15 %Co/WC_DP и 10%Ni_10 %Co/WC_DP показали самую высокую удельную поверхность среди всех катализаторов (таблица 4.1, образцы 9 и 11).

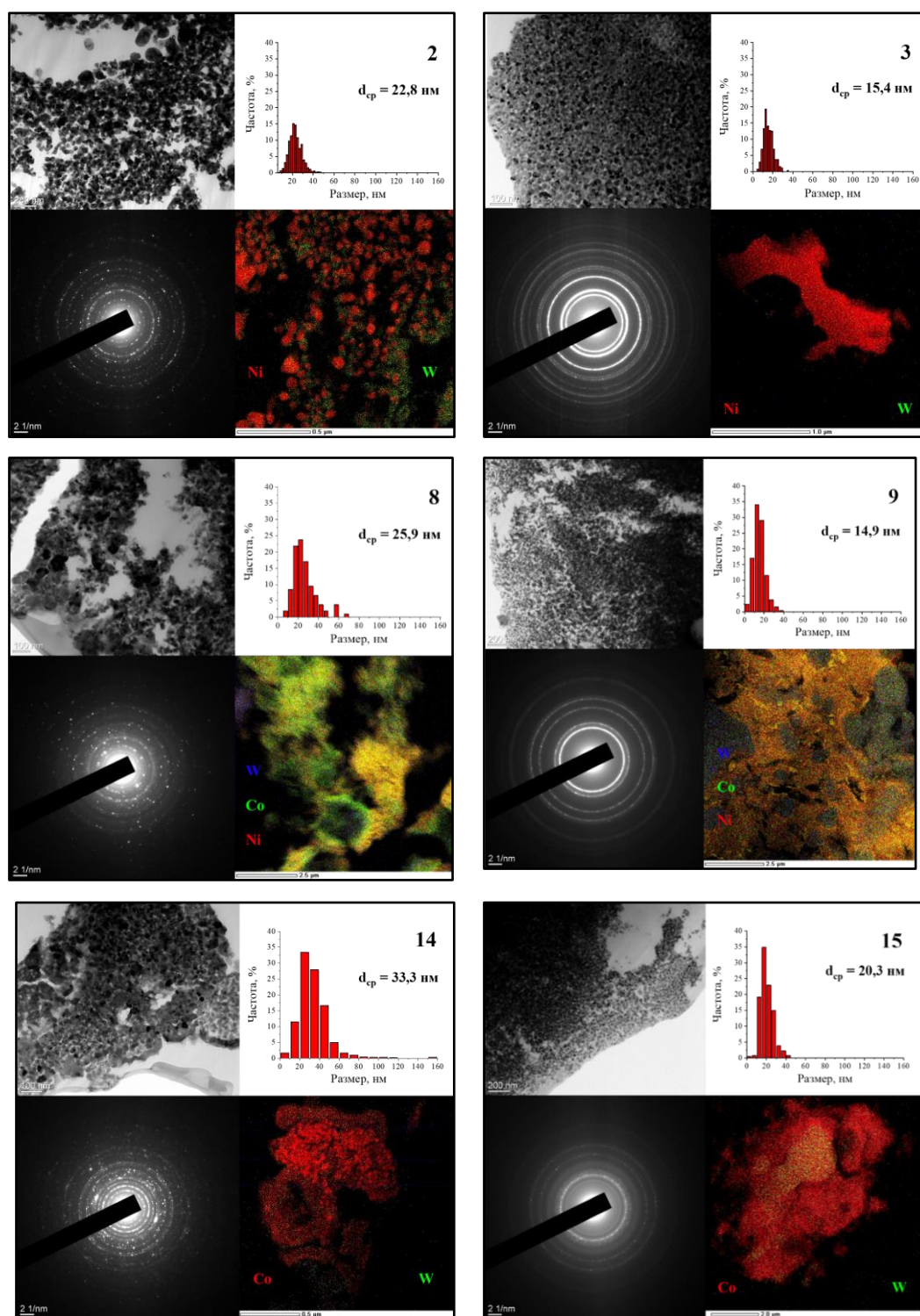
Таблица 4.1 – Структурно-текстурные характеристики исследуемых катализаторов и носителя

№	Образцы	Наблюдаемые фазы	$w_i/\Sigma w$, %	R_{exp} , %	Удельная площадь, $\text{м}^2/\text{г}$	Размер пор, нм	Объём пор, $\text{см}^3/\text{г}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	WC	WC (гексагональная)	71	3,2	4,5	12,3	0,01
		W ₂ C (гексагональная)	29				
2	20%Ni/WC_IWI	Ni (кубическая)	27	2,1	15,6	17,3	0,08
		WC (гексагональная)	9				
		W ₂ C (гексагональная)	7				
		WO ₂ (моноклинная)	57				
3	20%Ni/WC_DP	Ni (кубическая)	27	3,3	38,4	9,9	0,05
		WC (гексагональная)	63				
		W ₂ C (гексагональная)	10				
4	19%Ni_1%Co/WC_IWI	Ni (кубическая)	13	2,6	11,6	14,4	0,08
		Co (кубическая)	следы				
		WO ₂ (моноклинная)	86				
5	19%Ni_1%Co/WC_DP	Ni (кубическая)	26	1,6	32,4	11,3	0,04
		WC (гексагональная)	60				
		W ₂ C (гексагональная)	14				
6	15%Ni_5%Co/WC_IWI	Ni (кубическая)	16	1,8	10,8	14,7	0,09
		Co (кубическая)	13				
		WC (гексагональная)	1				
		WO ₂ (моноклинная)	70				
7	15%Ni_5%Co/WC_DP	Ni (кубическая)	22	2,3	37,8	12,2	0,05
		Co (кубическая)	6				
		WC (гексагональная)	61				
		W ₂ C (гексагональная)	11				
8	10%Ni_10%Co/WC_IWI	CoWO ₄ (моноклинная)	42	1,5	13,6	19,7	0,07
		NiWO ₄ (моноклинная)	41				
		WC (гексагональная)	следы				
		WO ₃ (орторомбическая)	17				
9	10%Ni_10%Co/WC_DP	Ni (кубическая)	16	1,7	55,7	4,4	0,06
		Co (кубическая)	11				
		WC (гексагональная)	62				
		W ₂ C (гексагональная)	11				
10	5%Ni_15%Co/WC_IWI	CoWO ₄ (моноклинная)	58	1,5	12,9	19,7	0,06
		NiWO ₄ (моноклинная)	22				
		WO ₃ (орторомбическая)	20				
11	5%Ni_15%Co/WC_DP	Ni (кубическая)	следы	1,5	54,4	6,4	0,09
		Co (кубическая)	следы				
		WC (гексагональная)	83				
		W ₂ C (гексагональная)	17				
12	1%Ni_19%Co/WC_IWI	CoWO ₄ (моноклинная)	46	1,7	14,5	18,9	0,07
		NiWO ₄ (моноклинная)	следы				
		WC (гексагональная)	8				
		WO ₃ (орторомбическая)	46				

Окончание таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6	7	8
13	1%Ni_19%Co/ WC_DP	Co (кубическая)	11	2,7	40,5	11,0	0,11
		Ni (кубическая)	следы				
		WC (гексагональная)	72				
		W ₂ C (гексагональная)	17				
14	20%Co/WC_I WI	CoWO ₄ (моноклинная)	30	1,6	13,6	16,4	0,06
		WC (гексагональная)	4				
		WO ₃ (орторомбическая)	66				
15	20%Co/WC_D P	Co (кубическая)	10	2,8	37,2	13,1	0,12
		WC (гексагональная)	73				
		W ₂ C (гексагональная)	17				
16	WC_SP	WC (гексагональная)	82	2,2	-	-	-
		W ₂ C (гексагональная)	12				
		C (гексагональная)	6				
17	20%Ni/WC_I WI_SP	Ni (кубическая)	15	3,9	-	-	-
		WC (гексагональная)	48				
		WO ₂ (моноклинная)	19				
		C (ромбоэдрический)	18				
18	20%Ni/WC_D P_SP	Ni (кубическая)	32	3,5	-	-	-
		WC (гексагональная)	58				
		W ₂ C (гексагональная)	3				
		C (гексагональная)	7				
19	10%Ni_10%C o/WC_IWI_SP	CoWO ₄ (моноклинная)	12	3,3	-	-	-
		NiO (кубическая)	16				
		WC (гексагональная)	2				
		WO ₂ (моноклинная)	52				
		C (ромбоэдрическая)	18				
20	10%Ni_10%C o/WC_DP_SP	CoWO ₄ (моноклинная)	6	2,3	-	-	-
		NiO (кубическая)	31				
		WC (гексагональная)	41				
		W ₂ C (гексагональная)	7				
		WO ₂ (моноклинная)	5				
		C (ромбоэдрическая)	10				
21	20%Co/WC_I WI_SP	CoWO ₄ (моноклинная)	93	2,8	-	-	-
		C (гексагональная)	7				
22	20%Co/WC_D P_SP	CoWO ₄ (моноклинная)	50	1,6	-	-	-
		WC (гексагональная)	33				
		W ₂ C (гексагональная)	3				
		C (ромбоэдрический)	14				

ПЭМ-изображения, распределение частиц по размерам, картирование, картины дифракции электронов (SAED) изучаемых материалов приведены на рисунке 4.5.



(2) – 20%Ni/WC_IWI; (3) – 20%Ni/WC_DP; (8) – 10%Ni_10%Co/WC_IWI; (9) – 10%Ni_10%Co/WC_DP; (14) – 20%Co/WC_IWI; (15) – 20%Co/WC_DP
 Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображения, гистограммы распределения частиц, картины электронной дифракции на выбранных участках (SAED) и элементное картирование (EDX-maps)

Из показанных на рисунке 4.5 данных следует, что у приготовленных методом пропитки по влагоёмкости образцов, размеры частиц и диапазон распределения (22,8–33,3 нм и 0–160 нм соответственно) (рисунок 4.5, образцы 2, 8 и 14) больше, чем у образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH (рисунок 4.5, образцы 3, 9 и 15), у которых размеры частиц (14,9–20,3 нм) и диапазон распределения (0–45 нм). Элементное картирование и электронограммы (по мере увеличения размера зёрен поликристаллического материала дифракционные кольца из сплошных становятся точечными) позволили обнаружить более равномерное распределение частиц и их меньший размер у приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH материалов. Эти результаты объясняют разницу в удельной площади поверхности между материалами, приготовленными с помощью метода пропитки по влагоёмкости и метода контролируемого осаждения с NaOH (таблица 4.1), поскольку меньший размер частиц и более равномерное распределение приводят к большой удельной поверхности. Данные картины дифракции электронов (SAED) (рисунок 4.5, таблица 4.2) и PCA (таблица 4.2, образцы 2, 3, 8, 9, 14 и 15) полностью совпадают.

