

УДК 544.478-03

¹В. С. Емельянова*, ¹Б.Т. Досумова, ¹У. Джатканбаева, ¹Э.М. Шакиев, ²Х. Курокава,
¹Ж.К. Каирбеков, ¹Д.Ж. Мухитова, ¹Т.В. Шакиева, ¹Ж.К. Мылтыкбаева

¹НИИ Новых химических технологий и материалов, Казахстан, г. Алматы

²Университет Саитама, Япония, г. Саитама

*E-mail: niinhtm@mail.ru

Микросферические катализаторы низкотемпературного окисления сульфита натрия кислородом в водных растворах

С помощью современных физико-химических методов (РФД, сканирующая электронная микроскопия, БЭТ, элементный и химический анализ) изучен состав и структура микросферических алюмосиликатов зол тепло-электроцентралей (ТЭЦ). Кинетическим и потенциометрическим методами изучена активность микросфер в реакции окисления Na_2SO_3 кислородом. С помощью ЭПР и Мёссбауэровской спектроскопии установлено, что железо входит в состав ценосфер в двух состояниях Fe^{3+} и Fe^{2+} , при этом в области содержания железа 3-4 масс. % железо ($3+$) находится в виде одиночных ионов в алюмосиликатной матрице.

Ключевые слова: алюмосиликатные микросферы, зола-унос ТЭЦ, катализатор, окисление, сульфит

V.S.Yemelyanova, B.T. Dosumova, U. Dzhatkanbaeva, E.M. Shakiyev, H. Kurokava, Zh.K. Kairbekov,
 D.Zh. Muhitova, T. . Shakiyeva, Zh.K. Myltykbaeva

The microspheric catalysts of sodium sulphite low-temperature oxidation by oxygen in water solutions

The composition and structure of the microspheric aluminosilicates of Central Heating and Power Plants (CHPP) ashes is studied with the help of modern physical-chemical methods (XRD, scanning electronic microscopy, BET, elemental and chemical analysis). The microspheres activity in the reaction of Na_2SO_3 oxidation by oxygen is studied by kinetic and potentiometric methods. By means of EPR and Mössbauer spectroscopy it is established that iron enter into the composition of cenospheres in two states Fe^{3+} and Fe^{2+} , thus, in the field of the iron content 3-4 wt. % the iron ($3+$) is in the form of single ions in an aluminosilicate matrix.

Key words: aluminosilicate microspheres, CHPP fly ash, catalyst, oxidation, sulfite.

В.С. Емельянова, Б.Т. Досумова, У. Джатканбаева, Э.М. Шакиев, Х. Курокава, Ж.К. Қайырбеков,
 Д.Ж. Мухитова, Т.В. Шакиева, Ж.К. Мылтыкбаева

Сулы ерітіндіде натрий сульфитын оттегімен төмен температурада тотықтыру процесінің микросфералық катализаторлары

Заманауи физика-химиялық әдістер (РФЭ, сканерлейтін электронды микроскопия, БЭТ, элементті және химиялық талдау) арқылы ЖЭС күлдегі микросфералық алюмосиликаттардың құрамы мен құрылымы зерттелген. Кинетика және потенциометрия әдістерімен натрий сульфитін оттегімен тотықтыру реакциясындағы микросфералардың белсенділігі анықталған. ЭПР- және Мёссбауэр-спектроскопия арқылы ценосфера құрамында темір екі күйінде (Fe^{2+} және Fe^{3+}) кездесетіндігі дәлелденген. Темір 3-4 масс.% болған жағдайда темір ($3+$) алюмосиликатты матрицада жеке ион түрінде болатындығы анықталған.

Түйін сөздер: алюмосиликатты микросфералар, ЖЭС ұшатын күл, катализатор, тотықтыру, сульфит.

Введение

Большинство областей производства на современном этапе развития требуют использования новых экологически чистых и

функциональных материалов. Существует немало материалов, долгое время использующихся ограниченно из-за недостатка информации об их свойствах и возможностях применения. К таким материалам относятся

и пустотелые или полые алюмосиликатные микросферы.

Полые микросферы – обобщенное название мелкозернистых наполнителей, имеющих различное происхождение и применение, но обладающих следующими общими свойствами: размер, как правило, менее 0,5 мм; форма – пустотелая сфера; материал, как правило, – алюмосиликатное стекло. Характерными свойствами, благодаря которым данный вид дисперсных материалов требует выделения в группу, являются малый размер, сферическая форма, легкость и химическая инертность.

Основой для образования техногенных микросфер – зольных алюмосиликатных микросфер (ЗАМ) – являются пылеугольные котлы ТЭС.

