

УДК 547.238

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-3(10)-10-31

Переработка продуктов плазменного пиролиза отходов: получение водорода и гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) в среде серной кислоты

А. В. Артемов^{*,1}, А. В. Переславцев^{*}, С. А. Воцинин^{*}, М. В. Дюбанов^{**},
С. В. Ардамаков^{***}, Е. А. Реш^{****}

**Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия*

***Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, Москва, Россия*

****ООО «Волгатехнол», Тольятти, Россия*

*****Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации, Москва, Россия*

Аннотация

В статье приведены данные о получении водорода в процессе плазменной переработки отходов и высказано предположение о целесообразности использования водорода в блоке химической переработки регионального Агро-Промышленно-Коммунального Кластера. Одним из возможных направлений использования водорода является синтез гидроксиламинсульфата гидрированием NO в присутствии катализатора Pt/C в растворе серной кислоты. Подробно рассмотрена первая стадия этого синтеза — окисление NH₃ до NO в присутствии платиновых катализаторных сеток. Предложен новый катализатор для этого процесса — Pt, нанесенная на углеродную ткань с использованием переносного метода Ленгмюра — Блджетт. Приведено описание трехфазного каталитического реактора, использующего в качестве катализатора Pt/C-ткань.

Ключевые слова

Плазменная переработка отходов, водород, гидроксиламинсульфат, синтез, окисление аммиака, катализаторы.

Введение

В процессе плазменной газификации отходов производства и потребления (ОПП) образуются два основных продукта: базальтоподобный шлак и пирогаз. Базальтоподобный шлак может быть переработан в базальтовое волокно [1, 2] —

исходное сырье для получения утеплителей в строительстве, композиционных материалов для получения различных термостойких изделий и материалов и др. Из пирогаза после его очистки может быть выделен с помощью коротко-цикловой адсорбции (КЦА) водород в количестве

¹ Для переписки:

Email: arsenyart@icloud.com

около 80 кг/час (при производительности Комплекса высокотемпературного плазменного конвертера (ВТПК) 25000 т/год). Полученный водород может быть реализован как товарный продукт, что связано с рядом проблем, прежде всего транспортировкой и хранением водорода. Другим путем реализации водорода является его непосредственное использование в Агро-Промышленно-Коммунальном Кластере (АПКК), имеющем в своем составе Комплекс ВТПК и блок алга-технологий (БАТ) [3].

АПКК, схема которого приведена на рисунке 1, содержит блок химической переработки (БХП), в котором реализуются различные химические процессы с участием продуктов плазменной газификации ОПП (в том числе и водорода) и в котором может быть осуществлен процесс получения гидроксиламинсульфата (ГАС) гидрированием оксида азота (II) водородом в среде серной кислоты.

Непосредственная переработка водорода, образующегося в процессе

плазменной переработки отходов, является одной из наиболее продвинутых концепций переработки отходов — Waste to Chemicals (WtC, W2C) [4]. При этом предполагается, что сам процесс плазменной переработки отходов и выделения водорода из пирогаза должен быть расположен на территории или в непосредственной близости от крупного химического (нефтехимического) или нефтеперерабатывающего завода [4]. В нашем случае при использовании водорода в процессе получения ГАС таким крупным заводом является производство капролактама [5]. Выделяемый из пирогаза водород может быть использован в БХП на установке получения ГАС.

Гидроксиламинсульфат (ГАС) — $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, один из основных реагентов в производстве капролактама. Синтез ГАС основан на каталитическом восстановлении NO водородом в серной кислоте:

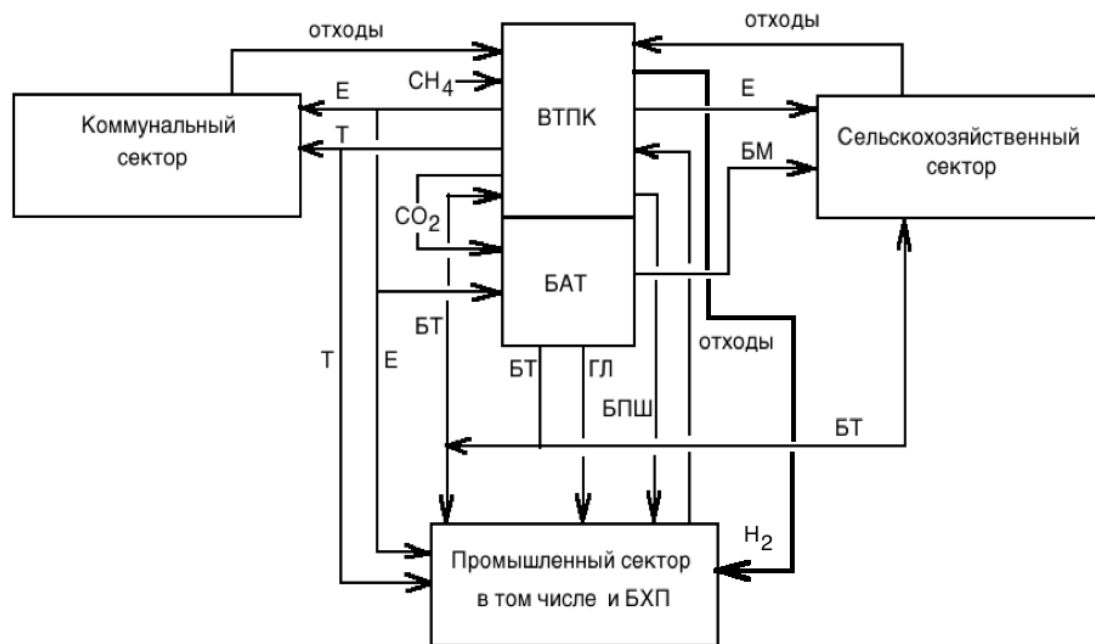
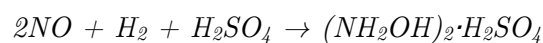


Рисунок 1 — Принципиальная схема варианта регионального АПКК — Агро-Промышленно-Коммунального Кластера, БАТ — блок алга-технологий; БТ — биодизельное топливо; ГЛ — глицерин; БПШ — базальтоподобный шлак; БМ — биомасса; Е — электроэнергия; Т — тепловая энергия (пар); БХП — блок химической переработки

В промышленности процесс обычно проводят при температуре 35–45 °С, избыточном давлении 0.45–0.60 атм. и объемном соотношении $\text{H}_2 : \text{NO}$ равном (1.7–1.8) : 1. В качестве катализатора используют платину, нанесенную на мелкодисперсный графит («платина на электрографите»). Процесс проводят в каскаде трёхфазных реакторов смешения (обычно 4–6 реакторов в каскаде). Синтез-газ ($\text{NO} + \text{H}_2$) получают смешиванием NO и H_2 в смесителе при указанных соотношениях и давлении и направляют в реакторы каскада [7]. Водный 18–25% раствор серной кислоты и суспензию катализатора в этом растворе вводят в каждый реактор каскада таким образом, чтобы стабилизировать концентрацию катализатора в каждом реакторе на уровне 30–50 г/л [8]. Такая организация процесса позволяет получать ГАС с максимальным содержанием 275 г/л в конечном продукте.

При получении ГАС первой стадией является получение нитрозных газов, содержащих NO , окислением аммиака. На

рисунке 2 приведена принципиальная технологическая схема получения ГАС, включающая получение NO . В соответствии с этой технологической схемой процесс в условиях промышленного производства проводят следующим образом. В смесителе (1) готовят реакцию смесь аммиака, кислорода и водяного пара при мольном отношении аммиак : кислород равном 1.36:1 и содержанием аммиака в смеси 9 %. Общая нагрузка по аммиаку на стадии окисления составляет 5700 кг/час. Смесь направляют в реактор (2), где аммиак окисляют кислородом на платинородиевом катализаторе при температуре 900 °С с получением нитрозного газа. Образовавшийся нитрозный газ охлаждают в нижней части реактора (2) и в теплообменнике (3) до температуры 270 °С, смешивают в смесителе (4) с водородом и направляют в реактор (5) для стабилизации состава. В реакторе (5) избыточный кислород на Ag-Mn катализаторе при температуре 425 °С гидрируют до воды. Степень гидрирования кислорода составляет 90 %.

