

## سنتز خودانتشار و نقش آن در حفاظت محیط زیست

جواد فهیم<sup>۱\*</sup>، سیدمحمد مهاجرزاده<sup>۲</sup>، محمدرضا کمالی<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب

۲- مسکو، دانشگاه مادی مسکو

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات

پیام‌نگار: Javad.fahim@gmail.com

### چکیده

سنتز خودانتشار در دمای بالا<sup>۱</sup>، در سراسر دنیا جهت تولید مقرون به صرفه مواد مهندسی و دیگر مواد کاربردی نظیر سرامیکهای پیشرفته، ترکیبات بین فلزی، کاتالیزورها و مواد مغناطیسی توسعه یافته است. روش مذکور از واکنش‌های احتراقی مشتعل شونده حالت جامد خودانتشار که دمای داخلی مواد را در مدت بسیار کوتاه بسیار بالا می‌برد بهره مند می‌گردد. در نتیجه روش مذکور مزایای متعددی در مقایسه با سایر روشهای سنتی، از جنبه‌های هزینه انرژی بسیار پایین، آثار زیست‌محیطی کمتر، قابلیت ساخت و تولید آسان موادی با ساختار و خواص منحصریفرده، خواهد داشت. در این مقاله به معرفی روش SHS و فواید آن، همچنین، طیفی از کاربردهای آن با گرایش‌های زیست‌محیطی، نظیر تولید کاتالیزورهای دارای فعالیت بالا جهت کنترل انتشار گاز خروجی و همچنین تبدیل متان و دیگر روشهای متنوع خنثی سازی یا بازیابی پسماندهای صنعتی غیرآلی پرداخته خواهد شد. با توجه به اینکه شروع و اتمهای فرایند SHS می‌تواند در شرایط استاندارد محیط، صورت گیرد، لذا می‌توان به طرز موفقیت‌آمیزی از این روش، برای مواد رادیواکتیو یا سمی و همچنین مناطق آلوده، به صورت ایجاد پوشش‌های محافظ با مقیاس بزرگ و یا فرایند شیشه‌ای کردن، مستحکم سازی و کپسوله کردن پسماندهای خطرناک بهره گرفت.

کلمات کلیدی: سنتز خودانتشار، کاتالیزور، محیط زیست، پسماند

### ۱- مقدمه

فرایندها، نظیر تولید محصولات مشابه با استفاده از مواد با خلوص کمتر و کاهش آلودگی محصولات خروجی، بازیافت مواد و یا دفع صحیح و ایمن پسماندها، مدلی منطقی و قابل قبول ابداع کرد [۱]. امروزه، توسعه فن‌آوری‌های کارآمد که استفاده از آنها باعث صرفه جویی در مصرف انرژی می‌شود از اهمیت به‌سزایی برخوردار است [۱]. علاوه بر این، صنعتی شدن (بویژه صنعتی شدن سریع به عنوان یک رخ

در فرایندهای صنعتی استفاده از طراحی مجدد فرایندها، دفع و مدیریت صحیح زباله‌های صنعتی و پسماندهای جامد، ضمن کاهش و یا اجتناب از آلودگی، حفاظت یکپارچه از محیط زیست را امکان پذیر می‌سازد. در این راستا می‌توان بر اساس اصلاح و نوآوری