В полости микросфер находятся преимущественно CO_2 , N_2 и в незначительном количестве H_2O [1], однако при их попадании в воду при гидроудалении содержание воды во внутренней полости увеличивается до 86 % (об.) [2].

Стоимость отдельных видов ЗАМ может достигать 5-10 долларов за килограмм. Затраты на их переработку (сбор, сушка и классификация) не превышают 0,1 доллара за килограмм. Поэтому предприятия, имеющие доступ к такому ресурсу, как всплывшие на поверхность прудов отстойников ЗАМ, оставляют без внимания остальные компоненты золошлаков. Комплексная переработка отходов ТЭС и выделение из золы-уноса не только самых легких, но и более тяжелых, не всплывающих на поверхности воды (толстостенных) ЗАМ, мелкодисперсных компонентов, обладающих пуццолановыми свойствами, недожога, ферросилициевых и железистых микро-шариков сделала бы переработку отвалов рентабельным и, помимо рационального использования вторичных ресурсов, решала бы также экологическую проблему [3].

В последнее время наметилась тенденция использования микросфер в нефтехимии [4] в качестве катализаторов крекинга и гидроблагораживания нефтяных дистиллятов.

В данной статье впервые приведены результаты использования микросфер золы-уноса

в качестве катализатора низкотемпературной активации кислорода на примере модельной реакции окисления сульфита натрия в водном растворе:



Эксперимент

Фазовый состав алюмосиликатных микросфер (ценосфер) определяли используя метод Ритвельда на порошковом Рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Rigaki) с твердотельным детектором и двухпозиционным графитовым монохроматором для $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,15406$ нм), мощность генератора 40 кВ и 40 мА, интервал измерения (2θ); $10-70^\circ$, скорость сканирования 4° мин^{-1} .

Строение оболочки ценосфер изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi High-Technologies Corporation, S-2400 с ускоряющим напряжением 15 кВ.

Удельную поверхность ценосфер рассчитывали по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, измеренным на приборе Bell SORP (Bell Japan Inc.).

Элементный и химический анализ проводили, используя рентгенофлуоресцентный спектрометр Thermo Fisher Scientific K/K/ Flash EA 1112.

В Университете Saitama опыты проводили во встряхиваемом изотермическом реакторе по поглощению кислорода.

В НИИ Новых химических технологий и материалов кинетику окисления сульфита натрия кислородом изучали в стационарных условиях, используя стеклянный безградиентный термостатированный реактор типа «утка» (рисунок 1), снабженный потенциометрическим устройством. Кинетический режим обеспечивали интенсивным встряхиванием реактора (300-400 качаний в минуту), объем жидкой фазы составлял не более 40 см^3 , при общем объеме реактора 180 см^3 . За скоростью реакции следили по поглощению кислорода из соединенной с реактором термостатированной бюретки.

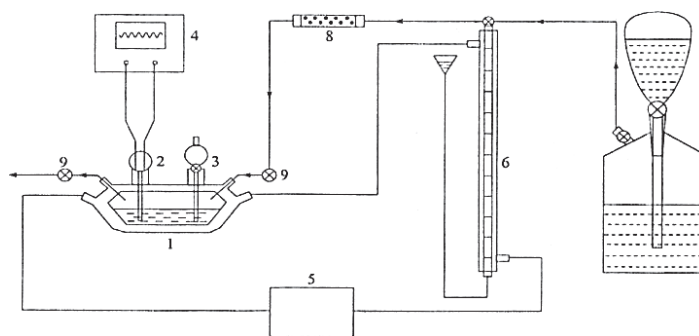


Рисунок 1 – Схема лабораторной установки

Компоненты системы вносили в следующем порядке: в реактор помещали вещества, взаимодействие между которыми ограничивается равновесными процессами в жидкой фазе, либо скоростью которых можно пренебречь по сравнению со скоростью изучаемой реакции. Затем в реакторе создавали заданную атмосферу кислорода. Реактор встряхивали до установления постоянного, в пределах погрешности эксперимента, объема газовой фазы, после чего через стеклянный кран быстро вводили остальные компоненты системы. Этот момент принимали за начало реакции. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью термостата U-10. Потенциал измеряли опущенным в раствор платиновым электродом по отношению к каломельному полуэлементу с помощью потенциометра и пересчитывали по водородной шкале.

Когда скорость поглощения кислорода становилась ниже 0,1 мл/мин, реакцию считали

законченной, раствор из реактора сливали и анализировали.