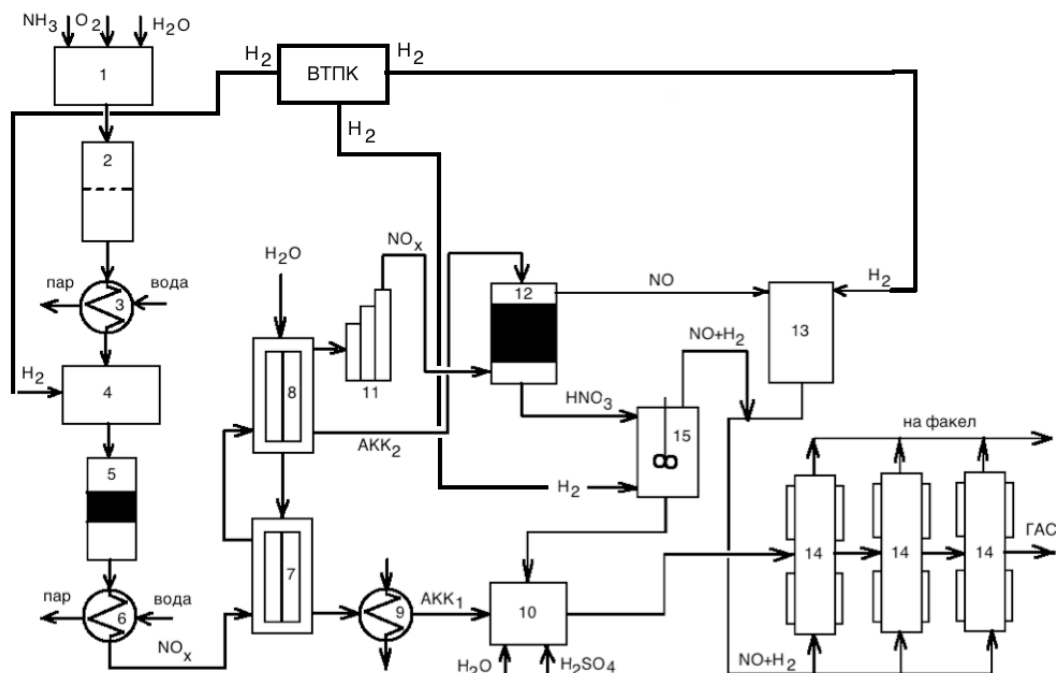


Рисунок 2 — Принципиальная технологическая схема установки получения ГАС.

Обозначения — см. в тексте

Помимо Ag–Mn катализатора может быть использован катализатор Pd–Co₃O₄–La₂O₃/кордиерит, который по активности и селективности в процессе восстановления кислорода в присутствии NO и термической стабильности превосходит промышленный Ag–Mn катализатор [9].

Тепло реакций окисления аммиака и гидрирования кислорода с помощью теплообменников (3) и (6) используют для производства пара. Не содержащий кислорода нитрозный газ, охлажденный до температуры 150 °C, направляют в конденсатор (7) первой ступени конденсации, где при температуре 92 °C выделяют 72 % конденсата (азотнокислый конденсат 1-й ступени — АКК₁) с содержанием азотной кислоты 0.42 % масс. АКК₁ с содержанием азотной кислоты 0.42 % масс. направляют через холодильник (9) в смеситель (10) для производства 20 % раствора серной кислоты, необходимой для синтеза ГАС. Нитрозный газ после первой ступени конденсации подают в конденсатор (8) второй ступени, где выделяют 28 % конденсата (азотнокислого конденсата 2-й ступени — АКК₂) с содержанием азотной кислоты 2.0 % масс., и концентрированную смесь оксидов азота с помощью компрессора (11) направляют в абсорбер (12). В абсорбере (12) смесь оксидов азота освобождается от оставшегося количества оксида азота (IV) путем его абсорбции. АКК₂ и полученный оксид азота (II) направляют в смеситель (13) для смешивания с водородом. Полученную в смесителе (13) смесь газов направляют в каскад 6 реакторов (на рисунке 2 — три реактора каскада), где синтезируют ГАС в среде разбавленной серной кислоты гидрированием оксида азота (II) водородом при температуре 45 °C, давлении 2 атм., объемном соотношении оксид азота (II) : водород равном 1:1.4 в присутствии мелкодисперсного катализатора

«платина на графите». АКК₂, содержащий азотную кислоту после абсорбера (12), направляют в реактор (15), где под давлением 3.6 атм., температуре 90 °C и концентрации катализатора 50 г/л гидрируют водородом при объемной скорости по водороду 46.7 час⁻¹. Водород подают в реактор (15) в таком количестве, что мольное отношение оксид азота (II) : водород на выходе из реактора (15) равно 1:1.4 и в точности соответствует соотношению оксид азота (II) : водород, используемому на стадии синтеза ГАС. Жидкую фазу после гидрирования в реакторе (15) с содержанием азотной кислоты 0.5 % масс. в количестве 15.1 м³/час направляют в смеситель (10) для производства 20 %-го раствора серной кислоты, необходимой для синтеза ГАС. Получают ГАС в количестве около 18000 кг/час.

Как видно из приведенной на рисунке 2 принципиальной технологической схемы установки получения ГАС, водород используется в нескольких реакционных узлах:

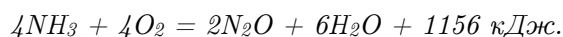
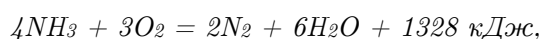
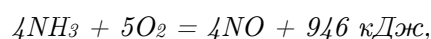
- в смесителе (4);
- в реакторе (5) для гидрирования остаточного кислорода на Ag–Mn катализаторе после стадии окисления аммиака;
- для гидрирования АКК₂ в реакторе (15) при повышенном давлении, температуре около 90 °C в присутствии мелкодисперсного катализатора Pt/C (50 г/л) и объемной скорости по водороду около 50 час⁻¹;
- в смесителе (13) для получения смеси газов (NO+H₂) и последующего использования этой смеси газов для получения ГАС в каскаде N-х фазных реакторов смешения (14).

Стадия получения NO окислением NH₃ в процессе синтеза ГАС

В предыдущих наших работах [16, 17] были подробно описаны условия взрывобезопасного каталитического синтеза

ГАС [16] и катализаторы, применяемые для синтеза ГАС гидрированием NO водородом в серной кислоте [17]. В настоящей статье рассматривается первая стадия технологической цепочки синтеза ГАС — получения нитрозных газов высокотемпературным окислением аммиака на Pt–Rh катализаторе. Эта стадия процесса подробно описана в монографии [10]. В качестве катализатора обычно используют Pt, содержащую металлическую сетку [11–15].

В основе современного производства оксида азота (II) лежит каталитическое окисление аммиака, осуществляемое при давлениях 3–15 атм. [18]. При окислении протекают следующие реакции:



Целевой является первая реакция. Процесс проводят при температуре около 900 °С на сетках, состоящих из платиноидных сплавов, типичный состав которых (% масс.): Pt — 92; Rh — 3.5; Pd — 4. Диаметр проволоки в сетке 0.06–0.09 мм; число проволок на 1 см 30–60; число отверстий на 1 см² 1000 – 3000; активная поверхность сеток 20–30 м²/г.

В России наибольшее распространение получили следующие системы:

- 1) УКЛ-7 — давление на стадии окисления и на стадии абсорбции 7.3 атм.;
- 2) АК-72 — давление на стадии окисления 3.5–4.0 атм., на стадии абсорбции 7–7.5 атм.;
- 3) комбинированная система — атмосферное давление на стадии окисления и 2.5 атм. на стадии абсорбции.

На рисунке 3 приведена схема контактного реактора для окисления аммиака при атмосферном давлении. Обычно на входе в контактный аппарат поддерживают концентрацию аммиака 10–11.5 % об. при соотношении $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ 1.65–1.8

(т.к. область взрываемости аммиачно-воздушных смесей находится в интервале от 12–14 до 26–28 % об. по аммиаку). В контактном аппарате происходит очистка аммиачно-воздушной смеси от механических примесей на фильтрах (1). Затем за счет распределительной решетки (2) происходит выравнивание газового потока по сечению реактора. Далее поток пропускают через слой сеток (3), где происходит окисление аммиака до оксидов азота. При этом происходит увеличение температуры до 700–750 °С, поэтому низ реактора футерован. Платиновые сетки уложены в реакторе на опорные металлические кольца (4) для предохранения от механических разрушений.

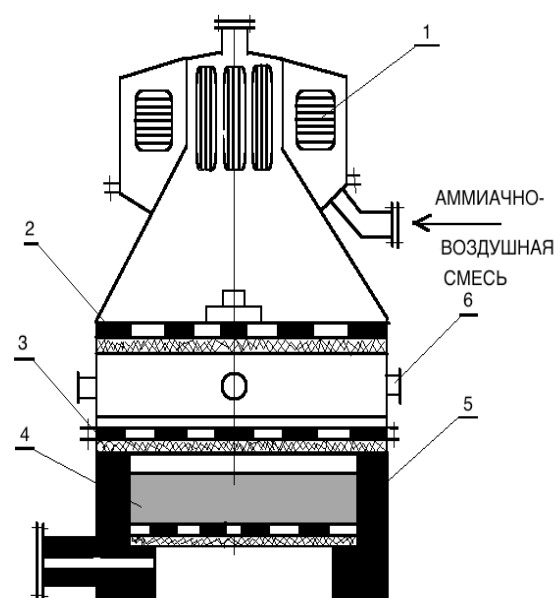


Рисунок 3 — Принципиальная схема комбинированного контактного аппарата для окисления аммиака (атмосферное давление).
1 — пакеты фильтра; 2 — распределительная решетка; 3 — платиноидный катализатор;
4 — металлические кольца Рашига;
5 — футеровка; 6 — смотровое окно

Особенностью процесса окисления аммиака является унос платины с сеток в ходе процесса. В частности, для УКЛ-7 унос достигает величины 0.15–0.16 г на тонну целевого продукта. Срок

эксплуатации сеток обычно составляет 3–6 месяцев. В последнее время в системах УКЛ-7 для снижения потерь платины широко используют сотовые блочные катализаторы. Применение этих катализаторов в комплексе с платиновыми сетками позволяет существенно (~ в 2 раза) снизить удельную загрузку платины. Кинетические закономерности окисления NH_3 в NO на оксидном блочном катализаторе подробно описаны в работе [19]. Для агрегатов УКЛ-7 при переходе от системы с двенадцатью платиноидными сетками на двухступенчатую систему с восемью-девятью платиноидными сетками и слоем оксидного блочного катализатора уменьшение числа сеток составляет 25–33 %. При этом обеспечиваются высокие значения выхода NO — 93.9–95.3 % (таблица 1). Кроме того, применение блочного катализатора сотовой структуры уменьшает неоднородность распределения потока по сечению реактора, т. е. улучшает газодинамические условия процесса в катализаторном слое.