Таблица 4.2 – Расстояние между решётками исследуемых материалов по картине дифракции электронов (SAED) и его соответствующие значения фаз в зависимости от эталонных значений

Кольцо	d , Å	$d_{\text{ист}}$, Å	Фаза
1	2	3	4
2			
1	1,9390	2,0500	W ₂ C ICDD №00-035-0776
2	1,2170	1,5199	WO ₂ (83-134) ICDD №00-086-0134
3	1,0275	1,2350	WC ICDD №00-025-1047
4	1,5350	1,0907	WO ₂ (83-134) ICDD №00-086-0134
3			
1	2,4710	2,5160	WC ICDD №00-025-1047

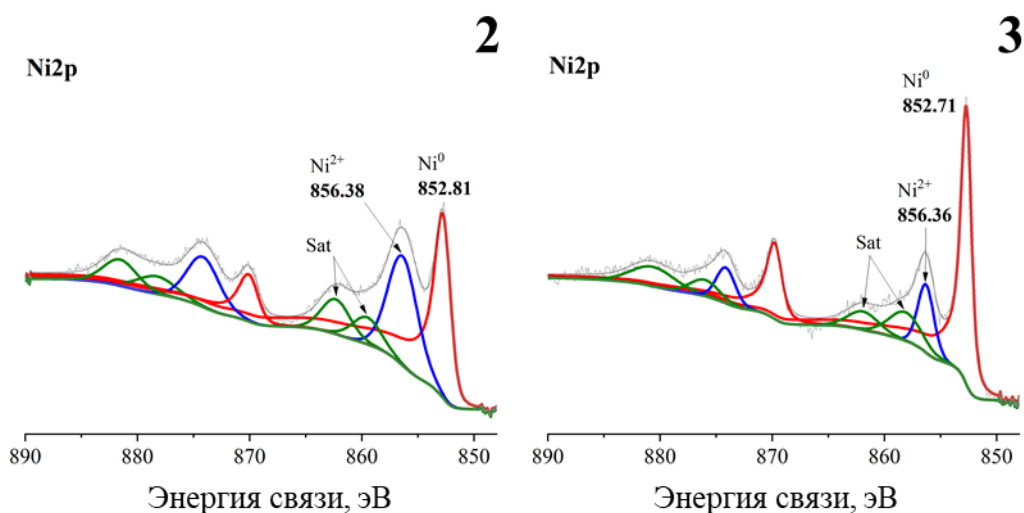
Окончание таблицы 4.2

1	2	3	4
2	2,1395	2,1140	W ₂ C ICDD №00-035-0776
3	1,5178	1,5160	W ₂ C ICDD №00-035-0776
4	1,3011	1,3040	W ₂ C ICDD №00-035-0776
5	1,2415	1,2460	Ni ICDD №00-065-0380
8			
1	1,5433	1,5416	WO ₃ ICDD №00-043-1035
2	1,2107	1,2100	WO ₃ ICDD №00-043-1035
9			
1	2,0938	2,0500	W ₂ C ICDD №00-035-0776
2	1,8479	1,8820	WC ICDD №00-025-1047
3	1,2840	1,2800	W ₂ C ICDD №00-035-0776
4	1,1039	1,1060	W ₂ C ICDD №00-035-0776
14			
1	1,8913	1,8943	CoWO ₄ ICDD №01-072-0479
2	1,4603	1,4530	WC ICDD №00-025-1047
3	1,1680	1,1680	CoWO ₄ ICDD №01-072-0479
15			
1	2,1542	2,1503	WC ICDD №00-025-1047
2	1,9775	1,9745	Co ICDD №00-089-7093
3	1,7620	1,7670	W ₂ C ICDD №00-035-0776
4	1,4386	1,4450	W ₂ C ICDD №00-035-0776
5	1,2839	1,2800	W ₂ C ICDD №00-035-0776

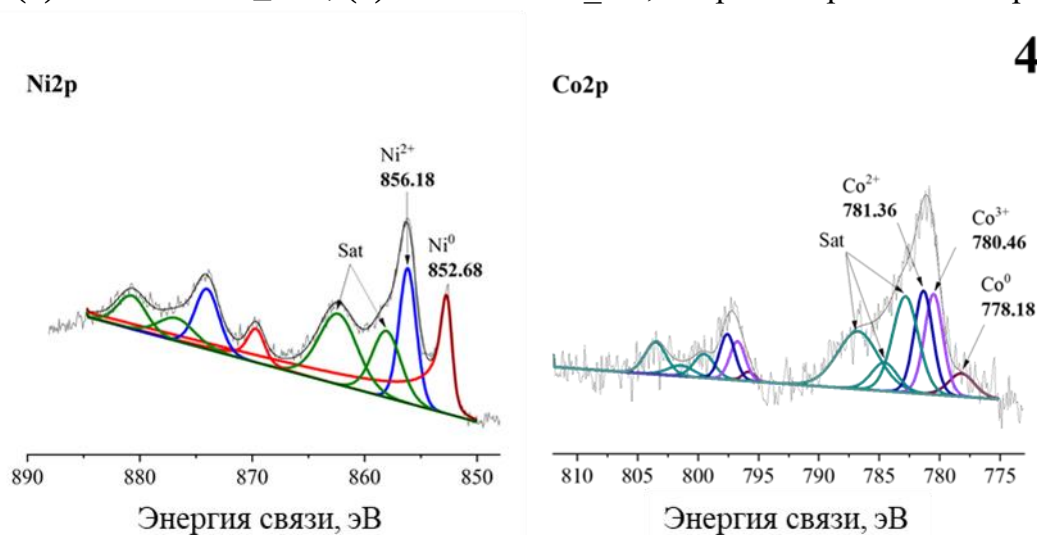
На основе анализа картин дифракции электронов (SAED) (таблица 4.2) наблюдаем следующие фазы: для образца 2 – WO₂ (024) и (310), α-WC (201); для образца 3 – Ni (220), β-W₂C (201), (203), (300) и (102), α-WC (100), (101) и (111); для образца 8 – α-WC (111), WO₃ (143), (150), (2–42), (5–32), (–422) и (–504), NiWO₄ (014), CoWO₄ (–223), (242) и (410); для образца 9 – β-W₂C (102), (201), (302), (303) и (401), α-WC (101) и (111); для образца 14 – CoWO₄ (030), (032), (133) и (241), α-WC (110); для образца 15 – Co (111), β-W₂C (002), (102), (110),

(112), (201) и (301), α -WC (100), (111) и (201).

Хорошо известно, что электронное состояние активного металла играет важную роль в углекислотной конверсии метана; в частности, на металлических центрах происходит диссоциация молекул CH_4 , и, соответственно, соотношение металлического и ионного состояний металла отражается на каталитическом поведении материалов. 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 (таблица 4.3, рисунок 4.6).



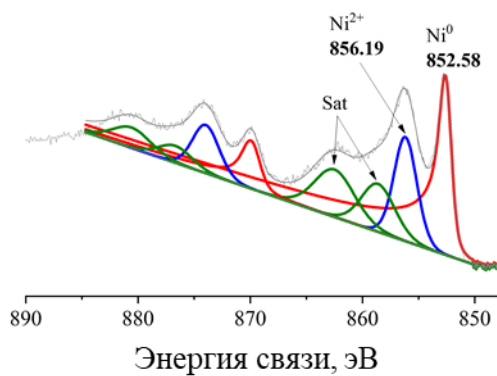
(2) – 20%Ni/WC_IWI; (3) – 20%Ni/WC_DP; Ni2p и Co2p РФЭС спектры