1. Self-propagation High-Temperature Synthesis

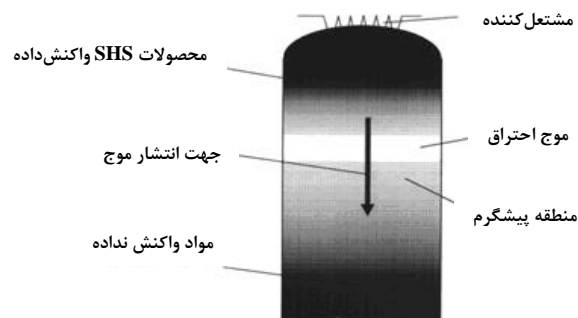
استفاده مجدد در عملکردهای صنعتی متعدد می‌باشند. اما مقادیر عظیمی از پسماندها حتی پسماندهای معدنکاری خطرناک یا سرباره‌های متالورژیکی به دلیل روشهای ناکارآمد و یا پرهزینه مرتبط با آن، جمع و انباشته می‌شوند. بدین منظور بایستی در راستای ارتقای مقرون به صرفه مدیریت پسماند، در جستجوی رهیافت بنیادین بود. در این مقاله روش نوین سنتز مواد که راه حلی در این رابطه است معرفی می‌گردد.

## ۲- روش SHS

سنتز خودانتشار در دمای بالا، شکل کنترل شده ای از سنتز احتراقی است که در حال حاضر به صورت فزاینده ای در بسیاری از کشورها مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش از واکنشهای مشتعل شونده در حالت جامد که شدیداً گرم‌زاست و بین اجزاء پودری برقرار می‌گردد جهت تولید طیف گسترده ای از مواد منحصربفرد با استفاده از احتراق در دماهای بالای کنترل شده استفاده می‌شود. روش مذکور برای نخستین بار در سال ۱۹۶۷ در اتحاد جماهیر شوروی [۲] گزارش گردید اما در ابتدای سال ۱۹۷۰ در سراسر دنیا شناخته شد. اخیراً بهره برداری از واکنشهای خود انتشار با هدف حفاظت محیط زیست، به صورت دانشی نوین مورد توجه و اقبال فراوان دانشمندان واقع شده است. از جمله نتایج مهم و جالب توجه بدست آمده در این زمینه می‌توان به تثبیت پسماندهایی با رادیواکتیویته بالا، بازیافت پسماندهای جامد بسیار سمی ناشی از کارگاههای تولید روی الکترولیتی، تجزیه مواد آروماتیکی کلردار شده و بازیابی سرباره‌های سیلیسیمی و آلومینیمی تولیدشده از صنایع نیمه هادی و کارگاه‌های ریخته‌گری آلومینیم اشاره کرد [۱]. استفاده از SHS، ترکیب شیمیایی، ساختار و خواص مواد می‌تواند در راستای برآوردن نیازمندی‌های بسیاری از کاربردها مناسب باشد. اشتعال مواد با استفاده از یک روش شیمیایی و یک المنت الکتریکی حرارتی رخ می‌دهد. شروع ناگهانی همراه با ادامه خودبه‌خودی احتراق و پیشرفت آن با استفاده از یک موج احتراق است که به طور فراگیر در مواد اولیه بهم فشرده از ناحیه اشتعال به ناحیه مخالف آن پیشرفت می‌کند و در مدت چند ثانیه تا چند دقیقه کامل می‌گردد. مواد یا نمونه‌های مورد استفاده در این روش را می‌توان در دمای محیط یا دمای نسبتاً کم پیشگرم کرد که به ندرت به بالاتر از دمای ۱۰۰۰°C می‌رسد. ماده‌ی مقابل موج