Состав катализатора исследовали, используя ИК-спектрометр Vertex-70 (Brucker).

Результаты и обсуждение

Микросферические алюмосиликатные катализаторы для реакции (1) готовили на основе микросфер (ценосфер), выделенных из летучих зол энергетических углей. В данной работе сбор микросфер осуществляется с поверхности воды пруда-накопителя золоотвала ТЭЦ-2 (Алматы), работающей на углях Экибастузского месторождения.

Фазовый состав микросфер представлен в основном кварцем и муллитом (рисунок 2). Размеры микросфер варьируются от 20 до 250 мкм, предел прочности на сжатие 150-280 кг/см², твердость по шкале Мооса – 5-6.

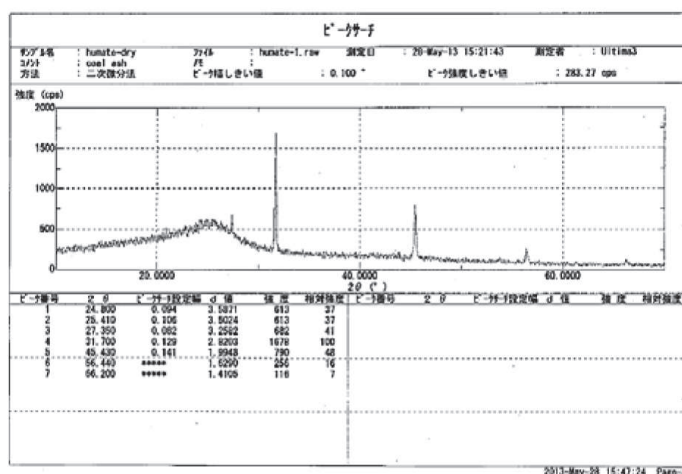


Рисунок 2 – Дифрактограмма гидроудаленной золы ТЭЦ-2 г. Алматы

Типичные микроснимки выделенных алюмосиликатных микросфер представлены на рисунке 3.

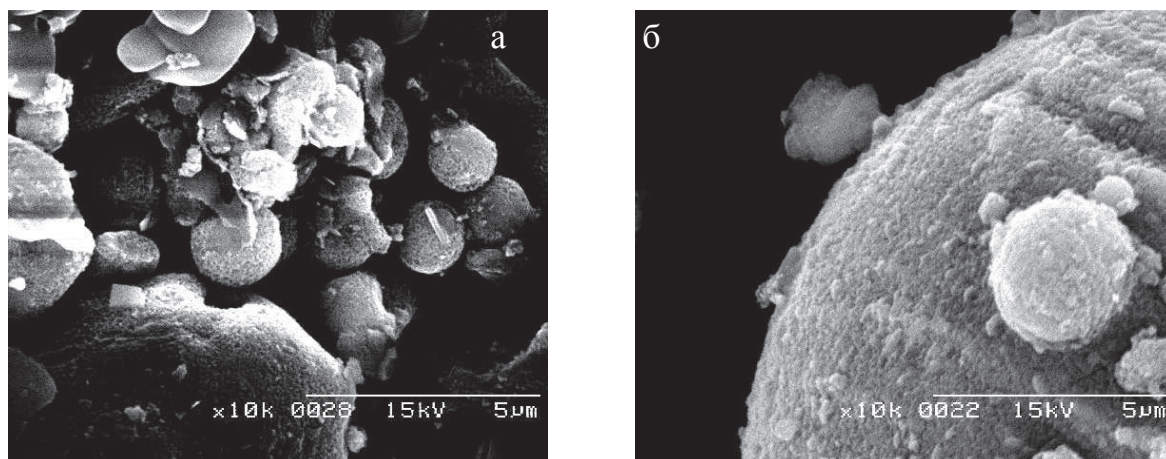


Рисунок 3 – Электронные микрофотографии алюмосиликатных микросфер, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

Таблица 1 – элементный и химический состав алюмосиликатных микросфер (ценосфер), масс. %.

Оксид	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P
Исход.	26,41	59,73	0,87	2,15	1,19	5,51	0,82	0,539
Опыт №17	26,06	57,49	1,58	1,15	1,07	4,94	3,59	0,566
Опыт №18	25,36	56,78	1,86	1,82	1,11	5,66	3,74	0,536

Химический состав (таблица 1) представлен оксидами алюминия, кремния, железа, кальция и титана (~95 масс. %).

Основные результаты исследования микросферических катализаторов окисления сульфита натрия кислородом суммированы в таблице 2.