Таблица 1 — Экспериментальные (числитель) и расчетные (знаменатель) данные испытания в режиме агрегата УКЛ-7 двухступенчатой каталитической системы с блочным катализатором на второй ступени [19]

Число сеток, шт.	Выход NO , %
1-я ступень — 6–9 тканых платиноидных сеток	
2-я ступень — блочный катализатор сотовой структуры	
6	90.4/91.3
7	92.2/92.5
8	93.8/93.9
9	95.0/95.3
1-я ступень — 9–11 вязанных платиноидных сеток	
2-я ступень — блочный катализатор сотовой структуры	
9	93.7/93.7
11	94.1/94.2

Особенности каталитического окисления аммиака в оксид азота (II) подробно описаны в работах [20–22]. Обычно каталитическая система состоит из двух слоев (пакетов) сеток: слой платиноидных сеток и уловитель платиноидов из газовой фазы, выполненный в виде пакета проволочных улавливающих сеток из сплава на основе палладия (% масс.): Pd — 90, Au — 10; Pd — 91.5, Au — 8.5; Pd — 95, Ni — 5; Pd — 95, W — 5, разделенных жаростойкими сетками, установленный на поддерживающем устройстве непосредственно под слоем платиноидных сеток [23]. Для изготовления платиноидных сеток используется шесть базовых сплавов: Pt/Rh — 95/5, Pt/Rh — 92/8, Pt/Rh — 90/10, Pt/Rh/Pd — 90/5/5, Pt/Pd/Rh — 81/16/3, Pt/Pd/Rh/Ru — 81/15/3.5/0.5. Катализаторный пакет, устанавливаемый в аппарат, может состоять из сеток, изготовленных из проволоки различного диаметра и различного сплава. В одном пакете могут находиться сетки различных видов плетения. Диаметр проволоки, из которой производится сетка, может быть от 60 до 92 микрон.

Известно [26], что окисление аммиака на платиноидных катализаторах сопровождается значительными потерями драгметаллов. Эти потери связаны с испарением оксидов платины, образовавшихся на поверхности катализатора под воздействием кислорода продуваемой газовой смеси. Кроме того, потери катализатора происходят непосредственно в процессе каталитического окисления аммиака при воздействии на катализатор реакционной среды и содержащихся в ней примесей (солей легкоплавких металлов), что может приводить к образованию летучих соединений. При каталитической эрозии появляются каналы травления, возрастает удельная площадь поверхности, происходит перерождение поверхностного слоя и

разрушение структуры платиноидных сеток. Продукты разрушения катализатора уносятся газовым потоком. Количество теряемого катализатора зависит от интенсивности окисления аммиака на катализаторе и пропорционально количеству окисленного за период работы катализатора аммиака. Потери катализатора в виде оксидов платиноидов происходят при воздействии любой кислородосодержащей газовой смеси и усиливаются при температурах, сопоставимых с температурой окисления аммиака (840–920 °С). Именно поэтому поиск эффективных уловителей платиноидов представляет важную технологическую задачу.

Совершенствование процесса окисления аммиака на платиноидном катализаторе идет по пути использования (наряду с катализаторными сетками) улавливающих сеток, изготовленных из сплавов на основе палладия. Каталитическую систему такого рода можно рассматривать как бифункциональную, обладающую не только каталитическими, но и сорбционными свойствами по отношению к частицам металлов платиновой группы и их оксидам. Обычно на промышленных предприятиях эксплуатируют бифункциональную каталитическую систему, состоящую из 7–9 катализаторных и 3–5 улавливающих сеток. Опыт работы агрегатов УКЛ-7 показывает снижение удельных потерь платиноидов на 10–28 % при общем сокращении первоначальных вложений на драгметаллы до 35 % по сравнению с агрегатами, использующими традиционную каталитическую систему из 12 катализаторных сеток [27].

Математическая модель процесса окисления аммиака на платиноидных сетках подробно описана в [28] и в настоящей статье не рассматривается.

В последнее время в качестве улавливающего пакета каталитическая система содержит слой «катализаторов сеточных

нанесенных» (КСН), обладающих одновременно и каталитическим и улавливающим действием, выполненных из жаропрочной стали, на поверхность которой нанесен нанокристаллический слой платины в количестве 0.05–0.40 % от массы компонентов стали [24, 25]. Использование КСН позволяет более чем в 10 раз увеличить степень улавливания платиноидов при одновременном увеличении каталитической активности. Существенным недостатком сеток КСН является сложность технологии их изготовления, которая состоит из трех основных этапов.

На первом этапе готовят золь гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия при постепенном прибавлении к нему 5% раствора аммиака до уровня $\text{pH} = 7\text{--}8$. Полученный гель оставляют «дозревать» в течение 18–20 часов при комнатной температуре, после чего отделяют осадок гидроксида алюминия от раствора нитрата аммония центрифугированием. Полученный осадок гидроксида алюминия два раза промывают дистиллированной водой и выделяют осадок декантацией. Золь гидроксида алюминия готовят смешиванием осадка гидроксида алюминия с дистиллированной водой (1:5-6) с добавлением ПАВ (смачиватель ОП-10) при тщательном перемешивании и обработки ультразвуком в течение 10–15 мин.

На втором этапе подготавливают поверхность сетки жаропрочной стали (например, фехраль Х23Ю5Т): проводят отмывку от технологической смазки и загрязнений с использованием аппарата высокого давления (АВД) и пенного раствора средства для отмывки от масел и жировых отложений при температуре 50–60 °С с выдержкой в моющем растворе в течение 10–15 мин.; высушивают сетку с использованием сжатого воздуха; термообработывают в электропечи с выдержкой при 1050–1100 °С в течение 2 часов.

На третьем этапе обрабатывают поверхность сетки-основы для создания слоя носителя катализатора (оксида алюминия) и пропитки его золей частиц платины или платинового сплава:

1) обрабатывают сетку окунанием в золь гидроксида алюминия, содержащий ПАВ, с последующей ручной обработкой сухих участков сетки с помощью кисти или валика и удалением с поверхности сетки пены;

2) высушивают сетку с нанесенным золем при комнатной температуре;

3) после высыхания проводят термообработку сетки при нагреве до 700 °С;

4) проводят повторно операции, указанные в п. п. 1, 2 и 3;

5) с помощью кисти вручную наносят на сетку золь платины или платинового сплава (концентрация частиц платины или платинового сплава в золе 0.05–0.40 %). Расход золь при однократном нанесении 250–270 мг/м² сетки.

Диаметр КСН для аппаратов окисления аммиака УКЛ-7 равен 1650–1700 мм. Диаметр проволоки — 0.25 мм, размер ячейки — 0.50 мм. Золи платины, как это указано в патенте [29], получают в водном растворе (и наносят из этого же водного раствора) платиновой соли состава (% масс.):

платиновая соль	6.0-6.5
аммиак водный (25 % концентрации)	1.4-1.8
гелеобразующая добавка на основе целлюлозы	0.25-0.35
ПАВ	0.1-0.15
вода	до 100

Катализатор КСН выполняет двойную функцию: каталитическую и улавливающую. Так, при использовании трех сеток с общим количеством нанесенной платины 17.75 г, что по отношению к общей массе КСН (5546.8 г) составляет 0.40 %, после пробега катализаторного пакета в течение

8574 часов масса сеток КНС увеличилась до 5712.9 г. После проведенного аффинажа на содержание платиноидов получены результаты: Pt=135.4 г; Pd=19.4 г; Rh=11.3 г. Содержание платины в катализаторе КНС за счет улавливания платиноидов, теряющихся с первыми по ходу аммиачно-воздушной смеси (АВС) катализаторных платиноидных сеток за время указанного периода пробега, увеличилось в 7.6 раза, а в сумме всех платиноидов уловлено 166.1 г, что в 9.3 раза выше по отношению к количеству платины, нанесенной на поверхность КНС (16.6 г против 17.75 г). Эти данные подтверждают каталитические и улавливающие свойства катализаторных сеток КНС, позволяющие снизить безвозвратные потери платиноидов и уменьшить их использование в процессе.