داد در بسیاری از کشورها نظیر اتحاد جماهیر شوروی) با مقادیر قابل توجهی از آلودگی همراه است و در بسیاری از زمینه‌های فعالیتهای صنعتی، دارای رشدی روبه اهمیت است. تمامی محصولات صنعتی، متکی بر دسترسی به مقادیر کافی انرژی به منظور به حرکت در آوردن ماشین آلات و یا فقط فراهم کردن گرما و حرارت می‌باشند که اکثر آنها منجر به تولید مقادیر قابل توجهی آلودگی می‌شوند. توسعه فن آوری‌های نوین همراه با آلودگی کم و فرایندهایی برای تولید انرژی و موادی است که دارای بیشترین اولویت باشند اما گروههای ذی نفع، همیشه اجازه وقوع بی قید و شرط آن را نمی‌دهند. موتورهای درون سوز (احتراق داخلی) نظیر آنهايي که در وسایل نقلیه به کار گرفته می‌شوند، منجر به تولید و انتشار مقادیر زیادی از آلوده‌کننده‌ها در اتمسفر می‌گردند، علی‌الخصوص اگر احتراق ناقص باشد مونواکسید کربن، دوده، هیدروکربن‌های کمپلکس متنوع، متان و طیفی از اکسیدهای نیتروژن و گوگرد تولید می‌شوند که بسیاری از آنها کارسینوژنهای سمی و خطرناکی می‌باشند. در این راستا کاهش آلاینده‌ها، معمولاً متأثر از استفاده از سیستمهای کاتالیزوری کنترل‌کننده انتشاری متشکل از یک ماده حامل لانه زنبوری پوشش دهی شده با پلاتین یا پالادیوم می‌باشند که منجر به اکسیدشدن مونوکسیدکربن و هیدروکربن‌های منتشرشده متنوع می‌گردد و در نتیجه اکسیدهای نیتروژن کاهش خواهد یافت. در موتورهای دیزلی از فیلترهای کاتالیزوری برای تصفیه دوده و دیگر آلاینده‌ها استفاده می‌شود، اما چنین سیستمهایی پُر خرج هستند و با وجود موتورهای فرسوده یا بد تنظیم شده، کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند در حالیکه ارتعاشات بیش از حد، مسمومیت توسط ناخالصی‌های سوخت نظیر گوگرد و یا در معرض قرار گرفتن در دمای بالا، منجر به ناکارآمدی آنها می‌شود. بنابراین بایستی به سراغ کاتالیزورهای جدید، کم هزینه و مقاوم رفت که در جریان سرویس‌دهی بیش از حد، فرسوده نمی‌شوند. صنایع متالورژیکی، معدن‌کاری و شیمیایی، منابع اصلی آلودگی‌های گازی، مایع و جامد در بسیاری از کشورهای صنعتی می‌باشند. این موارد آلودگی شامل متان و دیگر مواد گازی و مایع ایستگاههای مواد شیمیایی، سرباره‌ها و سایر جامدات فرایندهای متالورژیکی و معدن‌کاری می‌باشند که انهدام ایمن آنها، موضوع مطالعات متعددی شده است. روشهایی که در رابطه با پسماندها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شامل احتراق (گازها، مایعات و یا حتی جامدات)، بازیابی و یا

انتشاریافته، در گرما ایجاد و در طی احتراق، گرم می‌شود و ماده پشت جبهه احتراق، سریعاً با گذشت همه جانبه موج احتراق، خنک می‌شود. در شکل (۱) طرح اجمالی از فرایند مذکور نشان داده شده است.



شکل ۱- طرح اجمالی از فرایند SHS و انتشار موج در پودر بهم فشرده

اصول اساسی فرایند مذکور را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد [۳ و ۴]:

- ۱- واکنش‌های خودادامه یابنده احتراق گونه، سبب ایجاد موجی با سرعت زیاد می‌گردد و باعث می‌شود که محصولات با ترکیب شیمیایی و ساختار مطلوب ارائه شوند.
- ۲- حذف جزئی یا کلی انرژی خارجی، با استفاده از حرارت داخلی آزاد شده در واکنش‌های شیمیایی فراهم می‌گردد.
- ۳- کنترل سرعت فرایند، درجه حرارت، درجه تبدیل، ترکیب شیمیایی و ساختار محصولات، همراه با تغییرات در سرعت آزاد شدن حرارت و انتقال حرارت می‌باشد.