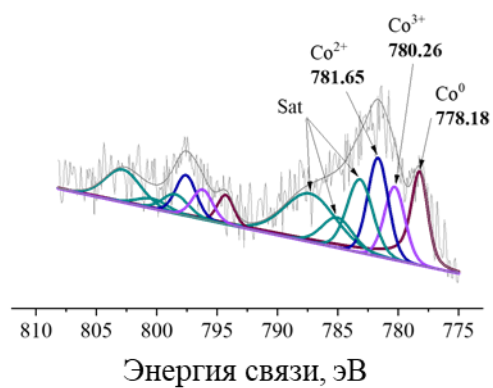
(4) – 19%Ni_1%Co/WCIWI

5

Ni2p



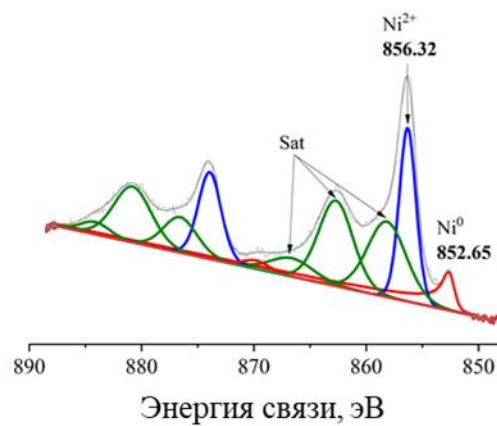
Co2p



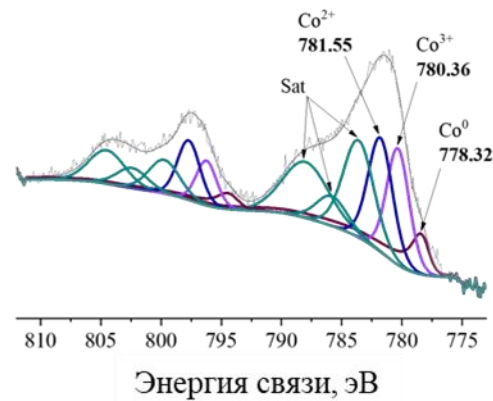
(5) – 19%Ni_1%Co/WC_DP

6

Ni2p



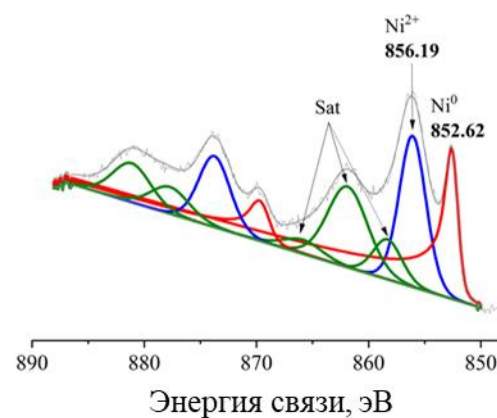
Co2p



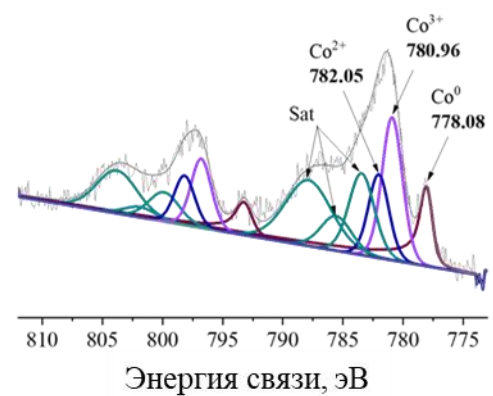
(6) – 15%Ni_5%Co/WC_IWI

7

Ni2p

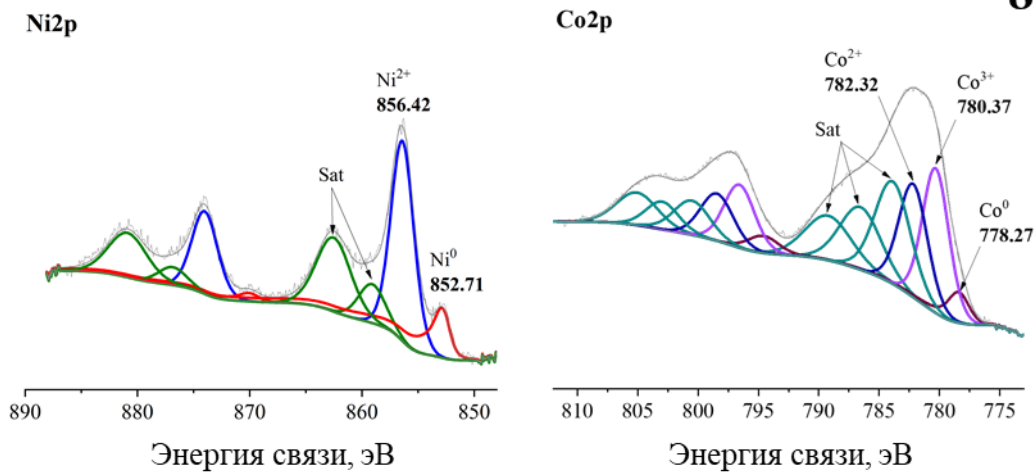


Co2p



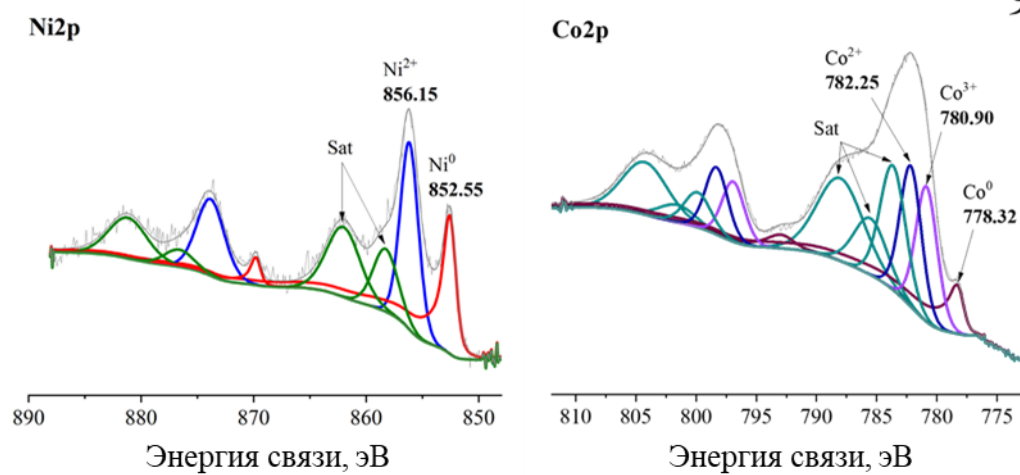
(7) – 15%Ni_5%Co/WC_DP

8



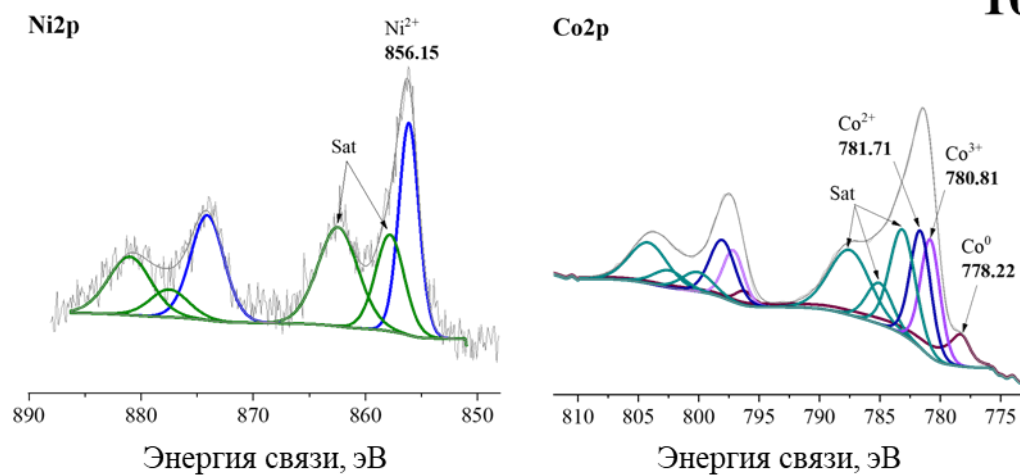
(8) – 10%Ni_10%Co/WC_IWI

9



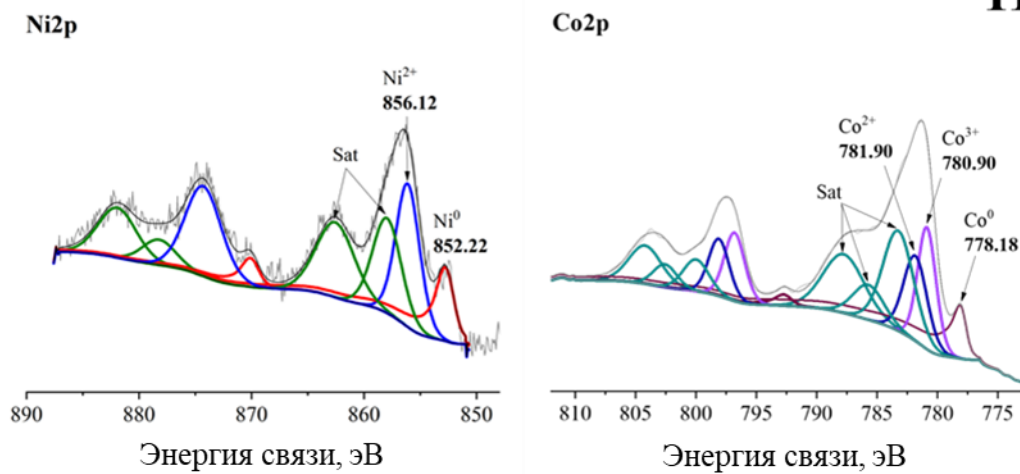
(9) – 10%Ni_10%Co/WC_DP

10



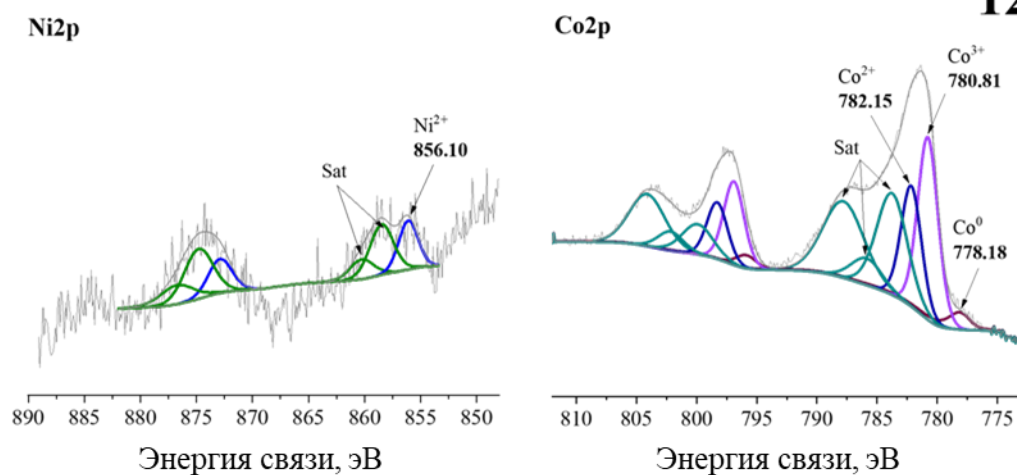
(10) – 5%Ni_15%Co/WC_IWI

11



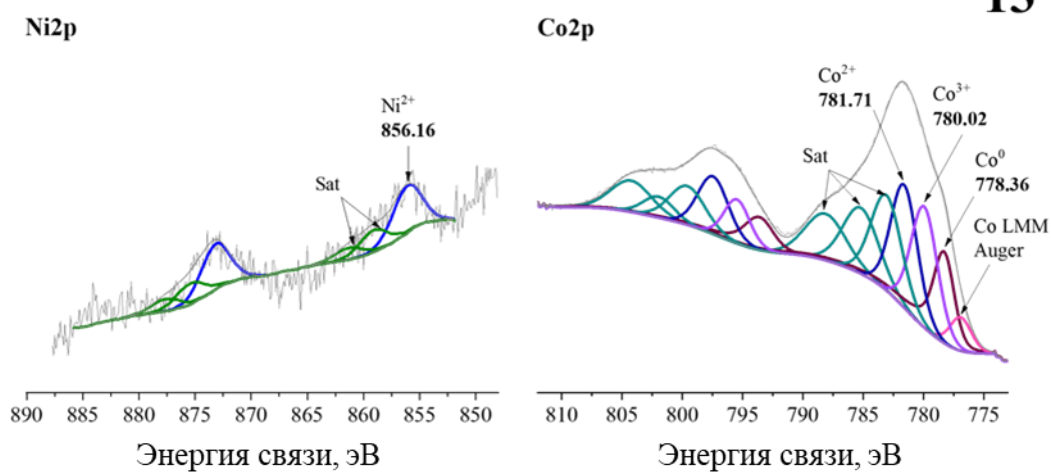
(11) – 5%Ni_15%Co/WC_DP

12

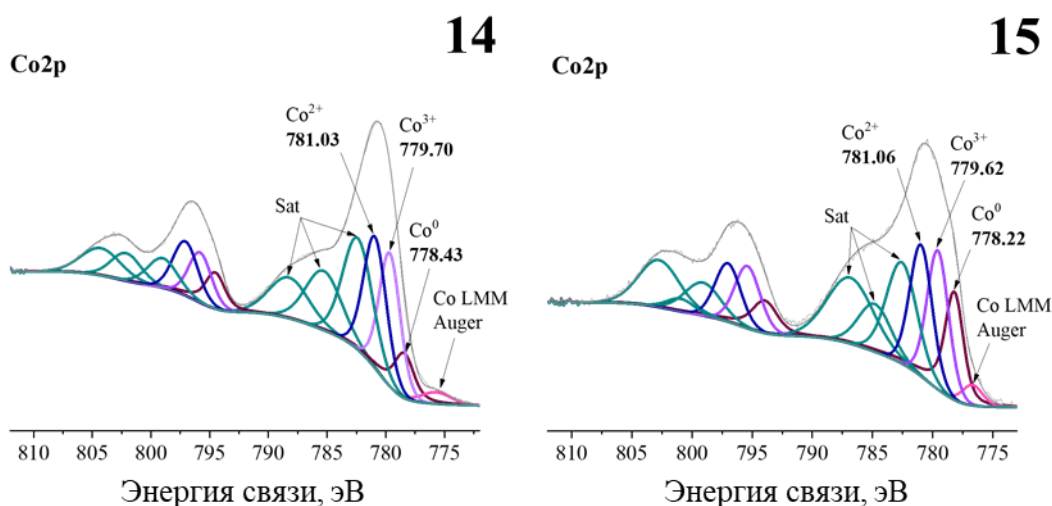


(12) – 1%Ni_19%Co/WC_IWI

13



(13) – 1%Ni_19%Co/WC_DP.Co2p РФЭ спектры



(14) – 20%Co/WC_IWI; (15) – 20%Co/WC_DP

Рисунок 4.6 – Ni_{2p} РФЭ спектры

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. 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) для образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH (таблица 4.3, рисунок 4.6, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 15), кроме 1%Ni_19%Co/WC_DP (таблица 4.3, рисунок 4.6, образец 13), в котором весь никель находится в окисленном состоянии. Для образцов, подготовленных методом пропитки по влагеёмкости (таблица 4.3, рисунок 4.6, образцы 2, 4, 6, 8, 14), 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 (рисунок 4.5, образцы 10 и 12). 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 % (таблица 4.3, рисунок 4.6, образцы 9, 11, 13, 15); для образцов с содержанием кобальта 5 и 1 масс. % количество окисленных состояний снижается до 62 и 56 % соответственно (таблица 4.3, рисунок 4.6,

образцы 7 и 5 соответственно).

Таблица 4.3 – Относительное содержание различных электронных состояний Ni и Co на поверхности исследованных образцов, рассчитанное методом РФЭС

Образец	Относительное содержание, атм. %			
	Ni ⁰	Ni ²⁺	Co ⁰	(Co ²⁺ + Co ³⁺)
2	86	14	-	-
3	80	20	-	-
4	66	34	14	86
5	79	21	44	56
6	52	48	11	89
7	65	35	38	62
8	42	58	12	88
9	59	41	19	81
10	0	100	13	87
11	51	49	19	81
12	0	100	14	86
13	0	100	38	62
14	-	-	20	80
15	-	-	44	56

Для образцов, приготовленных методом пропитки по влагоёмкости с содержанием Co в диапазоне 1–20 масс. %, количество Co в окисленном и металлическом состояниях изменяется незначительно от 80 до 86 % и от 20 до 14 % соответственно (таблица 4.5, рисунок 4.6, образцы 4, 6, 8, 10, 12, 14).

4.3 Определение взаимосвязи реакционной способности катализаторов с их строением и условиями переработки углекислого газа (CO₂)

Далее проведено изучение монометаллических Ni и Co, а конкретно – их каталитическое поведение. Они были приготовлены методами контролируемого осаждения с NaOH и пропиткой по влагоёмкости, с дальнейшим нанесением на карбид вольфрама. Помимо этого, при 600–800 °С и средней объёмной скорости 3600–12000 мл/ч/г_{кат} исследованы их биметаллические смеси в реакциях углекислотной конверсии метана (таблица 4.4). В итоге определены общие закономерности, полученные по результатам исследования: конверсия CH₄ и CO₂

возрастает при нагреве, за исключением материалов 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI, 20%Co/WC_IWI и снижается при росте средней скорости подачи сырья для образцов. Кроме того, конверсия CH_4 и CO_2 выше в случае образцов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH. Проведённые исследования показывают, что конверсия CO_2 для большинства анализируемых материалов превышает конверсию CH_4 . Так как соотношение $\text{H}_2/\text{CO} < 1$, это может быть результатом следующих реакций [224]:

1) Обратная реакция Будуара, в данном случае CO_2 из сырья может газифицировать углерод, присутствующий на поверхности катализатора:



2) Активация CO_2 на WC (W_2C) приводит к окислению карбидов активированным кислородом (O^*):



3) При обратной водогазовой конверсии в этом случае часть полученного H_2 расходуется на реакцию с CO_2 :



Отдельно следует отметить, что одной из причин снижения конверсии CH_4 и CO_2 при повышении температуры для 5%Ni_15%Co/WC_IWI, 1%Ni_19%Co/WC_IWI и 20%Co/WC_IWI катализаторами, может быть образование вольфраматов никеля и/или кобальта под действием реакционной среды и нагрева до 500–850 °C, не имеющие активность при углекислотной конверсии метана ниже 850 °C [227], а также объёмное окисление из карбида вольфрама [216]. По данным РФА (таблица 4.1, образцы 10, 12, 14) фазы NiWO_4 и/или CoWO_4 , включая WO_3 , выявлялись у рассматриваемых образцов заранее, до

процесса углекислотной конверсии метана. При этом результаты РФЭС выявили наличие обоих состояний кобальта – окисленного и металлического – на поверхности рассмотренных образцов (таблица 4.3, рисунок 4.4, образцы 10, 12, 14). По всей видимости, снижение активности вышеуказанных катализаторов при нагреве связано с металлическим состоянием, которое нестабильно и подвергается окислению при углекислотной конверсии метана.