К числу недостатков КНС необходимо отнести следующее:

1) высокая доля ручного труда (обмазывание вручную кистью или валиком металллической сетки золью гидроксида алюминия и платины; сворачивание готовой сетки в трубу для термообработки; многократная промежуточная рихтовка катализаторной сетки между операциями и др.), что не позволяет автоматизировать производственный процесс и получать КНС стабильного состава;

2) многократное сворачивание катализаторной сетки в трубу диаметром не менее 300 мм приводит к возникновению напряжений в месте соприкосновения оксида алюминия и металла, деформации сетки и к частичной потере катализаторного (улавливающего) слоя [30];

3) наличие в отработанном КНС оксида алюминия усложняет выделение платиноидов в процессе аффинажа.

Похожий технический прием известен из патента [31] при изготовлении катализатора на носителе с сотовой структурой

из оксида алюминия. Нанесение оксида алюминия проводят из соли $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ с последующей термической обработкой образца при температуре от 300 до 400 °С. На подготовленный носитель с сотовой структурой из оксида алюминия наносят платину из раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, содержащего 1 % эфира целлюлозы для увеличения вязкости раствора.

В другом патенте [32] катализатор готовят следующим образом. Тщательно перемешивают смесь 400 г оксида алюминия, 100 г гидроксида алюминия, используемого в качестве неорганического связующего, 1500 г воды, $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, содержащей 30 г платины, хлорида палладия, содержащего 15 г палладия, и подходящее количество соляной кислоты в шаровой мельнице с получением суспензии. Суспензию наносят распылением на внешнюю поверхность, обжигают при 500 °С в течение часа для термического разложения гидроксида алюминия и солей металлов платиновой группы с образованием слоя каталитического покрытия, содержащего оксид алюминия и катализаторы на основе металлов платиновой группы.

Катализатор СКУ для получения NO окислением NH_3

Для исключения перечисленных выше недостатков катализатора КНС предлагается вместо этого катализатора использовать сетчатый катализатор/улавнитель на основе угленовой ткани (СКУ). Золь платины или платинового сплава для приготовления этого катализатора готовят электро-конденсационным методом (ЭКМ) [33–40], суть которого заключается в пропускании с помощью искрового генератора высокочастотного электрического тока (800–1000 кГц, 600–900 В) между электродами и крупными частицами диспергируемого металла, помещёнными в жидкую фазу в межэлектродное пространство. Специальная конструкция

высокочастотного искрового генератора, питающегося от сети переменного тока (220 В, 50 Гц) обеспечивает получение вышеуказанных параметров, которые могут быть строго заданы или плавно регулироваться в ходе работы генератора.

В процессе работы генератора в жидкой фазе между электродами и частицами металла, помещёнными на дно реактора, создается незатухающий «тлеющий» искровой разряд. В искровом канале возникает высокая температура (до 10000 °С), что приводит к испарению металла в ограниченном объеме (образование «газового пузыря»). Последующее резкое понижение температуры «газового пузыря» в результате его контакта с жидкой фазой приводит к конденсации металлического пара с образованием высокодисперсных частиц металла, имеющих субмикронный размер (до 30 нм) и высокую удельную поверхность — до 300 м²/г.

Незатухающий «тлеющий» искровой разряд создается за счет использования элементов автоматического управления. Для получения СКУ в качестве жидкой фазы используют несмешивающиеся с водой органические жидкости, например, тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин). В этом случае получают органозоли металлов. Концентрация металлов в органозолях не превышает 3–5 % масс., что хорошо согласуется с заданным содержанием платиноидов в СКУ (0.05–0.40 %).

Органозоли металлов получают в специально сконструированном трёхфазном реакторе смешения в присутствии диспергированных пузырьков газа (азот), ускоряющих процесс искрового разряда [37, 39, 40]. Реактор имеет циркуляционный контур, обеспечивающий получение органозоля с заданной концентрацией металла. Для стабилизации органозоля в него вводят ПАВ, например, полиэтиленгликоль. На физико-химические характеристики

органозолей платины, полученных ЭКМ, оказывают влияние многие факторы, основные из которых приведены в таблице 2.

Носитель для катализатора СКУ, угленовую ткань, готовят в три стадии термическим пиролизом волокнистого целлюлозного материала при высоких температурах без доступа воздуха в инертной атмосфере в соответствии с [41]. На первой стадии (сушка, терморелаксация) процесс ведут в интервале температур 150-200 °С. На второй стадии (карбонизация) процесс заканчивают при температуре 700 °С. На третьей стадии (графитация) обработку ведут при температуре до 2500 °С. Каждая из этих температурных стадий характеризуется определенной продолжительностью и скоростью изменения (подъема) температуры. Изменение температуры в каждой стадии может иметь непрерывный или дискретный характер. Перед первой стадией процесса (изредка — перед второй стадией) целлюлозный материал обрабатывают различными химическими

соединениями (катализаторами, антипиренами и др.).

Для приготовления носителя для катализатора СКУ используют устройство, описанное в патенте [42]. Для фиксации катализатора СКУ в реакторе может быть использован пакет разделительных сеток из сплава Х23Ю5Т. Подобное техническое решение было использовано в работе [43] — при использовании слоя платиноидных сеток под слоем сеток размещают сотовую регулярную структуру — блочный катализатор или насадку.

Катализатор СКУ готовят переносным методом с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт — одним из наиболее перспективных инструментальных методов, позволяющим формировать молекулярные монослои на поверхности жидкости и производить на их основе сборку пленочных структур на твердых поверхностях [44-46]. Графитизированную ткань с помощью специальных валков погружают в ванну с водой (или водным раствором), как это показано на рисунке 4.

Таблица 2 — Физико-химические характеристики органозолей платины, полученных ЭКМ. Жидкая фаза — тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин)

Напряжение, В	Частота, кГц	Продолжительность работы искрового генератора, мин	Концентрация Pt в органозоле, % масс	$S_{уд}$, м ² /г	Средний диаметр частиц Pt, нм
700	850	10	0.03	165	18.5
700	900	20	0.06	138	20.1
600	800	30	0.15	140	17.9
900	900	50	0.38	142	18.6
700	850	90	0.43	127	20.2
850	700	110	0.52	128	21.0
700	850	70	0.35	121	18.5
800	850	80	0.42	123	19.6
850	850	85	0.56	158	20.1
600	850	95	0.55	144	20.2
900	850	100	0.61	156	21.4
700	850	75	0.48	157	19.6

На водную поверхность ванны помещают из специального дозирующего устройства тонкий слой (монослой) органической жидкой фазы, не смешивающейся с водой и содержащей нанодисперсные частицы платины. С помощью приемного валика перемещают слой графитизированной ткани с такой скоростью, чтобы обеспечить нанесение монослоя на ее поверхность. Скорость вращения приемного валика связана со специальным дозирующим устройством, обеспечивающим нанесение равномерного покрытия графитизированной ткани. После нанесения покрытия углеродная ткань с нанесенными наночастицами платины проходит отжим и термофиксацию. При необходимости процесс может быть повторен. Пары органической фазы со стадии термофиксации улавливают, конденсируют и повторно используют в процессе (на рисунке 4 не показано).

Приготовление катализатора СКУ имеет ряд технологических преимуществ перед катализатором КНС:

1. минимизировано число операций, предусматривающих использование ручного труда;
2. процесс может быть легко автоматизирован за счет регулирования скорости движения углеродной ткани в ванне (рисунок 4) и концентрации металла в золе металла;
3. отсутствует промежуточный носитель активного компонента катализатора (оксид алюминия в случае катализатора КНС), что исключает частичную потерю катализаторного/улавливающего слоя;
4. процесс аффинажа может быть значительно упрощен из-за отсутствия в отработанном катализаторе металлической сетки и промежуточного носителя катализатора — оксида алюминия.

По-видимому, процесс аффинажа может быть замещен процессом регенерации катализатора «Pt на электрографите», который используется в процессе получения ГАС гидрированием NO в среде серной кислоты [47].

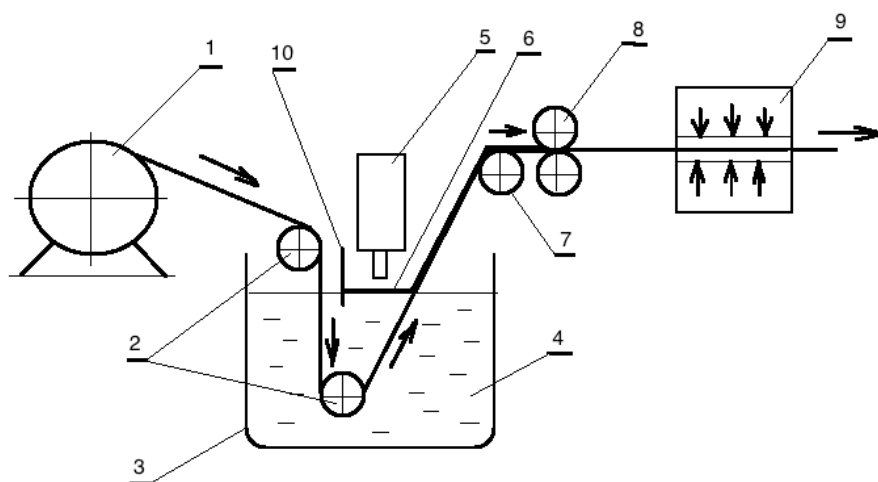


Рисунок 4 — Принципиальная технологическая схема получения катализатора СКУ переносным методом. 1 — углеродная ткань после стадии графитизации; 2 — специальные валки; 3 — ванна; 4 — вода (водный раствор); 5 — дозирующее устройство; 6 — органическая жидкая фаза; 7 — приемный валик; 8 — стадия отжима; 9 — стадия термофиксации; 10 — перегородка