Результаты таблицы свидетельствуют о том, что степень конверсии и скорость процесса зависят от концентраций компонентов системы Na₂SO₃ – Al–O–Si–Fe – H₂SO₄ – H₂O. В оптимальных условиях степень превращения Na₂SO₃ достигает 100%, максимальная скорость поглощения кислорода достигает 6,8 мл/мин. В большинстве случаев зависимость скорости окисления Na₂SO₃ от исходных концентраций компонентов имеет экстремальный характер (рисунок 4).

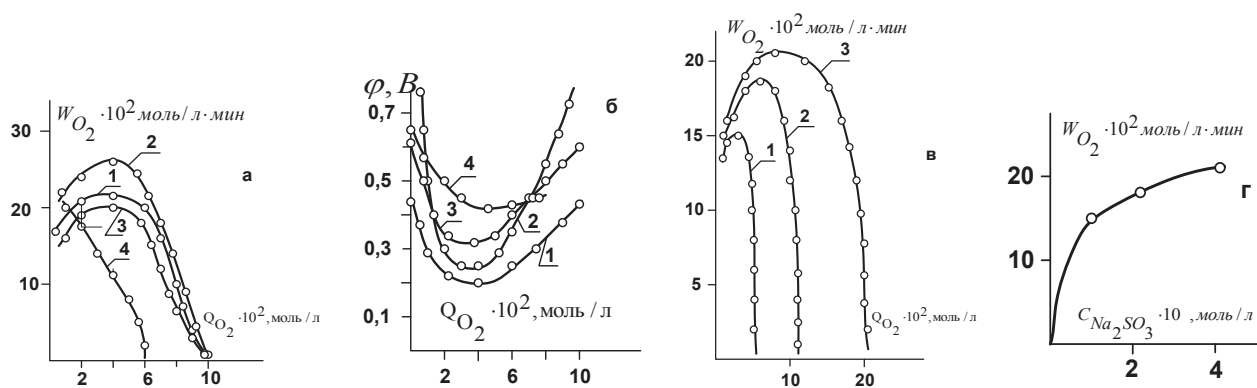
Типичные конверсионные кривые в координатах $W_{O_2}=f(O_{O_2})$, где W_{O_2} – скорость поглощения кислорода в моль/л·мин.; O_{O_2} – количество поглощенного кислорода в моль/л,

а также потенциметрические кривые в координатах $\varphi=f(O_{O_2})$, где φ (В) – потенциал платинового электрода по отношению к каломельному представлены на рисунках 2 и 3. Исходный редокс-потенциал системы Na₂SO₃ – Al–O–F Si–e – H₂SO₄ – H₂O находится в интервале 0,8-0,45В, причём $dj/dC_{Na_2SO_3} < 0$, dj/dC_{FeSO_4} проходит через максимум, $dj/dT > 0$. Эти результаты позволяют предположить, что редокс-определяющей парой в данном случае является пара Fe³⁺/Fe²⁺. Конверсионные кривые в координатах $W_{O_2}=f(Q_{O_2})$ (рисунок 4а, в) и потенциметрические кривые в координатах $\varphi=f(O_{O_2})$ (рисунок 4б) показывают, что с введением Na₂SO₃ в систему редокс-потенциал резко уходит в катодную область на 0,5-0,25В, и сразу начинается поглощение кислорода. Скачок потенциала зависит от соотношения компонентов в системе. В процессе опыта потенциал возвращается в анодную область, в оптимальных условиях – к исходному значению.

Таблица 2 – Окисление сульфита натрия кислородом в присутствии микросферического катализатора

№ опыта	Навеска зола, г	CNa_2SO_3 , моль/л	CH_2SO_4 , моль/л	, моль/л	t, °C	Степень превращения Na_2SO_3 , %	W_{O_2} , max, мл/мин
1	0	0,4	-	-	40,0	100,0	0,6
2	0,1	0,4	-	-	40,0	100,0	5,4
3	0,5	0,4	-	-	40,0	100,0	4,4
4	1,0	0,4	-	-	40,0	100,0	4,0
5	2,0	0,4	-	-	40,0		3,4
6	0,1	0,2	-	-	40,0	100,0	4,8
7	0,1	0,1	-	-	40,0	100,0	3,6
8	0,1	0,2	$1 \cdot 10^{-4}$	-	40,0	100,0	4,0
9	0,1	0,2	$0,5 \cdot 10^{-5}$	-	40,0	100,0	4,6
10	0,1	0,2	$1 \cdot 10^{-5}$	-	40,0	100,0	6,8
11	0,1	0,2	10^{-2}	-	40,0	79,0	3,8
12	0,1	0,2	-	-	40,0	100,0	4,8
13	0,1	0,2	-	$1,75 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	5,2
14	0,1	0,2	-	$5,2 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	3,8
15	0,1	0,2	-	$8,75 \cdot 10^{-2}$	40,0	100,0	3,0
16	* 1,0	0,8	2,0	-	30,0	88,0	0,2
17	* 1,0	0,7	3,0	-	30,0	80,0	0,4
18	* 1,0	0,8	2,0	-	60,0	50,0	0,2