Таблица 4.4 – Каталитическое поведение исследуемых материалов в процессах углекислотной конверсии метана

Образец		Температура, °C								
		600			700			800		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
20%Ni/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	34	36	28	52	46	40	64	66	52
	Конв, CH ₄ , %	38	32	24	52	42	32	64	60	44
	H ₂ /CO соот,	0,44	0,43	0,39	0,47	0,43	0,42	0,54	0,55	0,39
20%Ni/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	50	50	40	74	72	58	94	92	88
	Конв, CH ₄ , %	54	50	40	86	76	54	96	88	80
	H ₂ /CO соот,	0,59	0,63	0,56	0,97	0,82	0,66	1,00	0,87	0,79
19%Ni_1%Co/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	38	32	24	58	48	38	66	64	54
	Конв, CH ₄ , %	28	26	22	44	36	30	56	54	44
	H ₂ /CO соот,	0,45	0,42	0,46	0,48	0,43	0,41	0,56	0,50	0,41
19%Ni_1%Co/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	30	26	22	72	76	50	92	88	86
	Конв, CH ₄ , %	26	24	20	76	74	46	94	86	76
	H ₂ /CO соот,	0,35	0,33	0,33	0,79	0,80	0,47	1,00	0,83	0,75
15%Ni_5%Co/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	34	30	18	50	38	34	60	62	48
	Конв, CH ₄ , %	28	24	20	44	36	30	54	54	42
	H ₂ /CO соот,	0,41	0,39	0,36	0,45	0,43	0,39	0,53	0,49	0,39
15%Ni_5%Co/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	32	28	24	62	60	36	88	82	68
	Конв, CH ₄ , %	30	24	20	58	54	32	92	82	62
	H ₂ /CO соот,	0,43	0,39	0,43	0,61	0,59	0,42	0,83	0,80	0,63
10%Ni_10%Co/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	30	24	18	36	34	26	56	52	44
	Конв, CH ₄ , %	26	20	18	32	28	24	52	42	36
	H ₂ /CO соот,	0,40	0,36	0,44	0,39	0,38	0,35	0,47	0,41	0,39
10%Ni_10%Co/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	32	28	22	40	34	24	46	44	26
	Конв, CH ₄ , %	26	22	20	30	24	20	36	34	20
	H ₂ /CO соот,	0,39	0,40	0,36	0,38	0,37	0,38	0,41	0,42	0,36
5%Ni_15%Co/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	32	28	20	28	20	14	40	32	28
	Конв, CH ₄ , %	26	18	18	24	18	14	34	28	24
	H ₂ /CO соот,	0,40	0,33	0,36	0,33	0,40	0,33	0,40	0,36	0,38
5%Ni_15%Co/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	30	28	22	40	32	24	48	46	24
	Конв, CH ₄ , %	26	22	20	30	24	20	36	34	20
	H ₂ /CO соот,	0,39	0,40	0,36	0,39	0,37	0,38	0,43	0,42	0,36
1%Ni_19%Co/WC_IWI	Конв, CO ₂ , %	32	22	14	18	2	2	16	12	10
	Конв, CH ₄ , %	26	18	14	16	2	2	14	12	10
	H ₂ /CO соот,	0,33	0,36	0,29	0,20	1,00	1,00	0,39	0,33	0,5
1%Ni_19%Co/WC_DP	Конв, CO ₂ , %	28	32	24	50	46	40	56	54	48
	Конв, CH ₄ , %	30	26	20	40	36	32	44	40	38
	H ₂ /CO соот,	0,44	0,37	0,33	0,40	0,39	0,40	0,39	0,39	0,37

Окончание таблицы 4.4

1		2	3	4	5	6	7	8	9	10
20%Co/WC_IWI	КоНВ, CO ₂ , %	32	22	14	20	2	2	14	10	2
	КоНВ, CH ₄ , %	28	16	12	14	2	2	12	10	2
	H ₂ /CO соот,	0,37	0,31	0,29	0,20	1,00	1,00	0,40	0,33	1,00
20%Co/WC_DP	КоНВ, CO ₂ , %	34	34	24	52	46	38	56	54	46
	КоНВ, CH ₄ , %	28	22	22	38	34	28	42	36	32
	H ₂ /CO соот,	0,42	0,37	0,29	0,40	0,36	0,33	0,39	0,39	0,35

На рисунке 4.7 представлены зависимости конверсии CH₄ и CO₂, а также соотношения H₂/CO при 800 °С и объёмной скорости 3600–12000 мл/ч/Г_{кат} от состава катализатора и способа его приготовления. У приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH материалов, снижается конверсия CH₄ и CO₂ с ростом содержания кобальта от 1 до 10 масс. %, в диапазоне же от 10 до 15 масс. % Co изменение конверсии незначительно; небольшое увеличение обнаруживается затем для 1%Ni_19%Co/WC_DP, а для 20%Co/WC видно небольшое снижение (рисунок 4.7, а, в). Изменение средней скорости подачи сырья с 3600 до 12000 мл/ч/Г_{кат} снижает конверсию как CH₄, так и CO₂. При увеличении содержания Co до 10 масс. % наблюдается снижение соотношения H₂/CO и конверсии CO₂, как и в случае CH₄. При дальнейшем увеличении Co с 10 до 20 масс. % соотношение H₂/CO значимо не меняется (рисунок 4.7, д).

Уменьшение соотношения H₂/CO связано с ростом средней скорости подачи сырья. Для материалов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости, CH₄ и CO₂, конверсия снижается с увеличением содержания кобальта от 1 до 20 масс. % (рисунок 4.7, б, з); рост средней скорости подачи сырья аналогично приводит к уменьшению конверсии CH₄ и CO₂.

Соотношение H₂/CO уменьшается от 0,56 до 0,40 для объёмной скорости 3600 мл/ч/Г_{кат} и от 0,55 до 0,33 для объёмной скорости 6000 мл/ч/Г_{кат} с увеличением содержания кобальта в катализаторах (рисунок 4.7, е). При объёмной скорости 12000 мл/ч/Г_{кат} соотношение H₂/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 H₂/CO составляет 0,50 и 1,00 соответственно.

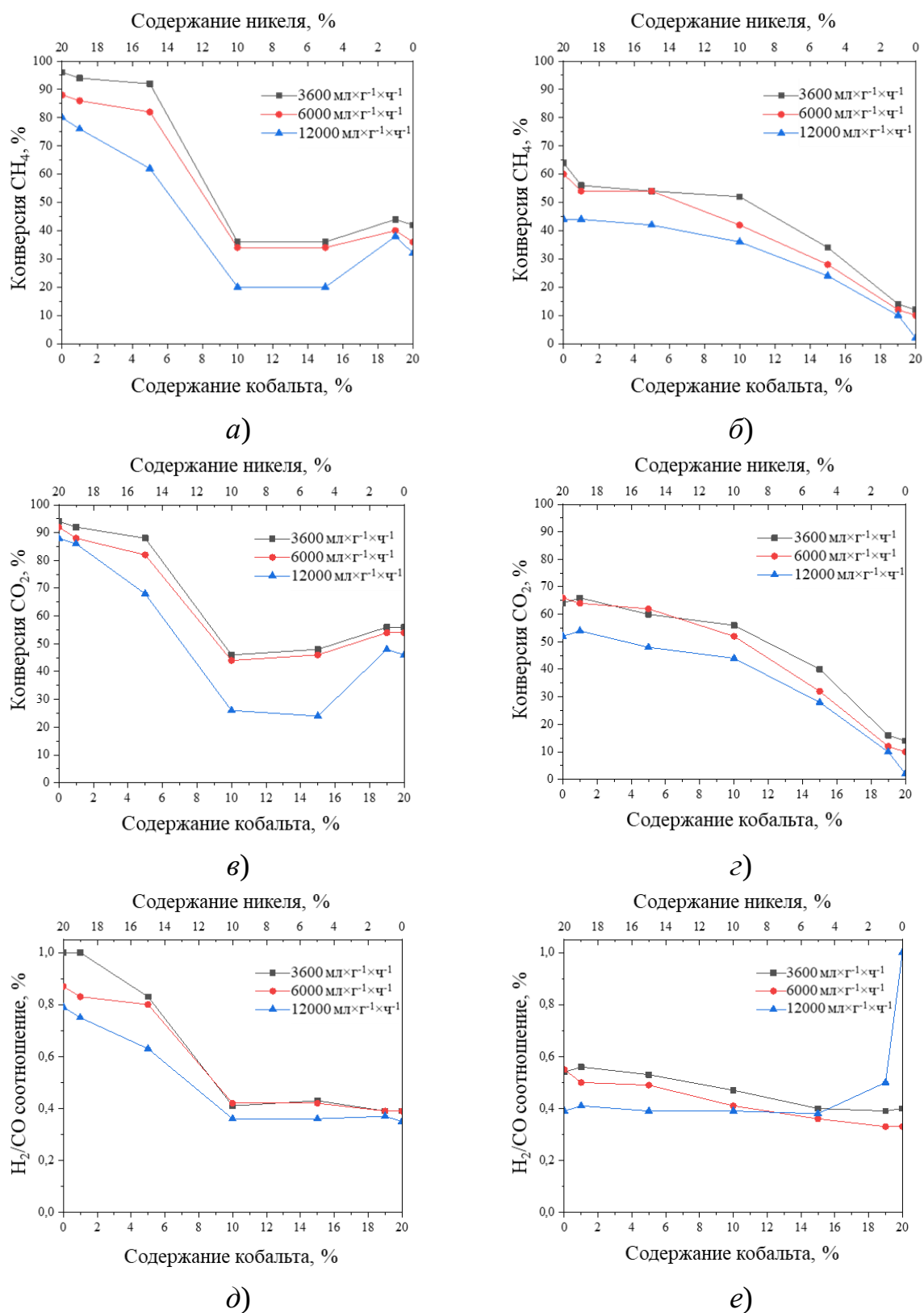


Рисунок 4.7 – Показатели УКМ при различных составах катализатора и средней скорости подачи сырья (WHSV) для образцов, приготовленных методами контролируемого осаждения с NaOH (а, в, д) и пропитки по влагоемкости (б, г, е) ($T = 800^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм.}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$)

После сравнения каталитических и физико-химических свойств, можно сделать вывод, что сочетание структурно-текстурных и электронных свойств материалов, полученных методом контролируемого осаждения с NaOH, обуславливает их высокую каталитическую эффективность (таблица 4.1, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15, таблица 4.2, образцы 3, 9 и 15, таблица 4.3, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15, рисунок 4.5 и рисунок 4.6, образцы 3, 9 и 15, рисунок 4.3, образцы 3, 5, 7, 9, 11, 13 и 15, рисунок 4.4, образцы 5, 7, 11 и 13). Изменения состава катализаторов, приготовленных методом контролируемого осаждения с NaOH, а именно: увеличение содержания кобальта при уменьшении количества никеля приводит к снижению каталитической эффективности (уменьшение содержания конверсии CH_4 и CO_2 и соотношения H_2/CO , рисунок 4.7). Текстурно-структурные характеристики остаются в значительной степени постоянными, однако наблюдаются явные преобразования в видоизменении электронных свойств данных материалов. При этом увеличивается количество окисленных состояний Ni и/или Co, при уменьшении их металлического состояния. Это говорит о том, что до углекислотной конверсии метана такое различие проявляется исключительно лишь в поверхностном слое катализаторов, тогда как в результате протекания реакции трансформации становятся заметны и в фазовом составе (таблица 4.1: образцы 18, 20, 22; рисунок 4.4: образцы 18, 20, 22). Таким образом, возникает гипотеза о том, что причиной дезактивации катализаторов в процессе углекислотной конверсии метана является переход никеля и/или кобальта из состояния металла в окисленное и преобразование карбида вольфрама в оксид. Среди рассмотренных катализаторов следует выделить 20%Ni/WC_DP, являющийся наиболее стабильным и активным участником в процессе УКМ.