Помимо использования катализатора Pt/угленовая ткань в процессе окисления NH_3 до NO перспективным также может быть его применение в трехфазном каталитическом реакторе смешения (рисунок 5), состоящим из:

- цилиндрического корпуса, эллиптической крышки и эллиптического днища;
- перемешивающего устройства с приводом, размещенным на эллиптической крышке (на рисунке 5 привод не показан), и внутренней мешалкой, закрепленной на валу, представляющим собой трубу большого диаметра с жестко закреплённой на поверхности трубы мешалкой и с опорой трубы на подшипник, обеспечивающий свободное вращение трубы большого диаметра с мешалкой относительно остальных конструктивных элементов реактора;

- устройства для ввода газообразных реагентов, представляющего собой полую тарелку, расположенную между эллиптическим днищем и цилиндрическим корпусом и жестко фиксированную с помощью фланцевого соединения, соединяющего эллиптическое днище и цилиндрический корпус, причём полая тарелка имеет в верхней части отверстия, равномерно распределенные по верхней части тарелки и предназначенные для ввода газообразных реагентов в реакционный объём и имеет сквозные отверстия, обеспечивающие изолированный ввод жидкой фазы через полую тарелку без соприкосновения жидкой фазы с газообразными реагентами в реакционный объём, расположенный выше полую тарелки;

- штуцеров для ввода в реакционный объём жидкой фазы, для вывода газообразных продуктов реакции, для вывода из реакционного объёма жидкой фазы;

- теплообменной рубашки, расположенной с внешней стороны эллиптического днища и цилиндрического корпуса (на рисунке 5 не показано);

- системы циркуляции, расположенной снаружи реактора, включающей трубопровод, насос и теплообменное устройство и обеспечивающей циркуляцию продуктов реакции и исходных реагентов (на рисунке 5 не показано);

- тарельчатого пеногасителя, расположенного в нижней части эллиптической крышки.

Подвод газообразных реагентов к полую тарелку осуществляют с низа реактора по трубе большого диаметра, расположенной вертикально в центре реактора в нижней его части, причём труба большого диаметра конструктивно объединена с полую тарелкой и эллиптическим днищем, и они представляют собой единое целое.

Вертикально в центре реактора над полую тарелкой с опорой на полую тарелку установлен патрубок, в верхней части которого расположена опора для подшипника, причём вертикальное положение патрубка фиксируется трубой малого диаметра, расположенной соосно с трубой большого диаметра и жестко с ней связанной.

При использовании двух несмешивающихся газообразных реагентов патрубок имеет дополнительные отверстия для ввода в реакционный объём по трубе малого диаметра одного из газообразных реагентов.

Катализатор используют в виде кольцевого каталитического блока, расположенного между цилиндрическим корпусом и мешалкой и опирающегося на полую тарелку.

Кольцевой каталитический блок представляет собой кольцевой цилиндр, с внешней стороны имеющий металлическую сетку или перфорированный металл с отверстиями, обеспечивающими свободное прохождение газовой и жидкой фаз.

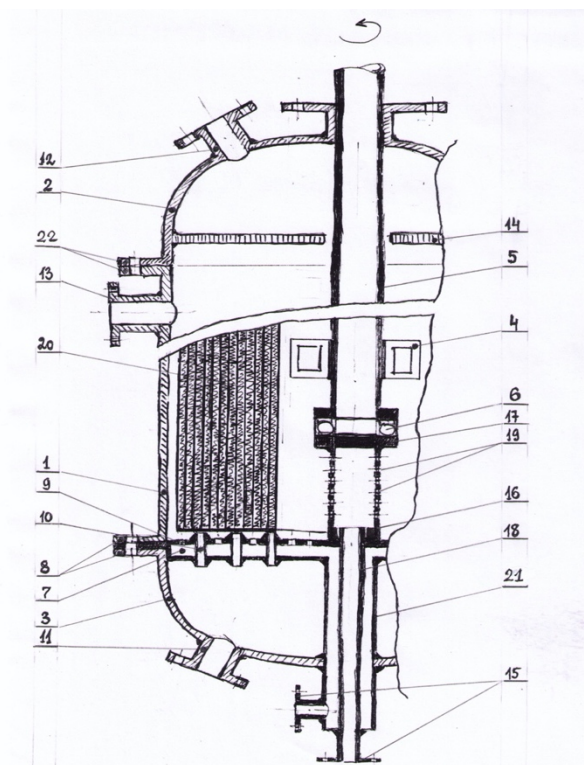


Рисунок 5 — Трёхфазный каталитический реактор смешения. 1 — цилиндрический корпус; 2 — эллиптическая крышка; 3 — эллиптическое днище; 4 — внутренняя мешалка; 5 — вал внутренней мешалки; 6 — подшипник; 7 — полая тарелка; 8 — нижнее фланцевое соединение; 9 — отверстия для ввода газообразных реагентов; 10 — сквозные отверстия для ввода жидкой фазы; 11 — штуцер для ввода жидкой фазы; 12 — штуцер для вывода газообразных продуктов; 13 — штуцер для вывода жидкой фазы; 14 — пеногаситель; 15 — штуцеры для подвода газообразных реагентов; 16 — патрубок; 17 — опора для подшипника; 18 — труба малого диаметра; 19 — дополнительные отверстия для ввода газообразных реагентов; 20 — кольцевой каталитический блок; 21 — труба большого диаметра; 22 — верхнее фланцевое соединение

Внутри кольцевого цилиндра располагается гетерогенный катализатор в виде ткани из углеродных волокон с нанесенными на ткань активными компонентами катализатора.

Реактор работает следующим образом (рисунок 5). В реактор через штуцер (11)

вводят жидкую фазу. Жидкая фаза через сквозные отверстия (10) в полую тарелку (7) поступает в реакционную зону, расположенную выше полую тарелку (7). В эту же реакционную зону через отверстия (9), расположенные в верхней части полую тарелку (7), поступает более лёгкий газообразный реагент (водород), а через отверстия (19), расположенные в патрубке (16), поступает более тяжёлый газовый реагент (оксид азота (II)). Жидкая фаза вместе с двумя газообразными реагентами интенсивно перемешивается с помощью внутренней мешалки (4) и реагирует с газообразными реагентами в кольцевом каталитическом блоке (20). Пенно-газовый слой разрушается с помощью пеногасителя (14) и газообразные продукты выводятся из реактора через штуцер (12). Жидкие продукты реакции выводятся из реактора через штуцер (13) и направляются в циркуляционную систему (на рисунке 5 не показана), в которой поддерживается заданная температура жидкой фазы с помощью дополнительного теплообменного устройства (на рисунке 5 не показано). Часть жидкой фазы рециркулируют через штуцер (11) в реактор, а оставшуюся часть либо направляют в другой реактор, либо выводят в качестве продукта реакции.

Использование катализатора в виде кольцевого каталитического блока позволяет полностью исключить флотационный режим процесса и более полно использовать реакционный объём реактора. Другими преимуществами данного реактора являются:

а) отдельная подача в реакционный объём двух газов, что исключает образование взрывоопасной смеси;

б) проведение процесса в кинетической области за счёт интенсивного перемешивания;

в) высокая надёжность конструкции реактора обеспечивается наличием

фиксирующих и опорных элементов внутренних устройств реактора.

Заключение

По результатам проведенного в работе исследования можно сделать следующие основные выводы:

1. проанализированы источники получения водорода в процессе переработки отходов в сопряженном Комплексе ВТПК+БАТ и возможность использования водорода при получении ГАС;

2. подробно рассмотрена первая стадия получения ГАС — получение нитрозных газов высокотемпературным окислением аммиака и Pt-содержащие катализаторы, используемые в этом процессе; проанализированы недостатки процесса, связанные с использованием известных КНС-катализаторов этого процесса;

3. предложен новый сетчатый катализатор на основе угленовой ткани (СКУ) и описаны основные стадии получения этого катализатора; приведены экспериментальные физико-химические характеристики прекурсора катализатора;

4. сравнением катализаторов КНС и СКУ показаны преимущества последнего;

5. высказано предположение о целесообразности использования получаемого в сопряженном Комплексе ВТПК+БАТ водорода непосредственно в АПКК в БХП на установке получения ГАС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Артемов А. В., Вошинин С. А., Переславцев А. В., Кулыгин В. М. Перспективные аспекты плазменной переработки стеклосодержащих отходов. *Твердые бытовые отходы*, 2018, №3, с. 39–43.

[2]. Артемов А. В., Переславцев А. В., Вошинин С. А. и др. Получение базальтовых волокон из базальтоподобного шлака плазменной переработки отходов. *Химическая технология*, 2021, т. 22, № 7, с. 294–298.

[3]. Артемов А. В., Переславцев А. В., Вошинин С. А. и др. Декарбонизация в совмещенном процессе получения биодизельного топлива (техико-экономический анализ). *Энергия: экономика, техника, экология*, 2022, № 7, с. 55–69.