اصول مذکور، تبدیل به یکسری مزایای قابل توجه در مقایسه با روش‌های سنتی و قدیمی می‌شوند، که در جدول (۱) ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می‌گردد در بسیاری از موارد روش SHS، مزایای بیشتری در مقایسه با روش‌های سنتی علی‌الخصوص از لحاظ هزینه‌های کمتر تولید و مزایای تولید معرفی می‌کند [۵]، که در مورد ریزساختار و خواص مناسب نیز بر همین منوال است. جدول (۲) نیز نشان دهنده مقایسه میان روش SHS و روش‌های سنتی (کوره ای) مورد استفاده در ساخت رنگدانه‌های غیرآلی است که در سرامیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۶-۹]. مقایسه انجام شده مبتنی بر استفاده از مواد خام خالص در روش SHS است. اما بسیاری از رنگدانه‌ها می‌توانند با استفاده از پسماندهای صنعتی [۱۰] تولید شوند که موجب کاهش

بیشتر هزینه‌ها می‌شود. در بسیاری از مواد که دارای فعالیت پایینی هستند، با استفاده از روش SHS که منجر به تولید درجه حرارت بالا می‌شود می‌توان فعالیت پایین مواد پودری را بطرز موفقیت آمیزی جبران کرد. این رخداد از طریق مطالعات متعددی که در آنها مواد پسماند از طریق این لین فرایند به محصولات با ارزش تبدیل می‌شوند مشاهده شده است [۱۱-۱۳].

ذکر این نکته لازم است که آثار زیست‌محیطی SHS، به مراتب کمتر از سایر روش‌های سنتی است که به موجب آن هزینه‌های تولید، به طور غیرمستقیم، کاهش بیشتری خواهد یافت [۳ و ۴]. این روش، نسبتاً بدون پسماند است و کاهش قابل توجه انرژی ورودی به سیستم، خود، مزیتی آشکار برای محیط زیست می‌باشد. از جمله نتایج و فواید مهم، این است که روش مذکور یک شاخه علمی شدیداً مورد مطالعه قرار گرفته ای است که اغلب به عنوان حلقه ارتباطی میان نظریه احتراق و علم مواد در نظر گرفته می‌شود. در این مقاله به بعضی از کاربردهای برجسته و جذاب زیست‌محیطی SHS اشاره می‌شود.

### ۳- کاتالیزورهای SHS

طی ۲۰ سال گذشته، طیف گسترده ای از مواد فعال کاتالیزوری تولید شده توسط SHS، برای یکسری از فرایندها شناسایی و به صورت جزئی مورد مطالعه واقع شده اند [۱۷-۱۴]. کاتالیزورهای SHS شامل سرامیکها (اعم از کربید، اکسید، براید و نیتريد) و همچنین بسیاری از مواد فلزی و غیرفلزی می‌باشند. اکثر مطالعات انجام شده در این زمینه در اتحاد جماهیر شوروی آغاز گردیده است. در این مقاله، تمرکز اصلی بر روی کاتالیزورهای SHS است که دارای نقش قابل توجهی در محیط زیست می‌باشند. نخستین اطلاعات مربوط به خواص کاتالیزوری ترکیبات SHS در سال ۱۹۷۸ مربوط به طیفی از برایدها، جهت تبدیل هیدروکربنات‌ها به گازهای شیمیایی منتشر شده است [۱۹ و ۱۸]. گرچه مواد گزارش شده دارای فعالیت پایینی بوده و مدت عمر آنها مورد مقایسه با ترکیبات تجاری موجود، قرار گرفته است، با وجود این، سرآغازی برای یک زمینه تحقیقاتی رضایت‌بخش و نوین شده است. گلدون و همکارانش به کشف فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی در یک گروه از مواد اکسیدی SHS نائل گشته اند که نخستین بار جهت پیرولیز سوخت دیزلی [۱۱] و سپس برای دیگر فرایندها گزارش شده است [۱۵-۱۳ و ۲۴-۲۰].

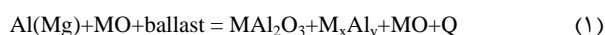
جدول ۱- مقایسه فرایند SHS با فرایندهای تولید مرسوم [۲].