На рисунке 4.8 приведены результаты анализа стабильности катализатора 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 (рисунок 4.8, а), а также соотношение H_2/CO (рисунок 4.8, б) после 1 ч и 80 ч наработки составляет 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 можно оценить следующим образом [228]:

$$D = \frac{X_{\text{CH}_4, 2 \text{ ч}} - X_{\text{CH}_4, 80 \text{ ч}}}{X_{\text{CH}_4, 80 \text{ ч}}} \times 100 \%;$$
 (6)

$$D = \frac{X_{\text{CO}_2, 1 \text{ ч}} - X_{\text{CO}_2, 80 \text{ ч}}}{X_{\text{CO}_2, 80 \text{ ч}}} \times 100 \%.$$
 (7)

Здесь X представляет собой конверсию CH_4 или CO_2 после 1 и 80 ч обработки. В результате степень дезактивации катализатора составляет 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 [224], по циклу окисления/(повторное) обогащение углеродом, первая стадия из которых описывается уравнениями (2) и (3), (4), за которыми следует стадия (повторного) науглероживания оксида вольфрама пироуглеродом (C^*):

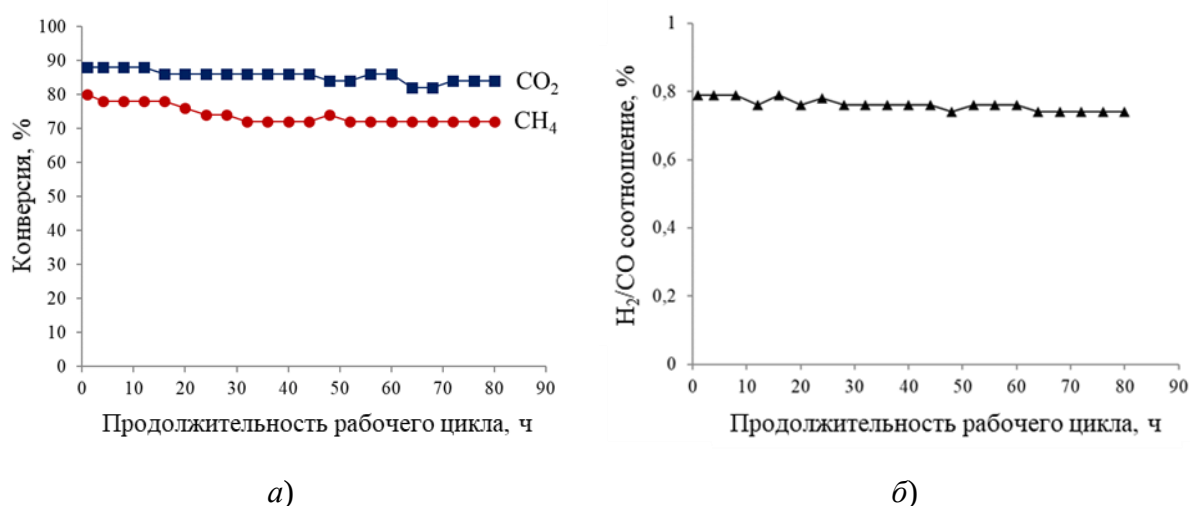


Рисунок 4.8 – а) Конверсия CH_4 и CO_2 ; б) H_2/CO соотношение как функция продолжительности рабочего цикла на катализаторе 20%Ni/WC_DP в углекислотной конверсии метана ($T = 800^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ атм.}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ и среднечасовая скорость подачи сырья = 12000 мл/ч/г_{кат})

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), (8) и (9). 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 путем сравнения его каталитических характеристик для углекислотной конверсии метана с результатами, полученными другими авторами (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – 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 процессу углекислотной конверсии метана. Кроме того, как показано выше (таблица 4.1, образец 18, рисунок 4.4, образец 18 и рисунок 4.8), 20%Ni/WC_DP стабилен в условиях углекислотной конверсии метана. Более того, его каталитическую

эффективность можно улучшить, изменив состав сырья; другим вариантом может быть изменение его состава и/или текстурных свойств.

4.3 Выводы по главе 4

1) Установлено, что полученный безвакуумным электродуговым методом носитель состоит из гексагональных фаз α -WC и β -W₂C.

2) По результатам исследования установлено, что катализаторы, приготовленные методом контролируемого осаждения с NaOH («deposition precipitation» или dp), оказались наиболее эффективными при углекислотной конверсии метана благодаря сочетанию структурных, текстурных и электронных свойств. Выявлено, что стабильность и каталитические характеристики данных материалов оказались чувствительны к изменениям в их составе. При увеличении содержания кобальта с одновременным уменьшением количества никеля происходит не только изменение их электронных свойств, которое прослеживалось ещё до реакции углекислотной конверсии метана, но и изменение после реакции их объёмной структуры.

3) Определено, что наиболее эффективным и стабильным катализатором среди всех исследованных оказался 20%Ni/WC_DP, показавший лучшую стойкость к окислению и коксованию при реакции. Отсутствие дезактивации катализатора в процессе УКМ в течение 200 ч.

Таким образом, была показана возможность получения карбида вольфрама из углерода, источником которого выступили отходы (а именно, резинотехнические отходы). При этом полученный продукт послужил частью технологии для утилизации метана и углекислого газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. Отсутствие дезактивации катализатора в процессе УКМ в течение 200 ч.

8. Наиболее эффективный цикл окисление-рекарбонизация, обеспечивающий стабильность катализатора в процессе УКМ за счет выравнивания скоростей образования и удаления углерода с поверхности катализатора, реализуется при соотношении CH_4 к CO_2 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.
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. World Coal Association Coal's Role in Electricity Generation Worldwide. – 2020.
14. Иванов, И.К. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов / Б. Н. Виноградов, А. В. Волженский // - М.: Стройиздат. – 1984.
15. Wu, S.Y. Characteristics and catalytic actions of inorganic constituents from entrained-flow coal gasification slag/ S. Huang, Y.Q. Wu, J.S. Gao// *J. Energy Inst.* – 2015. – Vol. 88. – P. 93-103.
16. Xie, T. Behavior of low-calcium fly and bottom ash-based geopolymer concrete cured at ambient temperature/ T. Ozbakkaloglu// *Ceram. Int.* – 2015.- Vol. 41. – P. 945-958.
17. Santa, R.A.A.B. Geopolymers obtained from bottom ash as source of aluminosilicate cured at room temperature/ C. Soares, H.G. Riella// *Construct. Build. Mater.* – 2017. – Vol.157. – P. 459-466.
18. Dong, Y. Barrier effect of coal bottom ash-based geopolymers on soil contaminated by heavy metals RSC/ M. Zhou, Y. Xiang, S. Wan, H. Li, H. Hou// *Adv.* –

2019. – Vol. 9. – P. 28695-28703.

19. Aydin, E. Novel coal bottom ash waste composites for sustainable construction// *Construct. Build. Mater.* – 2016. – Vol. 124. – P. 582-588.

20. Luna, Y. Recycling by-products from coal-fired power stations into different construction materials/ C.G. Arenas, A. Cornejo, C. Leiva, L.F. Vilches, C. Fernández-Pereira// *Int. J. Energy Environ. Eng.* – 2014. – Vol. 5. – P. 387-397.

21. Zhang, B. Use of furnace bottom ash for producing lightweight aggregate concrete with thermal insulation properties/ C.S. Poon// *J. Clean. Prod.* – 2015. – Vol. 99. – P. 94-100.

22. Aggarwal, Y. Microstructure and properties of concrete using bottom ash and waste foundry sand as partial replacement of fine aggregates/ R. Siddique// *Construct. Build. Mater.* – 2014. – Vol. 54. – P. 210-223.

23. Antoni, K. The use of bottom ash for replacing fine aggregate in concrete paving blocks/ J.-W. Park, H. Ay Lie, H. Hardjasaputra, P. Thayaalan // *MATEC Web of Conferences*, EDP Sciences. – 2017. – Vol. 01005.

24. Haq, E.U. Synthesis and characteristics of fly ash and bottom ash based geopolymers—A comparative study/ S. Kunjalukkal Padmanabhan, A. Licciulli// *Ceram. Int.* – 2014. – Vol. 40. – P.2965-2971.

25. Hamzah, A.F. Strength behaviour of coal bottom ash self-compacting concrete exposed to cyclic wetting-drying in seawater/ N. Fadzil, M.H. Wan Ibrahim, N. Jamaluddin, R.P. Jaya, M.F. Arshad, N.E.Z. Abidin, N.H. Dahalan // *J. Eng. Appl. Sci.* – 2017. – Vol. 12. – P. 6922-6927.

26. Kim, H.K. Improved chloride resistance of high-strength concrete amended with coal bottom ash for internal curing// *Construct. Build. Mater.* – 2014.– Vol. 71. – P. 334-343.

27. Menéndez, E. New methodology for assessing the environmental burden of cement mortars with partial replacement of coal bottom ash and fly ash/ A.M. Álvaro, M.T. Hernández, J.L. Parra// *J. Environ. Manag.* – 2014. – Vol.133. – P. 275-283. 1

28. Oruji, S. Strength activity and microstructure of blended ultra-fine coal bottom ash-cement mortar/ N.A. Brake, L. Nalluri, R.K. Guduru// *Construct. Build.*

Mater. – 2017. – Vol. 153. – P. 317-326.

29. Карманова, А.М. Исследование золошлаковых отходов томской грэс-2 как материала для утилизации /Николаева В. И//– 2015.

30. Pak, A. Ya. Obtaining Silicon-Carbide-Based Ceramics from Ash and Slag Wastes / V. E. Gubin, G. Ya. Mamontov // Technical Physics Letter. – 2020. – Vol. 46. – P. 695–698.

31. Halstead, W. «The use of fly ash in concrete» // National Collaborative Highway Research Project. –1986. – Vol. 127

32. Temimi, M. Valorization of fly ash in the cold stabilization of clay materials /, J.P. Camps, M. Laquerbe // Resources, Conservation & Recycling. – 1995. – Vol. 15. – P. 219-234.

33. Ilic, M. Mineralogy and microstructure of sintered lignite coal fly ash/ C. Cheeseman, C. Sollars, J. Knight // Fuel. – 2003. – Vol. 82. – P. 331-336.

34. Cho, H. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash/ D. Oh, K. Kim // Journal of Hazardous Materials. – 2005. – Vol. 127. – P. 187-195.

35. Ram, L.C. An appraisal of the potential use of fly ash for reclaiming coal mine spoil / R.E. Masto // Journal of Environmental Management. – 2010. – Vol. 91. – P. 603-617.

36. Ram, L.C. Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments/ R.E. Masto // Earth-Science Reviews. – 2014. – Vol. 128. – P. 52-74.

37. Kolay, P.K. Recovery of hollow spherical particles with two different densities from coal fly ash and their characterization/ S. Bhusal // Fuel. – 2014. – Vol.117. – P. 118-124.

38. Yao, Z.T. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China/ M.S. Xia, P.K. Sarker, T. Chen // Fuel. – 2014. – Vol. 120. – P. 74-85.

39. Zheng, Y.J. Review of technologies for mercury removal from flue gas from cement production processes/ A.D. Jensen, J. Windelin, F. Jensen // Progress in Energy and Combustion Science. – 2012. – Vol. 38. – P. 599-629.

40. Wee, J.H. A review on carbon dioxide capture and storage technology using coal fly ash // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 106. – P. 143 – 151.
41. Ram, L.C. Management of mine spoil for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments/ N.K. Srivastava, R.C. Tripathi, S.K. Jha, A.K. Sinha, G. Singh, V. Manoharan // *Journal of Environmental Management*. – 2006. – Vol. 79. – P. 173-187.
42. Lee, H. Fly ash effect on improving soil properties and rice productivity in Korean paddy soils/ H.S. Ha, C.H. Lee, Y.B. Lee, P.J. Kim // *Bioresource Technology*. – 2006. – Vol. 97. – P. 1490-1497.
43. Matsi, T. Fly ash application on two acid soils and its effect on soil salinity, pH, B, P and on ryegrass growth and composition/ V.Z. Keramidas // *Environmental Pollution*. – 1999. – Vol. 104. – P. 107-112.
44. González, A. Fly ashes from coal and petroleum coke combustion: current and innovative potential applications/ R. Navia, N. Moreno // *Waste Management & Research*. – 2009. – Vol. 27. – P. 976-987.
45. Sarker, P.K. Strength and hydration heat of concrete using fly ash as a partial replacement Proceedings of 24th Biennial Conference of the Concrete Institute of Australia. / L. McKenzie// – 2009.
46. Nath, P. Effect of fly ash on the durability properties of high strength concrete / P. Sarker // *Procedia Engineering*. – 2011. – Vol. 14. – P. 1149-1156.
47. Maroto-Valer, M. Characterization of differing forms of unburned carbon present in fly ash separated by density gradient centrifugation / D. Taulbee, J. Hower // *Fuel*. – 2011. – Vol. 80. – P. 795-800.
48. Dillmore, R.M. Autoclaved aerated concrete produced with low-NO_x burner/selective catalytic reduction fly ash/ R.D. Neufeld // *Journal of Energy Engineering*. – 2001. – Vol. 127. – P. 37-50.
49. McCarth, M.J. Development of high-volume fly ash cements for use in concrete construction / R.K. Dhir // *Fuel*. – 2005. – Vol. 84. – P. 1423-1432.
50. Joseph, B. Influence of aggregate content on the behavior of fly ash based geopolymer concrete/ G. Mathew // *Iranian Journal of Science and Technology*,

Transactions A: Science. – 2012. – Vol. 19. – P. 1188-1194.