[4]. Bando exploration Regione Toscana. Incontro di approfondimento su Tecnologia Waste to Chemicals (W2C). *Waste to Chemicals a new concept of biorefinery, 14th Concaawe Symposium*, 2022, Firenze, 8 giugno, p. 1–9.

[5]. Огарков А. А. Производство капролактама. *Российский химический журнал*, 2006, т. 50, № 3, с. 25–30.

[6]. Бобровская А. Н., Симонов П. А., Квон Р. И. и др. Получение сульфата гидроксилamina гидрированием NO на катализаторе Pt/Графит: II. Влияние условий осуществления реакции и физико-химического состояния катализатора на выход продуктов. *Катализ в промышленности*, 2019, т. 19, № 4, с. 275–288.

[7]. Герасименко В. И., Огарков А. А., Ардамаков С. В. и др. Технологические аспекты синтеза гидроксиламинсульфата. *Российский химический журнал*, 2006, т. 50, № 3, с. 64–71.

[8]. Патент РФ 2305657. Способ управления процессом получения гидроксиламин-сульфата. МПК C01B 21/14. Герасименко В. И., Огарков А. А., Ардамаков С. В. и др. Оpubл. 10.09.2007, БИ 3 25.

[9]. Соловьев С. А., Кириенко П. И. Разработка структурированного катализатора для селективного восстановления O₂ водородом в присутствии NO. *Катализ в промышленности*, 2010, № 4, с. 13–20.

[10]. Караваев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. П. Каталитическое окисление аммиака. М., Химия, 1983, 232 с.

[11]. Патент РФ 982777. Конвертер аммиака. МПК B01J 8/04.

Астановский Л. З., Гохгут А. Ф., Сявриков А. Я. и др. Оpubл. 23.12.1982, БИ № 47.

[12]. Патент РФ 1509109. Конвертер аммиака. МПК В01J 8/04. Астановский Л. З., Сявриков А. Я., Круглянский В. Я. и др. Оpubл. 23.09.1989, БИ № 35.

[13]. Патент РФ 1813557. Аппарат окисления аммиака. МПК В01J 8/02. Орел Г. В., Гайворонский А. Н. Оpubл. 07.05.1993, БИ № 17.

[14]. Патент РФ 2632685. Реактор для окисления аммиака с внутренним фильтровальным элементом. МПК В01J 8/02. Фокс Р. А. Оpubл. 27.04.2016, БИ № 12.

[15]. Патент РФ 2717801. Реактор для каталитической парокислородной конверсии аммиака. МПК В01J 8/02, МПК В01J 19/24. Ардамаков С. В., Герасименко А. В., Лукьянов И. В. Оpubл. 25.03.2020, БИ № 9.

[16]. Артемов А. В., Дюбанов М. В., Ардамаков С. В. Взрывобезопасный каталитический синтез гидроксиламинсульфата. *Промышленные процессы и технологии*, 2022, т. 2, № 2(4), с. 38–49.

[17]. Артемов А. В., Дюбанов М. В., Ардамаков С. В. Катализаторы синтеза гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) водородом в серной кислоте. *Промышленные процессы и технологии*, 2022, т. 2, № 3(5), с. 57–75.

[18]. Носков А. С. Промышленные каталитические реакторы и их особенности. *Промышленный катализ в лекциях*, 2006, № 4, с. 57–59.

[19]. Бесков В. С., Бурштейн Е. А., Ванчурин В. И. и др. Моделирование окисления аммиака на оксидном блочном катализаторе. *Катализ в промышленности*, 2010, № 3, с. 45–48.

[20]. Бесков В. С., Флок В. К. Моделирование каталитических процессов и реакторов. М., Химия, 1991, 256 с.

[21]. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М., Мир, 1984, 520 с.

[22]. Носков А. С. Новая крупнотоннажная технология получения закиси азота. *Катализ в промышленности*, 2004, № 1, с. 5–11.

[23]. Патент РФ 2392048. Уловитель платиноидов из газовой смеси. МПК В01J 23/44. Чернышев В. И. Оpubл. 20.06.2010, БИ № 17.

[24]. Патент РФ 2638927. Каталитическая система для конверсии аммиака. МПК В01J 23/42. Хальзов П. И., Звягин В. Н., Тушканов И. М. Оpubл. 19.12.2017, БИ № 35.

[25]. Бокий В. А. Катализаторы на сетчатых носителях. Сб. тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ», Новосибирск, 2011, т. 1, с. 180.

[26]. Бурштейн Е. А., Ванчурин В. И., Яценко А. В. Промышленный мониторинг потерь платиноидов при окислении аммиака в агрегатах УКЛ-7. *Катализ в промышленности*, 2014, № 3, с. 59–65.

[27]. Ванчурин В. И., Головня Е. В., Бурштейн Е. А., Яценко А. В. Исследование каталитических систем для окисления аммиака в опытно-промышленных условиях. *Катализ в промышленности*, 2007, № 3, с. 38–42.

[28]. Бесков В. С., Бурштейн Е. А., Головня Е. В., Ванчурин В. И. Моделирование процесса окисления аммиака на платиновых сетках. *Катализ в промышленности*, 2008, № 2, с. 31–36.

[29]. Патент РФ 2703560. Способ приготовления катализатора. МПК В01J 37/025. Лобко С. В., Сандалов И. П., Лавров А. А. Оpubл. 21.10.2019, БИ № 30.

[30]. Ильгамов М. А. Влияние поверхностных эффектов на изгиб и устойчивость нанопроволок. *Доклады Академии наук*, 2019, т. 488, № 2, с. 137–149.

- [31]. Патент Великобритании 1517122. Honey Comb Structured Catalysts Containing Noble Metals. МПК В01J 35/04. J. Stenzel, W. Wendler. Оpubл. 21.01.1976.
- [32]. Патент США 5278113. Catalytic Body and Process for Producing the Same. МПК В01J 37/02. Y.O. Hirakata, K. K Tsuzuki, H. W. Yawata, et al. Оpubл. 11.01.1994.
- [33]. Патент РФ 750821. Способ получения металлических высокодисперсных катализаторов. МПК В01J 37/34. Артемов А. В., Писаренко О. И., 1977.
- [34]. Артемов А. В., Лунина М. А., Хачатурян А. А. Высокодисперсные металлы – эффективные катализаторы жидкофазных процессов. *Журнал прикладной химии*, 1985, № 3, с. 591–595.
- [35]. Артемов А. В. Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов. *Катализ в промышленности*, 2001, № 2, с. 18–23.
- [36]. Артемов А. В., Жильцов В. А., Крутяков Ю. А. и др. Получение наноразмерных металлов электрическим разрядом в жидкостях. *Вопросы атомной науки и техники*, 2008, № 4, с. 150–154.
- [37]. Артемов А. В., Кулыгин В. М., Переславцев А. В. и др. Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости. *Катализ в промышленности*, 2011, № 5, с. 34–44.
- [38]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavitsev A. V., et al. Multiphase Catalysis Using Metal Nanoparticles Prepared via an Electric Discharge in a Liquid. *Catalysis in Industry*, 2012, v. 4, N 1, p. 51–58.
- [39]. Патент РФ 2437741. Способ получения нанодисперсных металлов в жидкой фазе. МПК В22F 9/14. Артемов А. В., Жильцов В. А., Крутяков Ю. А. и др. Оpubл. 27.12.2011, БИ № 36.
- [40]. Патент РФ 2430999. Устройство для получения высокодисперсных металлов в жидкой фазе. МПК В82В 3/00. Артемов А. В., Жильцов В. А., Крутяков Ю. А. и др. Оpubл. 10.10.2011, БИ № 28.
- [41]. Патент РФ 2596752. Способ получения углеродных волокнистых материалов. МПК D01F 9/16. Живетин В. В., Зайцев М. В., Артемов А. В. Оpubл. 10.09.2016, БИ № 25.
- [42]. Патент РФ 2645208. Устройство для получения углеродных волокнистых материалов. МПК D01F 9/16. Живетин В. В., Зайцев М. В., Артемов А. В. Оpubл. 04.05.2017, БИ № 13.
- [43]. Ванчурин В. И., Головня Е. В., Яценко А. В. Окисление аммиака на тканых и вязаных платиноидных сетках. *Катализ в промышленности*, 2011, № 6, с. 28–33.
- [44]. Lehn J. M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1995, p. 125–158.
- [45]. Becher J., Schamburg K. Molecular Engineering for Advanced Materials. *NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci.*, 1995, p. 68–92.
- [46]. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки. *Успехи физических наук*, 1988, т. 155, № 3, с. 443–480.
- [47]. Артемов А. В., Дюбанов М. В., Ардамаков С. В. Катализаторы синтеза гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) водородом в серной кислоте. *Промышленные процессы и технологии*, 2022, т. 2, № 3(5), с. 57–75.

Артемов Арсений Валерьевич — д-р хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Российская Федерация, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

Переславцев Александр Васильевич — канд. техн. наук, начальник лаборатории технологических применений низкотемпературной плазмы, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Российская Федерация, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

Воцинин Сергей Александрович — главный специалист, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (Российская Федерация, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

Дюбанов Михаил Викторович — начальник отдела материалов, Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук (Российская Федерация, 117342, Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6).