پارامتر	فرایند SHS	فرایندهای مرسوم
شرایط فرایند	۱- زمان بسیار کوتاه جهت کامل شدن فرایند (چند دقیقه) ۲- سهل الوصول بودن دماهای بسیار بالا در فرایند (تا دمای °C ۴۰۰) بسته به سیستم ۳- مصرف انرژی پایین، هنگامی که دمای پیرامونی بین ۳۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد باشد (بازدهی حرارتی بالا) ۴- فن آوری و تجهیزات ساده و آسان ۵- سهل الوصول بودن نرخ های گرمایش و سرمایش بالا (حدود °C/min ۱۰ <sup>۳</sup> - ۱۰ <sup>۶</sup> )	۱- مدت طولانی فرایند (چند ساعت تا چند روز) ۲- مشکل بودن و مصرف انرژی و زمان جهت رسیدن به دماهای بالاتر از °C ۱۷۰۰ ۳- میزان مصرف انرژی بیشتر جهت رسیدن و حفظ دمای فرایند (بازدهی حرارتی پایین) ۴- نیاز به فن آوری پیچیده و چندمرحله ای ۵- مشکل بودن دستیابی به نرخ های گرمایش و سرمایش زیاد
اثرات محیط زیستی	۱- انتشار بسیار کم آلودگی ۲- بازیابی آسان بسیاری از پسماندهای جامد به محصولات ۳- امکان انجام عملیات درجا برای نواحی آلوده با استفاده از پسماندهای رادیواکتیو یا سمی (مضر) ۴- کاتالیزورهای بسیار ارزان اما بسیار فعال جهت کاربرد زیست-محیطی	۱- مقدار بالای انتشار آلودگی ۲- احتمال بازیابی پسماند، آن هم با هزینه بالا ۳- پرهزینه بودن یا غیرممکن بودن اعمال فرایند بر روی نواحی آلوده وسیع ۴- پیچیده بودن و پرهزینه بودن تولید کاتالیزور
خواص مواد تولیدشده	۱- سنتز مواد نوین بر پایه بسیاری از عناصر جدول تناوبی ۲- خواص فیزیکی و شیمیایی کنترل شده. بسیاری از خواص ممکن است به راحتی برای ترکیب شیمیایی یکسان تغییر کند ۳- عیوب شبکه کنترل شده موجب افزایش فعالیت می‌گردد ۴- درجه حرارت‌های بالای فرایند موجب افزایش پایداری می‌گردد	۱- اغلب، حصول ترکیب شیمیایی همانند از بسیاری از مواد SHS غیرممکن است ۲- مشکل بودن تغییر بسیاری از خواص در یک محدوده وسیع برای ترکیب شیمیایی یکسان ۳- مشکل کنترل مقدار عیوب شبکه ای ۴- پایداری وابسته به دمای فرایند
مزایای تولید	۱- تولید صحیح و به موقع ۲- عدم نیاز به ابتکار زیاد جهت کاهش هزینه ۳- کم بودن هزینه های اضافی تولید	۱- ناتوانی در تولید صحیح و به موقع ۲- نیاز به ابتکار زیاد جهت کاهش هزینه ۳- بالا بودن هزینه های اضافی تولید

جدول ۲- مقایسه میان کوره های سنتی و روشهای SHS برای تولید رنگدانه‌ها در سرامیک‌ها [۹]