* Экспериментальные результаты получены в Университете Саитама (Япония)



$T = 313\text{K}$, $P_{\text{O}_2} = 0,1\text{ МПа}$;
а, б: $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = 0,2\text{ моль/л}$, $\text{CH}_2\text{SO}_4 \cdot 10^2\text{ моль/л}$: 1 – 1,75, 2 – 3,50, 3 – 5,25, 4 – 7,0
в, г: $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$: 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,4 моль/л

Рисунок 4 – Окисление сульфита натрия кислородом в присутствии микросферических алюмосиликатов

В запредельных условиях потенциал остаётся на определённом значении, не возвращаясь к исходному, для этих же условий (кривая 4 на рисунке 4а) наблюдается нарушение стехиометрии реакции (1).

На рисунке 4в представлены конверсионные кривые, полученные при варьировании $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}$ в интервале от 0,11 до 0,4 моль/л. В изученном интервале концентраций сульфита натрия наблюдается линейная зависимость между ко-

личеством поглощённого кислорода и исходной концентрацией Na_2SO_3 . Во всём изученном интервале сохраняется соотношение $C_{\text{Na}_2\text{SO}_3} / Q_{\text{O}_2} = 2$ и соответствие стехиометрии реакции (1). Зависимость (рисунок 4г) скорости поглощения кислорода (W_{O_2} при $Q_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}$ от ΣQ_{O_2}) описывается уравнением (2):

$$W_{\text{O}_2} = \frac{k_1 \cdot \beta_1 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{1 + \beta_1 \cdot C_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}, \quad (2)$$

где β – константа сорбции Na_2SO_3 на поверхности алюмосиликатных микросфер. На сорбирование Na_2SO_3 указывают и данные таблицы 1: при концентрациях Na_2SO_3 , равных 0,6-0,8 моль/л, резко возрастает содержание общей серы (от 0,87 до 1,58 масс. %). В этих условиях,

когда вся поверхность микросферы закрыта сульфитом натрия (рисунок 3б), резко падает скорость поглощения кислорода (от 6,8 до 0,2 мл/мин.) в опытах 16, 18 (таблица 1).

Представленные закономерности аналогичны полученным нами при окислении сульфита натрия кислородом в присутствии закреплённых на полиэтиленимин комплексов железа (рисунок 5). Для реакции (1) в системе FeSO_4 – ПЭИ – H_2O детально изучена и количественно описана кинетика процесса, определены константы образования и константы скорости промежуточных комплексов, изучены электронные спектры, рассчитаны и охарактеризованы полосы поглощения, квантово-химическим методом рассчитаны структурные и энергетические характеристики промежуточных комплексов и показано, что промежуточный активный комплекс имеет структуру:

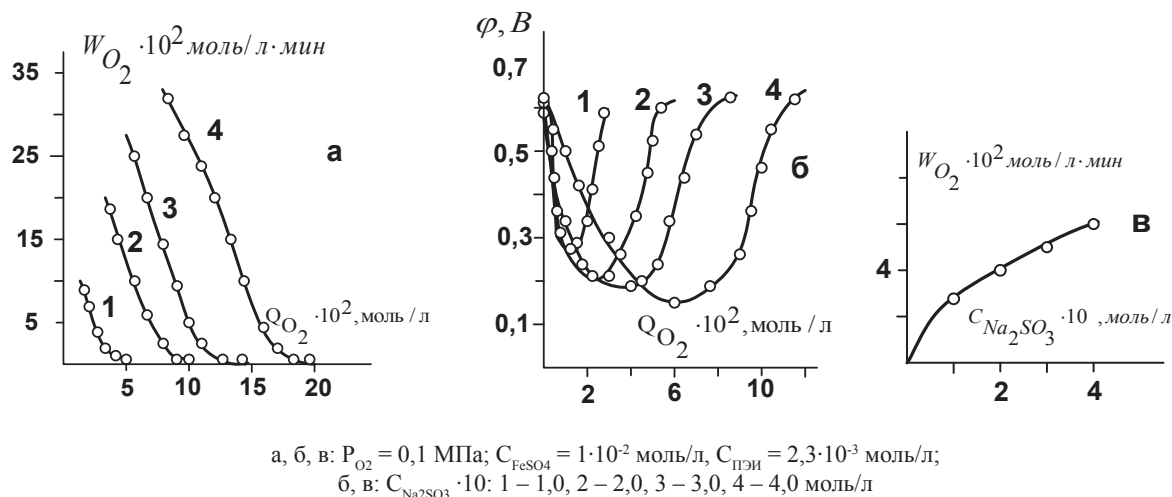


Рисунок 5 – Окисление сульфита натрия кислородом в системе FeSO_4 – ПЭИ – H_2O

Для изучения микросферических композиций мы использовали спектральные методы. На рисунке 6 представлен ИК-спектр алюмосиликатного катализатора. Наблюдается интенсивная полоса поглощения в интервале частот 1200-1000 см^{-1} . Этот интервал частот характерен для групп Si–O, Al–O, Si–O–Al: ν 1100, 1066, 1022, 1050, 900 см^{-1} . Полосы поглощения в низкочастотной области спектра от 668 до 614 см^{-1} относятся к Fe–O в группе Fe_2O_3 .

Для исследования форм и состояния железа

в составе стекол (магнитоупорядоченные фазы и твердые растворы с участием катионов Fe^{3+}) успешно применяется метод ЭПР. В связи с этим электронный магнитный резонанс использовался в качестве одного из методов определения состояний железа в ценосферах. В типичном спектре ЭПР ценосфер наблюдается узкая линия с g-фактором 4.3, а также широкая линия, являющаяся суперпозицией двух симметричных сигналов с g-факторами 2,20-2,06 (I) и 2,2-2,3 (II). Аналогичные сигналы наблюдались, например в работах [5].

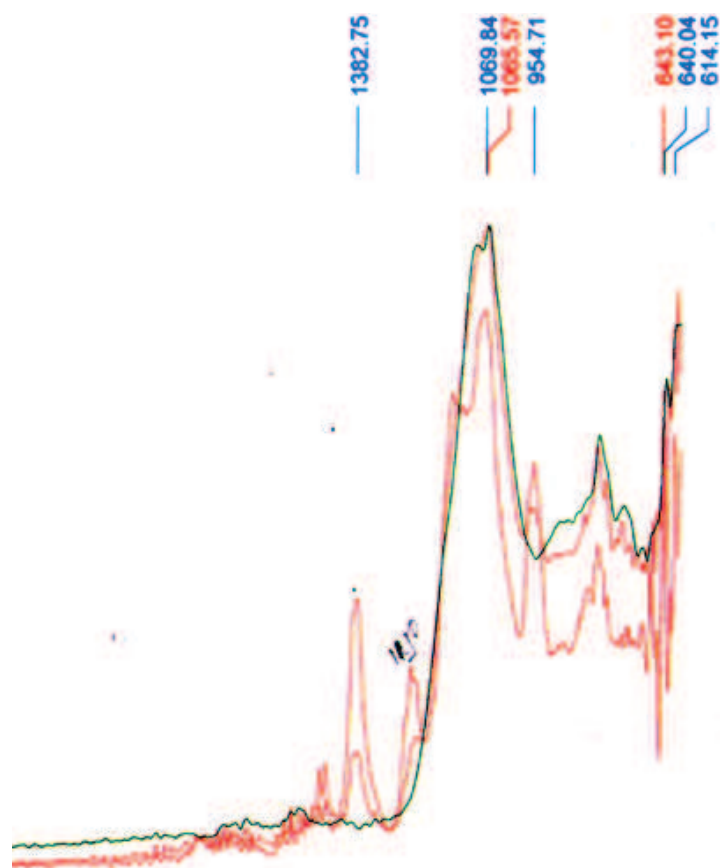


Рисунок 6 – ИК-спектр микросферических алюмосиликатов, выделенных из золы ТЭЦ-2 г. Алматы

В соответствии с литературными данными сигнал в области с $g = 4,3$ следует приписать одиночным ионам Fe^{3+} , находящимся в кристаллических полях низкой симметрии и, в частности, в силикатных стеклах. Широкие сигналы I и II связаны с присутствием в ценосферах магнитоупорядоченных фаз, обуславливающих появление ферромагнетизма. Такими фазами в ценосферах могут являться кристаллические соединения со структурой шпинели в двух крайних формах: твердые растворы на основе магнетита Fe_3O_4 , присутствие которого обнаружено в наиболее магнитных образцах методом РФА, а также феррита Mg или Mn ($g = 2.2-2.10$). В связи с тем, что реальный состав этих фаз, скорее всего, соответствует твердым растворам на их основе, то обозначения Fe_3O_4 (магнетит) и $MeFe_2O_4$ (шпинель) используются в дальнейшем достаточно условно.