Ардамаков Сергей Витальевич — директор, ООО «Волгатехноол» (Российская Федерация, 445007, Тольятти, ул. Новозаводская, д. 6).

Реш Елизавета Алексеевна — Консультант отдела анализа, статистики и планирования Департамента государственной политики и регулирования в сфере обращения с отходами производства и потребления, Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (Российская Федерация, 125993, Москва, ул. Большая Грузинская, д. 4/6).

Waste plasma pyrolysis products processing: obtaining hydrogen and hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitrogen oxide (II) in sulfuric acid medium

A. V. Artemov^{*,1}, A. V. Pereslavl'tsev^{*}, S. A. Voshchinin^{*}, M. V. Dubanov^{**},
S. V. Ardamakov^{***}, E. A. Resh^{****}

^{*}National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

^{**}Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

^{***}LLC «Volgatekhnool», Togliatti, Russia

^{****}Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation, Moscow, Russia

Abstract

The data on obtaining hydrogen in the process of waste plasma processing are presented, and the feasibility of using hydrogen in the chemical processing block of the Regional Agro-Industrial-Communal Cluster is suggested. One of the possible directions for using hydrogen is the synthesis of hydroxylamine sulfate by hydrogenation of NO in the presence of a Pt/C catalyst in a sulfuric acid solution. The first stage of this synthesis, namely the oxidation of NH₃ to NO in the presence of platinum catalyst grids, is considered in detail. A new catalyst for this process is proposed — Pt, applied to carbon fabric using the Langmuir-Blodgett transfer method. A description of a three-phase catalytic reactor using Pt/C-fabric as a catalyst is provided.

Keywords

Plasma waste processing, hydrogen, hydroxylamine sulfate, synthesis, ammonia oxidation, catalysts.

REFERENCES

- | | |
|---|---|
| <p>[1]. Artemov A. V., Voshchinin S. A., Pereslavl'tsev A. V., Kulygin V. M. Perspektivnye aspekty plazmennoy pererabotki steklosoderzhashchikh otkhodov [Prospective aspects of plasma processing of glass-containing waste]. <i>Tverdye bytovye otkhody [Solid household waste]</i>, 2018, no. 3, pp. 39–43. (In Russ.)</p> | <p>[2]. Artemov A. V., Pereslavl'tsev A. V., Voshchinin S. A. i dr. Poluchenie bazal'tovykh volokon iz bazal'topodobnogo shlaka plazmennoy pererabotki otkhodov [Production of basalt fibers from basalt-like slag of plasma processing of waste]. <i>Khimicheskaya tekhnologiya [Chemical technology]</i>, 2021, vol. 22, no. 7, pp. 294–298. (In Russ.)</p> |
|---|---|

¹ Corresponding author:

Email: arsenyart@icloud.com

- [3]. Artemov A. V., Pereslavl'tsev A. V., Voshchinin S. A. i dr. Dekarbonizatsiya v sovmeshchennom protsesse polucheniya biodizel'nogo topliva (tekhniko-ekonomicheskii analiz) [Decarbonization in the combined process of producing biodiesel fuel (technical and economic analysis)]. *Energiya: ekonomika, tekhnika, ekologiya* [Energy: economics, technology, ecology], 2022, no. 7, pp. 55–69. (In Russ.)
- [4]. Bando exploration Regione Toscana. Incontro di approfondimento su Tecnologia Waste to Chemicals (W2C)/ Waste to Chemicals a new concept of biorefinery, *14th Concauwe Symposium*, 2022, Florence, June 8, p. 1-9.
- [5]. Ogarkov A. A. Proizvodstvo kaprolaktama [Production of caprolactam]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol. 50, no. 3, pp. 25–30. (In Russ.)
- [6]. Bobrovskaya A. N., Simonov P. A., Kwon R. I. et al. Polucheniye sulfata gidroksilamina gidrirovaniyem NO na katalizatore Pt/Grafit: II. Vliyaniye usloviy osushchestvleniya reaktsii i fiziko-khimicheskogo sostoyaniya katalizatora na vykhod produktov [Preparation of hydroxylamine sulfate by NO reduction on Pt/Graphite catalyst: II. Effect of reaction conditions and catalyst physicochemical state on product yield]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2019, vol. 19, no. 4, pp. 275–288. (In Russ.)
- [7]. Gerasimenko V. I., Ogarkov A. A., Ardamanov S. V. et al. Tekhnologicheskiye aspekty sinteza gidroksilamin-sulfata [Technological aspects of hydroxylamine sulfate synthesis]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2006, vol. 50, no. 3, pp. 64-71. (In Russ.)
- [8]. Patent RF 2305657. Sposob upravleniya protsessom polucheniya gidroksilamin-sulfata [Method for controlling the process of obtaining hydroxylamine sulfate]. Gerasimenko V. I., Ogarkov A. A., Ardamanov S. V. et al. Publ. 10.09.2007, BI 3 25. (In Russ.)
- [9]. Solovyev S. A., Kirienko P. I. Razrabotka strukturirovannogo katalizatora dlya selektivnogo vosstanovleniya O₂ vodorodom v prisutstvii NO [Development of a structured catalyst for selective reduction of O₂ by hydrogen in the presence of NO]. *Kataliz v promyshlennosti* [Catalysis in industry], 2010, no. 4, pp. 13–20. (In Russ.)
- [10]. Karavaev M. M., Zasorin A. P., Kleshchev N. P. Kataliticheskoye okisleniye ammoniaka [Catalytic oxidation of ammonia]. Moscow: Khimiya Publ., 1983, 232 p. (In Russ.)
- [11]. Patent RF 982777. Konverter ammiaka [Ammonia converter]. MPC B01J 8/04. Astanovskii L. Z., Gokhgut A. F., Syavrikov A. Ya. et al. Publ. 23.12.1982, Bull. No. 47. (In Russ.)
- [12]. Patent RF 1509109. Konverter ammiaka [Ammonia converter]. MPC B01J 8/04. Astanovskii L. Z., Syavrikov A. Ya., Kruglyanskii V. Ya. et al. Publ. 23.09.1989, Bull. No. 35. (In Russ.)
- [13]. Patent RF 1813557. Apparat okisleniya ammiaka [Ammonia oxidation apparatus]. MPC B01J 8/02. Orel G. V., Gaivoronskii A. N. Publ. 07.05.1993, Bull. No. 17. (In Russ.)
- [14]. Patent RF 2632685. Reaktor dlya okisleniya ammiaka s vnutrennim fil'trovatelnym elementom [Reactor for ammonia oxidation with internal filtering element]. MPC B01J 8/02. Fox R. A. Publ. 27.04.2016, Bull. No. 12. (In Russ.)
- [15]. Patent RF 2717801. Reaktor dlya kataliticheskoi parokislorodnoi koverstii ammiaka [Reactor for catalytic steam-oxygen conversion of ammonia]. MPC B01J 8/02, MPC B01J 19/24. Ardamakov S. V., Gerasimenko A. V., Luk'yanov I. V. Publ. 25.03.2020, Bull. No. 9. (In Russ.)

- [16]. Artemov A. V., Dyubanov M. V., Ardamakov S. V. Vzryvobezopasnyi kataliticheskii sintez gidroksilaminsulfata [Explosion-proof catalytic synthesis of hydroxylamine sulfate]. *Promyshlennyye protsessy i tekhnologii [Industrial Processes and Technologies]*, 2022, vol. 2, no. 2(4), pp. 38–49. (In Russ.)
- [17]. Artemov A. V., Dyubanov M. V., Ardamakov S. V. Katalizatory sinteza gidroksilaminsulfata gidrirovaniem oksida azota (II) vodorodom v sernoi kislot [Catalysts for the synthesis of hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitrogen oxide (II) in sulfuric acid]. *Promyshlennyye protsessy i tekhnologii [Industrial Processes and Technologies]*, 2022, vol. 2, no. 3(5), pp. 57–75. (In Russ.)
- [18]. Noskov A. S. Promyshlennyye kataliticheskie reaktory i ikh osobennosti [Industrial catalytic reactors and their features]. *Promyshlennyyi kataliz v lektsiyakh [Industrial Catalysis in Lectures]*, 2006, no. 4, pp. 57–59. (In Russ.)
- [19]. Beskov V. S., Burstein E. A., Vanchurin V. I. et al. Modelirovanie okisleniya ammiaka na oksidnom blochnom katalizatore [Modeling of ammonia oxidation on an oxide block catalyst]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2010, No. 3, pp. 45–48. (In Russ.)
- [20]. Beskov V. S., Flok V. K. Modelirovanie kataliticheskikh protsessov i reaktorov [Modeling of catalytic processes and reactors]. Moscow, Khimiya Publ., 1991, 256 p. (In Russ.)
- [21]. Setterfield Ch. Prakticheskii kurs geterogennogo kataliza [Practical course on heterogeneous catalysis]. Moscow, Mir Publ., 1984, 520 p. (In Russ.)
- [22]. Noskov A. S. Novaya krupnotonnazhnaya tekhnologiya polucheniya zakisi azota [New large-scale technology for nitrogen oxide production]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2004, No. 1, pp. 5–11. (In Russ.)
- [23]. Patent RF 2392048. Ulovitel platinoidov iz gazovoi smesi [Catcher of platinum metals from gas mixture]. MPK B01J 23/44. Chernyshev V. I. Publ. 20.06.2010, BI No. 17. (In Russ.)
- [24]. Patent RF 2638927. Kataliticheskaya sistema dlya konversii ammiaka [Catalytic system for ammonia conversion]. MPK B01J 23/42. Khalbzov P. I., Zvyagin V. N., Tushkanov I. M. Publ. 19.12.2017, BI No. 35. (In Russ.)
- [25]. Bokii V. A. Katalizatory na setchatykh nositelyakh [Catalysts on mesh supports]. Collection of abstracts of the Russian congress on catalysis "Roskataliz", Novosibirsk Publ., 2011, vol. 1, pp. 180. (In Russ.)
- [26]. Burstein E. A., Vanchurin V. I., Yaschenko A. V. Promyshlennyyi monitoring poter platinoidov pri okislenii ammiaka v agregatakh UKL-7 [Industrial monitoring of platinum losses during ammonia oxidation in UKL-7 units]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2014, No. 3, pp. 59–65. (In Russ.)
- [27]. Vanchurin V. I., Golovnya E. V., Burstein E. A., Yaschenko A. V. Issledovanie kataliticheskikh sistem dlya okisleniya ammiaka v opytно-promyshlennykh usloviyakh [Investigation of catalytic systems for ammonia oxidation under pilot-plant conditions]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2007, No. 3, pp. 38–42. (In Russ.)
- [28]. Beskov V. S., Burstein E. A., Golovnya E. V., Vanchurin V. I. Modelirovanie protsessa okisleniya ammiaka na platinovykh setkakh [Modeling of the process of ammonia oxidation on platinum meshes]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2008, No. 2, pp. 31–36. (In Russ.)
- [29]. Patent RF 2703560. Sposob prigotovleniya katalizatora [Method for preparing a catalyst]. MPK B01J 37/025.