51. Erol, M. Characterization of sintered coal fly ashes / S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu // Fuel. – 2008. – Vol. 87. – P. 1334-1340.

52. Sokolar. The effect of fluidized fly ash on the properties of dry pressed ceramic tiles based on fly ash-clay body / L. Vodova // Ceramics International. – 2011. – Vol. 37. – P. 2879-2885.

53. Erol, M. Comparison of the properties of glass, glass–ceramic and ceramic materials produced from coal fly ash/ S. Küçükbayrak, A. Ersoy-Meriçboyu // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Vol. 153. – P. 418 – 425.

54. Varshneya, A.K. Composition–structure–property relationship principles // Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, San Diego. – 1994. – P. 143-148

55. Wang, T.H. Key Figures on Glass Recycling Worldwide as of 2018.-2020. (accessed February 2nd) <https://www.statista.com/statistics/1055604/key-figures-glass-recycling-globally/> №statisticContainer

56. Li, R.H. Hydrous cerium oxides coated glass fiber for efficient and long-lasting arsenic removal from drinking water/ W.Y. Yang, S. Gao, J.K. Shang, Q. Li // J. Adv. Ceram. – Vol. 10. – P. 247-257

57. Farel, R. Finding best practices for automotive glazing recycling: a network optimization model/ B. Yannou, G. Bertoluci// J. Clean. Prod. – 2013. –Vol. 52. – P. 446-461

58. Chandra Paul, S. A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass/ B. Šavija, A.J. Babafemi// J. Cleaner Prod. – 2018. – Vol. 198. – P. 891-906

59. S. Hagger. Sustainable Industrial Design and Waste Management. – 2007. – P. 173-175

60. Фильки, Т.Г. Возможности использования отсева (мелкой фракции) твердых бытовых отходов в зависимости от его состава и свойств/ Г.В. Ильиных, В.Н. Коротаев // Экология промышленного производства. – 2015. – № 2(90). – С. 9-15

61. Dvořák, K. The improvement of the pozzolanic properties of recycled glass

during the production of blended Portland cements/ D. Dolák, P. Dobrovolný// *Procedia Eng.* – 2017. – Vol. 180. – P. 1229-1236.

62. Penacho, P. Physico-mechanical and performance characterization of mortars incorporating fine glass waste aggregate/ J.d. Brito, M. Rosário Veiga// *Cement Concr. Compos.* – 2014. – Vol. 50. – P. 47-59.

63. Meland, I. Recycling glass cullet as concrete aggregates, applicability and durability/ P.A. Dahl // *Recycling and Reuse of glass Cullet: Proceedings of International Symposium, Dundee UK.* – 2001. – P. 167–177.

64. Limbachiya, M. Performance of granulated foam glass concrete/ M.S. Meddeh, S. Fotiadou// *Constr. Build. Mater.* – 2012. – Vol. 28. – P. 759-768

65. Lu, J. Construction utilization of foamed waste glass/ K. Onitsuka// *J. Environ. Sci.* – 2004. – Vol. 16. – P. 302-307

66. Mohajerani, A. Practical recycling applications of crushed waste glass in construction materials: A review/ J. Vajna, T. H. H. Cheung, H. Kurmus, A. Arulrajah, S. Horpibulsuk // *Construction and Building Materials.* – 2017. – Vol. 156. – P. 443-467.

67. Herzog, H. / B. Eliasson, O. Kaarstad// *Sci Am.* – 2000. – Vol.282. –P. 72-79.

68. Omae, I. *Coord Chem Rev.*// – 2012. – Vol. 256. – P. 1384-1405.

69. Kostowski, W.J. Thermoeconomic assessment of a natural gas expansion system integrated with a co-generation unit/ S. Usón// *Appl. Energy.*–2013. – Vol. 101. – P. 58-66.

70. Salomon, C. Enhanced methane production in a two-phase anaerobic digestion plant, after CO₂ capture and addition to organic wastes/ A. Caputo, M. Bonoli, O. Francioso, M.T. Rodriguez-Estrada, D. Palenzona// *Bioresour. Technol.* – 2011. – Vol. 11. – P. 6443-6448.

71. Jiang, K. Achieving zero/negative-emissions coal-fired power plants using amine-based postcombustion CO₂ capture technology and biomass cocombustion / F. Paul, C. Ashleigh, Z. Rongrong, L. Kangkang // *Environ. Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 54. – P. 2429-2438.

72. Behr, A. // *Chem Eng Technol.* –1987. – Vol.10. – P. 16-27.

73. Navarro, R.M. / M.A. Peña, J.L.G. Fierro // *Chem Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 3952-3991.
74. Wilcox, J. *Carbon capture* Springer// New York. – 2012.
75. Lindsey, A.S. / H. Jeskey. // *Chem Rev.* –1957. – Vol. 57. – P. 583-620.
76. Aresta, M. / A. Dibenedetto // *Catal Today.* – 2004. –Vol. 98. – P. 455-462.
77. Al-Ghouti, M.A. Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: insights into sustainable management and conservation of resources/ M. Khan, M.S. Nasser, K. Al-Saad, O.E. Heng // *Environ. Technol. Innov.* – 2021. – Vol. 21. – P.1-10.
78. Lohri, C.R. Treatment technologies for urban solid biowaste to create value products a review with focus on low- and middle-income settings / S. Diener, I. Zabaleta, A. Mertenat, C. Zurbrugg // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* – 2017. –Vol. 16. – P. 81-130.
79. Gavilanes-Terán, I. Windrow composting as horticultural waste management strategy – a case study in Ecuador/ J. Jara-Samaniego, J.Idrovo-Novillo, M.A. Bustamante, R. Moral, C. Paredes // *Waste Manag.* – 2016. – Vol.48. – P. 127-134.
80. Das, S. Solid waste management: scope and the challenge of sustainability / S.H. Lee, P. Kumar, K.H. Kim, S.S. Lee, S.S. Bhattacharya // *J. Clean. Prod.* – 2019. – Vol. 228. – P. 658-678.
81. Nzihou, A. Dioxin emissions from municipal solid waste incinerators (MSWIs) in France/ N.J. Themelis, M. Kemiha, Y. Benhamou // *Waste Manag.* – 2012. – Vol. 32. – P. 2273-2277.
82. Çağlı, E.E. H₂ rich gas production from agricultural waste mixture over Ni/kaolin and Ni/bentonite catalyst by gasification/ E.E. Çağlı, N. Ayas // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2022.
83. Cao, L. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: a review and future prospects / I.K.M. Yu, X. Xiong, D.C.W. Tsang, S. Zhang, J.H. Clark // *Environ Res: Academic Press.* – 2020. – Article 109547.
84. Patel, V.R. Co-gasification of lignite and waste wood in a pilot-scale (10 kWe) downdraft gasifier/ D. Patel, N.S. Varia, R.N. Patel // *Energy.* – 2017. – Vol. 119. –P.

834-844.

85. Czajczyńska, D. Potential of pyrolysis processes in the waste management sector / L. Anguilano, H. Ghazal, R. Krzyżyńska, A.J. Reynolds, N. Spencer, H. Jouhara // *Therm. Sci. Eng. Prog.* – 2017. – Vol. 3. – P. 171-197.

86. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products/ N. Nkosi, E. Muzenda // *Proc. World Congr. Eng.* – 2014. – P. 2-4.

87. Williams, P.T. Pyrolysis of waste tyres: a review // *Waste Manag.* – 2013. – Vol. 33. – P. 1714-1728

88. Du, C.M. Plasma methods for metals recovery from metal-containing waste / S. Chao, X.J. Gong, W. Ting, X.G. Wei // *Waste Manag.* – 2018. – Vol. 77. – P. 373-384.

89. Munir, M.T. Plasma gasification of municipal solid waste for waste-to-value processing/ I. Mardon, S. Al-Zuhair, A. Shawabkeh, N.U. Saqib // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2019. – Vol. 116. – P.1-10.

90. Mohsenian, S. Hydrogen and carbon black nano-spheres production via thermal plasma pyrolysis of polymers / M.S. Esmaili, J. Fathi, B. Shokri // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2016. – Vol. 41. – P. 16656-16663.

91. IAEA Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste(2006) https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_1527_web.pdf

92. Karimi, H. Plasma pyrolysis feasibility study of spent petrochemical catalyst wastes to hydrogen production / M.R. Khani, M. Gharibi, H. Mahdikia, B. Shokri // *J. Mater. Cycles Waste Manag.* – 2020. – Vol. 22. – P. 2059-2070.

93. Tang, L. Thermal plasma pyrolysis of used tires for carbon black recovery / L. Tang, H. Huang // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol. 40. – P. 3817-3819.

94. Huang, H. Characterization of gaseous and solid product from thermal plasma pyrolysis of waste rubber / H. Huang, L. Tang, C.Z. Wu // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol.37. – P. 4463-4467.

95. Tang, L. Kinetics, catalysis, and reaction engineering pyrolysis of polypropylene in a nitrogen plasma reactor / L. Tang, H. Huang, Z. Zhao, C.Z. Wu, Y. Chen // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – P. 1145-1150.

96. Nema, S.K. Plasma pyrolysis of medical waste / S.K. Nema, K.S.

Ganeshprasad // Curr. Sci. – 2002. – Vol. 83. – P. 271-278

97. Ali, A.M. Analysis of solid residue and flue gas from thermal plasma treatment of petroleum sludge/ M.A. Abu Hassan, R.R.K. Ibrahim, A.A. Jalil, N.H. Mat Nayan, B.I. Abdulkarim, A.H. Sabeen // J. Environ. Chem. Eng. // – 2019. – Vol. 7.

98. Khongkrapan, P. Microwave plasma assisted pyrolysis of refuse derived fuels / P. Thanompongchart, N. Tippayawong, T. Kiatsiriroat // Cent. Eur. J. Eng. – 2014. – Vol. 4. – P. 72-79.

99. Arora, N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review/ N. Arora, N.N. Sharma // Diam. Relat. Mater. – 2014. – Vol. 50. – P. 135-150.

100. Li, N. Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism/ Z. Wang, K. Zhao, Z. Shi, Z. Gu, S. Xu // Carbon N. Y. – 2010. – Vol. 48. – P. 1580-1585.

101. Su, Y. Low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by low-pressure air arc discharge/ H. Wei, T. Li, H. Geng, Y. Zhang // Mater. Res. Bull. – 2014. – Vol. 50. – P. 23-25.

102. Frantsina, E., The influence of composition of asphaltenes of different genesis on the properties of carbon materials manufactured from them by plasma processing / Yu. Petrova, V. Arkachenkova, A. Grin'ko, A. Pak, P. Povalyaev, D. Zelentsov, K. Cherednichenko // Petroleum Science. – 2023. – Vol. 20. – P. 3830-3840.

103. Larionov, K.B. Electric arc gasification of pyrolysis oil with the production of hydrogen-enriched synthesis gas and carbon nanomaterial / P.V. Povalyaev, A.Zh. Kaltaev, K.V. Slysarsky, A.S. Gorshkov, V.E. Gubin, V.O. Stoyanovskii, A.Ya. Pak // Fuel Processing Technology. – 2023. – Vol. 245. – P1-10.

104. Arıkan, E. Solid waste disposal methodology selection using multi-criteria decision making methods and an application in Turkey/ Z.T. Şimşit-Kalender, Ö. Vayvay // J. Clean. Prod. – 2017. – Vol. 142. – P. 403-412.

105. De Medina-Salas, L. A successful case in waste management in developing countries/ E. Castillo-González, M.R. Giral-di-Díaz, V. Fernández-Rosales, C. Manuel, W. Rodríguez // J. Pollut. Effect Control. – 2020. – Vol. 8. – P. 1-5.

106. Chong, C. Robust Ni/dendritic fibrous SBA-15 (Ni/DFSBA-15) for methane

dry reforming: effect of Ni loadings/ C. Chong, et al. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2019. –Vol. 584. – P. 117174.

107. Aramouni, N.A.K. Catalyst design for dry reforming of methane: analysis review/ N.A.K. Aramouni, et al.// *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2018. – Vol. 82. – P. 2570-258.

108. Rostrup-Nielsen, J.R. New aspects of syngas production and use// *Catal. Today.* – 2000. –Vol. 63 (2–4). – P. 159-164.