В области малых содержаний железа (до

3-4 масс. % Fe_2O_3) две вышеуказанные линии ($g = 2,0-2,3$) являются близкими к симметричным (суперпарамагнитное состояние). С увеличением содержания железа в ценосферах появляется дополнительное поглощение в области низких магнитных полей, приводящее к анизотропии сигнала магнитного резонанса. При рассмотрении особенностей ферромагнитных фаз возможны следующие варианты: 1) размеры отдельных частиц этих фаз меньше типичных размеров доменов (монокристаллическое приближение); 2) размеры отдельных частиц больше размера отдельного домена, характерного для данных фаз (поликристаллическое приближение).

В первом случае используются различные подходы для описания спектров электронного магнитного резонанса отдельного домена. Феноменологический подход связан с описанием движения магнитного момента во внешних магнитных полях в целом. При этом в зависимости от соотношения энергий

теплового движения частиц и анизотропного взаимодействия магнитного момента с внешним полем, возможно усреднение анизотропии частицы (явление «суперпарамагнетизм») или появление анизотропной уширенной линии.

Данные ЭПР показывают, что железо (3+) находится в основном в двух формах: одиночные ионы Fe^{3+} в стекле и в частицах магнитоупорядоченной фазы шпинельной структуры размером 30-50 Å при содержании железа 3-4 масс. % Fe_2O_3 . При содержании железа в ценосферах ниже 2 масс. % Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в форме одиночных ионов.

Мёссбауэровские исследования ценосфер показали, что в ценосферах с содержанием более 7 масс. % Fe_2O_3 железо входит в состав двух фаз – дефектного магнетита (67%) и фазы, по параметрам близкой к разупорядоченному ортосиликату монтчеллита $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (33%). Дефектный магнетит при комнатной температуре находится в двух магнитных равнозаселенных состояниях: ферримагнитное и суперпарамагнитное. Подрешетки магнетита разбавлены диамагнитным замещением. Диамагнитное разбавление и малый размер шпинельных образований приводит к суперпарамагнитному состоянию и разрушению быстрого электронного обмена между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в В – подрешетки магнетита.

Ценосферы с меньшей концентрацией Fe_2O_3 (3-4 масс.%) содержат железо в составе шпинели (47%) и ортосиликата (53%). Шпинель находится в парамагнитном состоянии при комнатной температуре. В силикате железо в двухвалентном состоянии занимает октаэдрическую позицию

типа M2.

На основе анализа результатов можно отметить следующие особенности суперпарамагнитной фазы железа по сравнению с магнетитом.

Железо смешанной валентности не обнаружено. Вероятно, быстрый электронный обмен $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, свойственный стехиометрическому магнетиту, разрушается совместным действием диамагнитного разбавления и дефектностью малых шпинельных областей.

Из изменения заселенностей позиций железа при уменьшении концентрации железа в ценосферах следует, что катионы Fe^{3+} обогащают тетраэдрическую подрешетку, вытесняя Al^{3+} в октаэдрическую подрешетку.

Ионы Fe^{3+} , обнаруженные методом ЭПР в стеклофазе в виде одиночных центров, вероятно, имеют малую заселенность и/или параметры их сверхтонкой структуры близки к параметрам Fe^{3+} (6) в шпинели.

По данным термодинамических расчетов, электронного парамагнитного резонанса и Мёссбауэровской спектроскопии ценосфер энергетических золь установлено, что железо входит в состав ценосфер в двух состояниях – Fe^{3+} и Fe^{2+} , при этом в области содержания железа 3-4 масс.% Fe_2O_3 железо (3+) находится преимущественно в двух формах – одиночных ионов в стекле и частиц суперпарамагнитной фазы со структурой шпинели размером 30-50 Å, диспергированных в алюмосиликатном стекле. Подрешетки суперпарамагнитной шпинели диамагнитно разбавлены ионами Al^{3+} . Ценосферы с содержанием более 7 масс. % Fe_2O_3 имеют в своем составе также магнитную фазу на основе дефектного магнетита.