Lobko S. V., Sandalov I. P., Lavrov A. A. Publ. 21.10.2019, BI No. 30. (In Russ.)

[30]. Il'gamov M. A. Vliyanie poverkhnostnykh effektov na izgib i ustoychivost' nanoprovod [Influence of surface effects on the bending and stability of nanowires]. *Doklady Akademii nauk [reports of the Academy of Sciences]*, 2019, vol. 488, No. 2, pp. 137–149. (In Russ.)

[31]. Patent UK 1517122. Honey Comb Structured Catalysts Containing Noble Metals. MPK B01J 35/04. J. Stenzel, W. Wendler. Publ. 21.01.1976.

[32]. Patent USA 5278113. Catalytic Body and Process for Producing the Same. MPK B01J 37/02. Y. O. Hirakata, K. K. Tsuzuki, H. W. Yawata, i dr. Publ. 11.01.1994.

[33]. Patent RF 750821. Sposob polucheniya metallicheskich vysokodispersnykh katalizatorov [Method for producing metallic highly dispersed catalysts]. MPK B01J 37/34. Artemov A. V., Pisarenko O. I., 1977. (In Russ.)

[34]. Artemov A. V., Lunina M. A., Khachatryan A. A. Vysokodispersnye metally – effektivnye katalizatory zhidkofaznykh protsessov [Highly dispersed metals - effective catalysts for liquid-phase processes]. *Zhurnal prikladnoi khimii [Journal of Applied Chemistry]*, 1985, No. 3, pp. 591–595. (In Russ.)

[35]. Artemov A. V. Novye vysokoeffektivnye katalizatory zhidkofaznykh okisitel'nykh protsessov [New highly effective catalysts for liquid-phase oxidation processes]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2001, No. 2, pp. 18–23. (In Russ.)

[36]. Artemov A. V., Zhiltsov V. A., Krutyakov Yu. A. et al. Poluchenie nanorazmernykh metallov elektricheskim razryadom v zhidkostyakh [Obtaining nanosized metals by electric discharge in liquids]. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki [Atomic Energy and Technology journal]*, 2008, No. 4, pp. 150–154. (In Russ.)

[37]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavitsev A. V., et al. Mnogofaznyy kataliz s ispol'zovaniem nanochastits metallov, poluchennykh elektricheskim razryadom v zhidkosti [Multiphase Catalysis Using Metal Nanoparticles Prepared via an Electric Discharge in a Liquid]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2011, No. 5, p. 34–44. (In Russ.)

[38]. Artemov A. V., Kulygin V. M., Pereslavitsev A. V. et al. Multiphase catalysis using metal nanoparticles obtained by electric discharge in a liquid. *Catalysis in Industry*, 2012, vol. 4, no. 1, pp. 51–58.

[39]. Patent RF 2437741. Sposob polucheniya nanodispersnykh metallov v zhidkoy faze [Method for Producing Nanodispersed Metals in a Liquid Phase]. MKP B22F 9/14. Artemov A. V., Zhiltsov V. A., Krutyakov Yu. A., i dr. Publ. 27.12.2011, BI No. 36. (In Russ.)

[40]. Patent RF 2430999. Ustroystvo dlya polucheniya vysokodispersnykh metallov v zhidkoy faze [Device for Producing Highly Dispersed Metals in a Liquid Phase]. MKP B82B 3/00. Artemov A. V., Zhiltsov V. A., Krutyakov Yu. A., et al. Publ. 10.10.2011, BI No. 28. (In Russ.)

[41]. Patent RF 2596752. Sposob polucheniya uglerodnykh voloknistykh materialov [Method for producing carbon fibrous materials]. MKP D01F 9/16. Zhivetin V. V., Zaytsev M. V., Artemov A. V. Publ. 10.09.2016, BI No. 25. (In Russ.)

[42]. Patent RF 2645208. Ustroystvo dlya polucheniya uglerodnykh voloknistykh materialov [Device for producing carbon fibrous materials]. MPK D01F 9/16. Zhivetin V. V., Zaytsev M. V., Artemov A. V. Publ. 04.05.2017, BI No. 13. (In Russ.)

[43]. Vanchurin V. I., Golovnya E. V., Yatsenko A. V. Okislenie ammiaka na tkanykh i vyazanykh platinoidnykh setkakh [Oxidation of ammonia on woven and knitted

platinum grids]. *Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in Industry]*, 2011, No. 6, pp. 28–33. (In Russ.)

[44]. Lehn J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1995, p. 125–158.

[45]. Becher J., Schamburg K. *Molecular Engineering for Advanced Materials*. NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci., 1995, pp. 68–92.

[46]. Blinov L. M. Lengmyurovskie plenki [Langmuir films]. *Uspekhi fizicheskikh*

nauk [Successes of Physical Sciences], 1988, vol. 155, No. 3, pp. 443–480. (In Russ.)

[47]. Artemov A. V., Dyubanov M. V., Ardamaov S. V. Katalizatory sinteza gidroksilamin-sulfata gidrirovaniem oksida azota (P) vodorodom v sernoj kislote [Catalysts for the synthesis of hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitrogen oxide (P) in sulfuric acid]. *Promyshlennyye processy i tehnologii [Industrial processes and technologies]*, 2022, vol. 2, No. 3(5), pp. 57–75. (In Russ.)

Artemov A. V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Leading Researcher, National Research Center «Kurchatov Institute» (Academician Kurchatov Square, 1, Moscow, 123182, Russian Federation).

Pereslavitsev A. V. — Cand. Sc. (Eng.), Head of the Laboratory of Technological Application of Low-Temperature Plasma of the National Research Center "Kurchatov Institute" (Academician Kurchatov Square, 1, Moscow, 123182, Russian Federation).

Voshchinin S. A. — Chief Specialist of the State Research Center "Kurchatov Institute" (Academician Kurchatov Square, 1, Moscow, 123182, Russian Federation).

Dubanov M. V. — Head Of Materials Department, Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences (Profsoyuznaya st., 65, building 6, Moscow, 117342, Russian Federation).

Ardamakov S. V. — director of LLC «Volgatekhnool» (Novozavodskaya str., 6, Togliatti, 445007, Russian Federation).

Resh E. A. — Consultant, Department of Analysis, Statistics and Planning, Department of State Policy and Regulation in the Field of Industrial and Consumer Waste Management, Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation (Bolshaya Gruzinskaya st., 4/6, 125993, Moscow, Russian Federation).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Переработка продуктов плазменного пиролиза отходов: получение водорода и гидроксиламинсульфата гидрированием оксида азота (II) в среде серной кислоты / А. В. Артемов, А. В. Переславцев, С. А. Вошинин, М. В. Дюбанов, С. В. Ардамаков, Е. А. Реш // Промышленные процессы и технологии. 2023. Т. 3. № 3(10). С. 10–31.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-3(10)-10-31

Please cite this article as:

Artemov A. V., Pereslavitsev A. V., Voshchinin S. A., Dubanov M. V., Ardamakov S. V., Resh E. A. Waste plasma pyrolysis products processing: obtaining hydrogen and hydroxylamine sulfate by hydrogenation of nitrogen oxide (II) in sulfuric acid medium. *Industrial processes and Technologies*, 2023, vol. 3, no. 3(10), pp. 10–31.

DOI: 10.37816/2713-0789-2023-3-3(10)-10-31