109. Abdullah, B. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts/ N.A. Abd Ghani, D.-V.N. Vo// *J. Clean. Prod.* – 2017. –Vol.162. –P. 170-185.

110. Alonso, D.M. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C 9 alkenes/ .M. Alonso, et al.// *Green Chem.*–2010. – Vol. 12 (6). – P. 992-999.

111. Falbe, J. Carbon Monoxide in Organic Synthesis // Springer Science & Business Media. – 2013. –Vol. 10.

112. Abdulrasheed, A. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: recent advances/ A. Abdulrasheed, et al. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2019. – Vol. 108. – P. 175-193.

113. Singh, R. Dry reforming of methane using various catalysts in the process: review// *Biomass Convers. Biorefin.* – 2020. –Vol. 10 (2). – P. 567-587.

114. Qin, Z. CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts.// *Environ. Chem. Lett.* – 2020. – Vol. 18 (4). – P. 997-1017.

115. José-Alonso, D.S. Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane/M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez// *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2013. –Vol. 38 (5). – P. 2230-2239.

116. Löfberg, A. Ni/CeO₂ based catalysts as oxygen vectors for the chemical looping dry reforming of methane for syngas production/ A. Löfberg, et al. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2017. – Vol. 212. – P. 159-174.

117. Bang, S. Effect of acidity on Ni catalysts supported on P-modified Al₂O₃ for dry reforming of methane/ S. Bang, et al.// *Catal. Today.* – 2018. – Vol. 303. – P. 100-105.

118. Benrabaa, R. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst// *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2017. – Vol. 42 (18). – P. 12989-12996.
119. Omoregbe, O. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: effect of operating parameters// *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2017. Vol.42 (16). – P. 11283-11294.
120. Wang, F. Syngas production from CO₂ reforming with methane over core-shell Ni@SiO₂ catalysts/ L. Xu, W. Shi// *J. CO₂ Util.* – 2016.– Vol. 16. – P. 318-327.
121. Li, W. Dry reforming of methane towards CO-rich hydrogen production over robust supported Ni catalyst on hierarchically structured monoclinic zirconia nanosheets/ Z. Zhao, Y. Jiao// *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2016. – Vol. 41 (40). – P. 17907-17921.
122. Estephane, J. CO₂ reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study// *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2015. – Vol. 40 (30). – P. 9201-9208.
123. Talkhonchek, S.K. Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina/ M. Haghighi // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 23. – P. 16-25.
124. Zhang, R.J. Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming/ *Ranliao Huaxue Xuebao* // *J. Fuel Chem. Technol.* – 2015. – Vol. 43 (11). – P. 1359-1365.
125. Taufiq-Yap, Y.H. CeO₂-SiO₂ supported nickel catalysts for dry reforming of methane toward syngas production// *Appl. Catal. A Gen.* –2013. –Vol. 468. – P. 359-369.
126. Zhang, Q. A sintering and carbon-resistant Ni-SBA-15 catalyst prepared by solid-state grinding method for dry reforming of methane/ Q. Zhang, et al. // *J. CO₂ Util.* – 2017. – Vol. 17. – P. 10-19.
127. Wu, X. Recent progresses in the design and fabrication of highly efficient Ni-based catalysts with advanced catalytic activity and enhanced anti-coke performance toward CO₂ reforming of methane/ X. Wu, et al. // *Front. Chem.* – 2020. – Vol. 08.
128. Mei, D.H. CO₂ reforming with methane for syngas production using a dielectric barrier discharge plasma coupled with Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: process

optimization through response surface methodology / S.Y. Liu, X. Tu // J. CO₂ Util. – 2017. – Vol.21. – P. 314-326.

129. Zhu, J. Synthesis gas production from CO₂ reforming of methane over Ni-Ce/SiO₂ catalyst: the effect of calcination ambience/ J. Zhu, et al. // Int. J. Hydrog. Energy. – 2013. – Vol. 38 (1). – P 117-126.

130. Zhang, Z. Effect of electronic properties of catalysts for the oxidative coupling of methane on their selectivity and activity/ M. Baerns, X.E. Verykios// Catal. Rev. – 1994. – Vol. 36 (3). – P. 507-556.

131. Budiman, A.W. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development // Catal. Surv. Jpn. –2012. – Vol.16 (4). – P. 183-197.

132. Mohamedali. M. Recent advances in supported metal catalysts for syngas production from methane/ A. Henni, H. Ibrahim// ChemEngineering. – 2018. – Vol. 2 (1). – P. 1-23.

133. San-José-Alonso, D. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane// D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez,// Applied Catalysis A: General, – Vol. 371. – 2009. – P. 54-59.

134. José-Alonso, D.S. Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane/ M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez// Int. J. Hydrog. Energy. – 2013. – Vol. 38 (5). – P. 2230-2239.

135. Ayodele, B.V. Syngas production from CO₂ reforming of methane over ceria supported cobalt catalyst: effects of reactants partial pressure/ M.R. Khan, C.K. Cheng// J. Nat. Gas Sci. Eng. –2015. – Vol.27. – P. 1016-1023.

136. Ayodele, B.V. Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: kinetic and mechanistic studies/ B.V. Ayodele // Int. J. Hydrog. Energy. – 2016. –Vol. 41. –P. 4603-4615.

137. Ayodele, B.V. Syngas production from CO₂ reforming of methane over neodymium sesquioxide supported cobalt catalyst/ B.V. Ayodele // J. Nat. Gas Sci. Eng. – 2016. – Vol. 34. – P. 873-885.

138. Mirzaei, F. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over Co-MgO mixed oxide nanocatalysts// J. Ind. Eng. Chem. – 2015. –Vol. 21. – P. 662-667.

139. Abasaeed, A.E. Catalytic performance of CeO₂ and ZrO₂ supported Co catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2015. – Vol. 40 (21). – P. 6818-6826.
140. Siang, T.J. Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst// *J. Energy Inst.* –2018. –Vol. 91 (5). –P. 683-694.
141. Mahboob, S. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄ *Ultrason. / M. Haghighi, F. Rahmani// Sonochem.* – 2017. – Vol.38. – P. 38-49.
142. Siang, T.J. Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst // *J. Energy Inst.* – 2018. – Vol. 91 (5). – P. 683-694.
143. Mahboob, S. Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalyst: effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH₄/ *M. Haghighi, F. Rahmani// Ultrason. Sonochem.* – 2017. – Vol. 38. – P. 38-49.
144. Ay, H. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts/ D. Üner// *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – Vol. 179. – P. 128-138.
145. Huo, J. Reduction time effect on structure and performance of Ni-Co/MgO catalyst for carbon dioxide reforming of methane/ J. Jing, W. Li// *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2014.– Vol. 39. – P. 21015-21023.
146. Aw, M.S. Tunable ceria–zirconia support for nickel–cobalt catalyst in the enhancement of methane dry reforming with carbon dioxide/ I.G. Osojnik Črnivec, A. Pintar// *Catal. Commun.* – 2014. – Vol. 52. – P. 10-15.
147. Sharifi, M. Sono-dispersion of bimetallic Ni–Co over zeolite Y used in conversion of greenhouse gases CH₄/CO₂ to high valued syngas/ M. Haghighi, M. Abdollahifar// *J. Nat. Gas Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 23. – P. 547-558.
148. Erdogan, B. SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane/ H. Arbag, N. Yasyerli// *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2018. – Vol.43 (3). – P. 1396-1405.
149. Sharifi, M. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co-and Cu-

promoted Ni/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol–gel methods/ M. Sharifi, et al. // J. Nat. Gas Sci. Eng.–2014.– Vol.21. – P. 993-1004.

150. Kim, S.M. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts/ S.M. Kim, et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139 (5). – P. 1937-1949.

151. Pak, A.Y. Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge/ I.I. Shanenkov, G.Y.Mamontov, A.I. Kokorina, // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2020. – Vol. 93. –P. 105343.

152. Pak, A. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions/ A. Ivashutenko, A. Zakharova, Y. Vassilyeva // Surf. Coatings Technol.– 2020.– Vol. 387. – P.125554.

153. Патент РФ № 2780072. Устройство для переработки резиновой крошки изношенных автомобильных шин / В.Е. Губин, К.Б. Ларионов, А.Я. Пак, С.А. Янковский, Ж. Болатова, Ю.З. Васильева // Заявка № 2022102140/05. Дата подачи заявки 28.01.2022. Опубликовано 19.09.2022. Бюл. № 26.

154. Патент на изобретение RU 2791977 С1, 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. Заявка № 2022118104 от 04.07.2022.

155. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2022683404, 05.12.2022. Управление плазмохимическим реактором постоянного тока с вертикальным расположением электродов // Герасимов Р.Д., Пак А.Я., Болатова Ж. Заявка № 2022683460 от 05.12.2022.

156. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2022683578, 06.12.2022. Управление электродуговым реактором в различных режимах обработки материалов // Герасимов Р.Д., Пак А.Я., Болатова Ж. Заявка № 2022683607 от 06.12.2022.

157. Ryzhiy, A. Pilot Tests of a Fixed-Bed Coal Gasifier/ A. V. Shtegman, A.N. Tugov, D.A. Sirotin, M.M. Gutnik // Therm. Eng. – 2021. – Vol. 68. – P. 461–472.

158. 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.

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

160. Li, 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.

161. Chen, S. Facile Synthesis of CoWO₄ Nanosheet Arrays Grown on Nickel Foam Substrates for Asymmetric Supercapacitors/ G. Yang, Y. Jia, H. Zheng // ChemElectroChem. – 2016.- Vol. 3.– P. 1490–1496.

162. Li, S. Highly Stable Activity of Cobalt Based Catalysts with Tungsten Carbide-Activated Carbon Support for Dry Reforming of Methane: Role of Tungsten/ J. Wang, G. Zhang, J. Liu, Y. Lv, Y. Zhang // Carbide. Fuel. – 2022.– Vol. 311. – P. 122512.

163. 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.

164. Reijnders, L. Disposal, uses and treatments of combustion ashes: A review// Resour. Conserv. Recycl. – 2005. – Vol. 43. – P. 313–336.

165. Deng, J. Transforming waste into carbon-based nanomaterials / Y. You, V. Sahajwalla, R.K. Joshi// Carbon N. Y.– 2016. – Vol. 96. – P. 105–115.

166. Back, S. Determination of metal-abundant high-density particles in municipal solid waste incineration bottom ash by a series of processes: Sieving, magnetic separation, air table sorting, and milling/ K. Ueda, H. Sakanakura, // Waste Manag. – 2020.–Vol. 112. – P. 11–19.

167. Gyllén, A. Magnetic separation of ilmenite used as oxygen carrier during combustion of biomass and the effect of ash layer buildup on its activity and mechanical strength./ P. Knutsson, F. Lind, H. Thunman/Fuel. – 2020. – Vol. 269. – P. 117470.

168. Hycna, J.J. Manufacture and properties of magnetite dust from by-products of carbon combustion/ B. Kochanski, B. Tora// Inz. Miner. – 2012. –Vol. 13. – P. 1–10.

169. Lee, S.H. Review on investment direction of green technology R&D in Korea

/ S. Park, T.Kim// *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2015. – Vol. 50. – P. 186–193.

170. Vassilev, S. V. Phase-mineral and chemical composition of fractions separated from composite fly ashes at the Soma power station, Turkey/ C.G. Vassileva, A.I. Karayigit, Y. Bulut, A. Alastuey, X. Querol. // *Int. J. Coal Geol.* – 2005. –Vol. 61. – P. 65–85.

171. Al-Saadi, T.H.A. Effect of graphite additions on the intumescent behaviour of alkali-activated materials based on glass waste/ E.G. Daway, S.H. Mohammad, M.K. Mejbil // *J. Mater. Res. Technol.* – 2020. – Vol. 9 (6). – P. 14338-14349.

172. Harrison, E. Recycling of waste glass as aggregate in cement-based materials/ A. Berenjian, M. Seifan // *ESE.* – 2020. – Vol. 4. – P. 1–8.

173. 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 // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* – 2019. – Vol.79. – P. 123–130.

174. Ahmaruzzaman, M. A review on the utilization of fly ash// *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2010. – Vol. 36. – P.327–363.

175. Arora, N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review/ N.N. Sharma// *Diam. Relat. Mater.* – 2014. – Vol. 50. – P. 135–150.

176. Matovic, B. Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of diatomaceous earth/ A. Saponjic, A. Devecerski, M. Miljkovic// *J. Mater. Sci.* -2007. – Vol. 42, – P. 5448–5451.