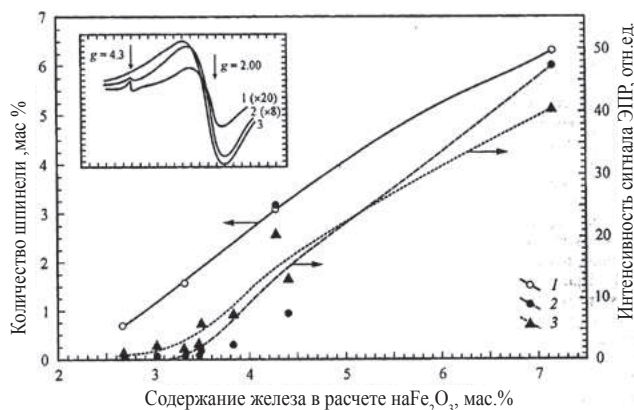


Рисунок 7 – Зависимость содержания шпинельных фаз в ценосферах по данным ЭПР

Заключение

Таким образом, нами на примере окисления сульфитанатриякислородом изучены активность, состав, структура модифицированных микросфер, выделенных из энергетических зол. Показано, что на базе алюмосиликатных микросфер формируется наноразмерный железный катализатор, способный при низкой температуре 30-60°C окислять Na_2SO_3 до Na_2SO_4 . Оптимальными размерами активных частиц катализато-

ра являются 40-50 нм. Удельная поверхность катализатора, вычисленная по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ, составляет 12,6 м²/г. Интегральный объем пор составляет 0,57 мл/г.

Разработанный катализатор испытан в процессе очистки газов от SO_2 на пилотной вихревой установке производительностью 2 м³/час на модельных газовых смесях SO_2 -Ar, содержащих до 1 об. % SO_2 . Результаты показали, что при скорости подачи газа 10000-15000 час⁻¹ степень удаления SO_2 составляет

87-95%.

Литература

- 1 Honaker R.Q. Final technical report: Holistic approach to fly ash: bi-products recovery // Southern Illinois University. – 1997. – № 96, 1/3.1A-24. – 98 p.
- 2 Кизелынтеин Л.Я., Дубов И.В., Шпицглз А.Л., Париды С.Г. Компоненты зол и шлаков ТЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с.
- 3 Костогрыз К.П., Хвастухин Ю.И., Когута Н.К. Комплексная утилизация топливосодержащих отходов // Экология и здоровье человека. Охрана воздушного и водного бассейнов. Утилизация отходов: Сборник научных статей XIV Международной научно-практической конференции Т.2 / УкрГНТЦ «Энергосталь». – Харьков: Райдер, 2006. – С. 290-296.
- 4 Копытов М.А., Головки А.К. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 1. – с. 83-86.
- 5 Аншиц Н.Н., Верещагина Т.А., Баюков О.А., Саланов А.Н., Аншиц А.Г. Природа наночастиц кристаллических фаз в ценосферах и морфология их оболочки // Физика и химия стекла – 2004. – Т.30, №3. – С. 334-345.

References

- 1 Honaker R.Q. Final technical report: Holistic approach to fly ash: bi-products recovery. Southern Illinois University. 1997. 96. № 1/3.1A-24. 98 p.
- 2 Kizelynteyn L.Ya., Dubov I.V., Shpitsgluz A.L., Parida S.G. Components of harms and slags of TPS. [Komponenty zol i shlakov TES] Moscow: Energoatomizdat, 1995. 176 p.
- 3 Kostogryz K.P., Hvastuhin Yu.I., Koguta N.K. Complex utilization of fuel-bearing wastes [Kompleksnaya utilizatsiya toplivosoderzhashchikh otkhodov]. Ecology and health of human. Protection of air and water basins. Utilization of wastes: Collection of scientific articles of XIV International scientifically-practical conference. 2 [Ekologiya i zdorov'e cheloveka. Okhrana vozdušnogo i vodnogo basseynov. Utilizatsiya otkhodov: Sbornik nauchnykh statey XIV Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Tom 2]. UkrGNTTs "Energostal". Kharkov: Rayder, 2006. P. 290-296.
- 4 Kopytov M. A., Golovko A.K. Thermal cracking of mazout in the presence of magnetic fractions of microspheres of energetical ashes [Termicheskiy kreking mazuta v prisutstvii magnitnykh fraktsiy mikrosfer energeticheskikh zol]. Novosti Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – News of Tomsk polytechnic university. 2009, 315(1). P. 83-86.
- 5 Anshits N.N., Vereshchagina T.A., Bayukov O.A., Salanov A.N., Anshits A.G. Nature of crystal phases nanoparticles in cenospheres and morphology of their shell [Priroda nanochastits kristallicheskikh faz v tsenosferakh i morfologiya ikh obolochki]. Fizika i khimiya stekla – Glass Physics and chemistry, 2004. 30(3). P. 334-345.