177. Ohsaki, S. Synthesis of β -SiC by the reaction of gaseous SiO with activated carbon/ D.H. Cho, H. Sano, Y. Uchiyama, K. Kobayashi // In: *Key Engineering Materials. Trans Tech Publ.* – 1999. – P.89–94.

178. Messerle, V.E. Processing of biomedical waste in plasma gasifier / A.L. Mosse, A.B. Ustimenko // *Waste Manag.* – 2018. –Vol. 79. –P. 791–799.

179. Pak, A. Cubic SiC nanowire synthesis by DC arc discharge under ambient air conditions/ A. Ivashutenko, A. Zakharova, Y. Vassilyeva // *Surf. Coatings Technol.* – 2020. – Vol. 387. – P. 125554.

180. Пак, А.Я. Способ получения порошка, содержащего карбид кремния и

нитрид алюминия, из золы природного угля/ Г.Я. Мамонтов, В.Е. Губин, Ю.З. Васильева// - 2020.

181. Chiu, S.C. Synthesis of high-purity silicon carbide nanowires by a catalyst-free arc-discharge method/ C.W. Huang, Y.Y. Li // J. Phys. Chem. C.– 2007. – Vol. 111. – P. 10294–10297

182. Li, Y.B. Large-scale synthesis of β -SiC nanorods in the arc-discharge/ S.S.Xie, X.P. Zou, D.S. Tang, Liu, Z.Q. W.Y. Zhou, G.Wan// J. Cryst. Growth. – 2001.– Vol.223. –P. 125–128.

183. Ma, R. Synthesis and sintering of nanocrystalline SiC ceramic powders / J. Shi, W. Lin, J. Chen //Mater. Chem. Phys. – 2020. – Vol.253. – P. 123445.

184. Zhang, Z.H. 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. A.– 2010. – Vol. 527.–P. 2099–2103.

185. Guillard, F. Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure/ A. Allemand, J.D. Lulewicz, J. Galy // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007.– Vol.27.– P. 2725–2728.

186. Mathews, J.P. The molecular representations of coal – A review. / A.L. Chaffee, // Fuel. – 2012. – Vol.96. – P. 1–14.

187. Valeev, D. Magnetite and carbon extraction from coal fly ash using magnetic separation and flotation methods/ I. Kunilova, A. Alpatov, A. Varnavskaya, D. Ju// Minerals. – 2019. – Vol. 9. – P. 320.

188. Liu, X. Review of the characteristics and graded utilisation of coal gasification slag/ Z. Jin, Y. Jing, P. Fan, Z. Qi, et. al.// Chinese J. Chem. Eng. – 2021. – Vol.35. – P. 92–106.

189. Corbella, C. Tracking nanoparticle growth in pulsed carbon arc discharge/ S. Portal, J. Rao, M.N. Kundrapu, M. Keidar// J. Appl. Phys. – 2020. – Vol. 127. –P. 243301.

190. Zhong, L., Deep learning for thermal plasma simulation: Solving 1-D arc model as an example / Q. Gu, B. Wu // Comput. Phys. Commun. – 2020. – Vol.257. – P. 107496.

191. Rajarao, R., Ferreira, R. Synthesis of silicon carbide nanoparticles by using electronic waste as a carbon source/ R. Rajarao, R. Ferreira // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 120. – P. 65-68.
192. Xu, G. Three-dimensional modeling of arc plasma and metal transfer in gas metal arc welding/ J. Hu, H.L. Tsai // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2008. – Vol. 52. – P. 1709–1724.
193. Olesinski, R.W. The C–Si (Carbon-Silicon) system/ G.J. Abbaschian, // *Bull. Alloy Phase Diagr.* – 1984. – Vol. 5. – P. 486–489.
194. Li, Y.B. Large-scale synthesis of β -SiC nanorods in the arc-discharge/ S.S. Xie, X.P. Zou, D.S. Tang, Z.Q. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang // *J. Crystal Growth*. – 2001. – Vol. 223. – P. 125-128.
195. Li, Y. Aligned small α -SiC nanorods on β -SiC particles grown in an arc-discharge / S. Xie, B. Wei, G. Lian, W. Zhou, D. Tang, X. Zou, Z. Liu, G. Wang // *Solid State Comm.* – 2001. – Vol. 119. – P. 51-53.
196. Chiu, S.-C. Synthesis of high-purity silicon carbide nanowires by a catalyst-free arc-discharge method/ C.-W. Huang, Li, Y.-Y // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – Vol. 111(28). – P. 10294-10297.
197. Maroufi, S. Waste materials conversion into mesoporous silicon carbide nanoceramics: Nanofibre/particle mixture/ M. Mayyas, V. Sahajwalla // *J. of Cleaner Product.* – 2017. – Vol. 157. – P. 213-221.
198. Sun, K. Clean and low-cost synthesis of high purity beta-silicon carbide with carbon fiber production residual and a sandstone / T. Wang, C. Wenyang, L. Xin // *J. Cleaner Product.* – 2019. – Vol. 238. – P. 117875.
199. Krishnarao R. V. Formation of SiC whiskers from raw rice husks in argon atmosphere / Y. R. Mahajan // *Ceramics international*. – 1996. – Vol. 22. – №. 5. – P. 353-358.
200. Haluska, O. Plant-based nanostructured silicon carbide modified with bisphosphonates for metal adsorption/ A. Rahmani, A. Salami, P. Turhanen, P. Vepsäläinen, R. Lappalainen, V. Lehto, J. Riikonen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – Vol. 324. – P. 111294.

201. Ma, R. Synthesis and sintering of nanocrystalline SiC ceramic powders / J. Shi, W. Lin, J. Chen // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – Vol. 253. – P. 123445.
202. 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.
203. 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.
204. 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. JAPAN.* -1995. – Vol. 103 (7). – P. 740-742.
205. 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.
206. 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.
207. Lo Presti, D. Recycled Tyre Rubber Modified Bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – Vol. 49. – P. 863–881.
208. Shu, X. Recycling of waste tire rubber in asphalt and portland cement concrete: an overview/ Shu, X., Huang, B. // *Constr. Build. Mater.* – 2014. – Vol. 67. – P. 217-224.
209. Matveev, A.E. The use of plastic waste as carbon raw materials to obtain TiC-based powders/ A.E. Matveev, P. Yu. Nikitin, I.A. Zhukov, A.S. Zhukov // *Ceramics International.* – 2021. – Vol. 47. – P. 21140-21146.
210. Prats, H. Assessing the Usefulness of Transition Metal Carbides for Hydrogenation Reactions/ J.J. Piñero, F. Viñes, S.T. Bromley, R. Sayós, F. Illas // *Chem. Commun.* - 2019. – Vol. 55. – P. 12797–12800.
211. Zhang, Q. Transition Metal Carbides (TMCS) Catalysts for Gas Phase CO₂ Upgrading Reactions: A Comprehensive Overview/ L. Pastor-Pérez, S. Gu, T.R. Reina //

Catalysts. – 2020. – Vol.10. – P. 955.

212. Oshikawa, K. Characterization of Molybdenum Carbides for Methane Reforming by TPR, XRD, and XPS/ K. Oshikawa, M. Nagai, S.Omi //J. Phys. Chem. B – 2001. – Vol. 105. – P. 9124–9131.

213. Guil-López, R. On the Genesis of Molybdenum Carbide Phases during Reduction-Carburization Reactions/ E. Nieto, J.A. Botas, J.L.G. Fierro// J. Solid State Chem.- 2012. – Vol.190. –P. 285–295.

214. Levy, R.B. Platinum-like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis/ M. Boudart // Science. –1973. – Vol. 181. – P. 547–549.

215. 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.

216. Yan, Q. Synthesis of Tungsten Carbide Nanoparticles in Biochar Matrix as a Catalyst for Dry Reforming of Methane to Syngas / Y. Lu, F. To, Y. Li, F. Yu // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5. – P. 3270–3280.

217. Gavrilova, N.N. Intensification of Dry Reforming of Methane on Membrane Catalyst/ V.N. Sapunov, V.V Skudin // Chem. Eng. J. -2019. –Vol. 374.– P. 983–991.

218. Grigoryan, R.R. Dry Reforming of Methane over Nanosized Tungsten Carbide Powders Obtained by Mechanochemical and Plasma-Mechanochemical Methods/ S.G. Aloyan, V.R. Harutyunyan, S.D. Arsentev, L.A. Tavadyan // Pet. Chem.– 2019.– Vol. 59. – P. 1256–1263.

219. Pritchard, M.L. The Effects of Sulfur and Oxygen on the Catalytic Activity of Molybdenum Carbide during Dry Methane Reforming/ R.L . McCauley, B.N. Gallaher, W.J . Thomson //Appl. Catal. A Gen.– 2004.–Vol. 275.– P. 213–220.

220. Lamont, D.C. Dry Reforming Kinetics over a Bulk Molybdenum Carbide Catalyst./ W.J. Thomson // Chem. Eng. Sci. – 2005.– Vol. 60. – P. 3553–3559.

221. Lamont, D.C. Dry Reforming Kinetics over a Bulk Molybdenum Carbide Catalyst/ W.J. Thomson// Chem. Eng. Sci.– 2005. –Vol. 60. – P. 3553–3559..

222. Iyer, M.V. Catalysis for Synthesis Gas Formation from Reforming of

Methane/ L.P. Norcio, A. Punnoose, E.L.Kugler, M.S. Seehra, D.B. Dadyburjor // Top. Catal. – 2004. – Vol. 29. – P. 197–200.

223. 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.

224. Barbosa, R.D. Nickel–Promoted Molybdenum or Tungsten Carbides as Catalysts in Dry Reforming of Methane: Effects of Variation in CH₄/CO₂ Molar Ratio./ , M.A.S. Baldanza, N.S. de Resende, F.B. Passos, V.L. da Silva, S.T. dos // Catal. Lett. – 2021. – Vol. 151. – P. 1578–1591.

225. 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.

226. 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.

227. Shao, H. Effect of Temperature on Structure and Performance of In-House Cobalt-Tungsten Carbide Catalyst for Dry Reforming of Methane/ E.L. Kugler, W. Ma, D.B. Dadyburjor //Ind. Eng. Chem. Res.– 2005. –Vol. 44. – P. 4914–4921.

228. Zhang, X. Mono- and Bimetallic Ni–Co Catalysts in Dry Reforming of Methane / Z. Vajglova, P. Mäki-Arvela, M. Peurla, H. Palonen, D .Y.Murzin, S.A Tungatarova, T.S. Baizhumanova, Y.A. Aubakirov // ChemistrySelect. – 2021. – Vol. 6. – P. 3424–3434.

Приложение А
(информационное)
Патенты

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2780072

**УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ РЕЗИНОВОЙ
КРОШКИ ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН**

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
"Национальный исследовательский Томский
политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Губин Владимир Евгеньевич (RU), Ларионов Кирилл
Борисович (RU), Пак Александр Яковлевич (RU), Янковский
Станислав Александрович (RU), Болатова Жанар (RU),
Васильева Юлия Захаровна (RU)*

Заявка № 2022102140

Приоритет изобретения 28 января 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 сентября 2022 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 28 января 2042 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННЫМ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68e80077614e5203204edbd24145d5c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю. С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2791977

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА
КАРБИДА КРЕМНИЯ

Патентообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)*

Авторы: *Пак Александр Яковлевич (RU), Мамонтов Геннадий Яковлевич (RU), Болатова Жанар Санатовна (RU), Гумовская Арина Андреевна (RU), Поваляев Павел Вадимович (RU), Губин Владимир Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2022118104

Приоритет изобретения 04 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 15 марта 2023 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 04 июля 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 68b80077614e6010a794a0b024145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022683404

Управление плазмохимическим реактором постоянного тока с вертикальным расположением электродов

Правообладатель: *федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Герасимов Роман Дмитриевич (RU), Пак Александр Яковлевич (RU), Болатова Жанар (KZ)*

Заявка № 2022683460

Дата поступления 05 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 05 декабря 2022 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 681e80077e14c190a94edbd2614505c7
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 20.10.2022 по 26.10.2023

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2022683578

**Управление электродуговым реактором в различных
режимах обработки материалов**

Правообладатель: *федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский
политехнический университет» (RU)*

Авторы: *Герасимов Роман Дмитриевич (RU), Пак Александр
Яковлевич (RU), Болатова Жанар (KZ)*

Заявка № 2022683607

Дата поступления 06 декабря 2022 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 06 декабря 2022 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Документ подписан электронной подписью
Сертификат 68b90077c14e40f0a94eabd24145d5c7
Владелец **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 26.05.2022 по 26.05.2023

Ю.С. Зубов