روش SHS	کوره	ویژگی ها
۱-۱/۳	۱	هزینه نسبی اجزاء اولیه (شارژ)
۶۰۰-۹۰۰	۱۲۰-۱۸۰۰	دمای کوره در حین واکنش (°C)
۱۴۰۰-۲۱۰۰	۱۲۰۰-۱۸۰۰	دمای سنتز (°C)
۰/۲ - ۰/۰۲	۸-۴۸	مدت مرحله اصلی تف جوشی (h)
۳-۴	۴-۶	مقدار نهایی مراحل تولید (شاخص)
۵۰-۴۰۰	۱	توان تولید نسبی خالص و نهایی
۰/۱ - ۰/۳	۳۰-۱۰۰	انرژی مصرفی جهت سنتز (kw/kg)
۰/۴ - ۰/۸	۱	هزینه نسبی کارگر
۱	۴-۱۵	فضای نسبی مورد نیاز برای تولید
۱	۱/۲-۲	هزینه نسبی تولید برای فرایند با تجهیزات پیوسته
۱	۴-۱۲	سطح نسبی قطعات تولید شده
۱	۳-۲۰	مقدار نسبی انتشار آلودگی در اتمسفر
۱	۳-۱۵	هزینه نسبی نهایی تولید

محققان به انجام تحقیقات دقیق در ارتباط با فعالیت کاتالیزوری بسیاری از مواد SHS پرداخته و دریافته‌اند که تعدادی از اکسیدها و ترکیبات بین فلزی، ارائه‌کننده فعالیت کاتالیزوری قابل توجهی برای یکسری از فرایندها نظیر اکسیداسیون شدید متان که از جنبه زیست‌محیطی دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای می‌باشد، خواهند بود [۲۵]. به عنوان مثال، اکسیدهای SHS که از طریق واکنش اکسیدهای فلزی با آلومینیم یا دیگر پودرهای فلزی تولید می‌شوند مبتنی بر تبعیت از واکنش زیر می‌باشند [۱۵ و ۲۰]:



در اغلب اوقات ماده بالاست<sup>۱</sup>، آلومین است اما بسته به واکنش، جهت کنترل واکنش از جذب حرارت اضافی استفاده می‌شود. گلدون و همکارانش از واکنش مزبور با جایگزینی فلز M توسط طیف گسترده‌ای از عناصر گروه‌های ۱ تا ۲ اصلی و ۱ تا ۷ فرعی و ۸ فرعی از جدول تناوبی عناصر [۱۵ و ۲۰] تا محدوده‌ای از ترکیب شیمیایی و درجه حرارت‌های واکنش، استفاده کرده و فعالیت کاتالیزوری هر ماده SHS

تولیدشده جهت اکسیداسیون مونوکسیدکربن، هیدروکربنها، دوده و متان، هیدروژن زدایی، هیدروژن دار کردن، دهیدرومیزاسیون، پیرولیز سوخت دیزلی و دیگر موارد را محاسبه کردند. در اواخر سال ۱۹۸۰ و اوایل ۱۹۹۰، تعداد دیگری از مواد کاتالیزوری شامل کاربید تیتانیم (TiC)، بورایدها و نیتریدهای تولیدشده به روش SHS، توسط گروه‌های تحقیقاتی در مسکو در راستای تحقق یکسری از فرایندهای شیمیایی صنعتی مختلف، گزارش شده است [۲۷ و ۲۶ و ۱۶]. در جدول (۳) فعالیت بعضی از کاتالیزورهای SHS در مقایسه با سیستم‌های کاتالیزوری تجاری موجود گزارش شده است [۲۸]. پرواضح است که کاتالیزورهای SHS به طرز چشمگیری در بسیاری از فرایندها، فعالیت بالایی از خود نشان داده و اغلب اوقات در دماهای پایین‌تری در مقایسه با کاتالیزورهایی که در سیستم‌های سنتی استفاده می‌شوند، به کار می‌روند. بررسی واکنش‌های کاتالیزوری [۱۵]، نشان می‌دهد که فعالیت زیاد حاصل از کاتالیزورهای مذکور مربوط به ترکیب نیمه پایدار محصولات فرایند SHS و همچنین ساختار به شدت معیوب مواد نوینی است که در طی دست‌یابی به نرخ‌های گرمایش و سرمایش بسیار سریع، ایجاد می‌شوند [۲۹].

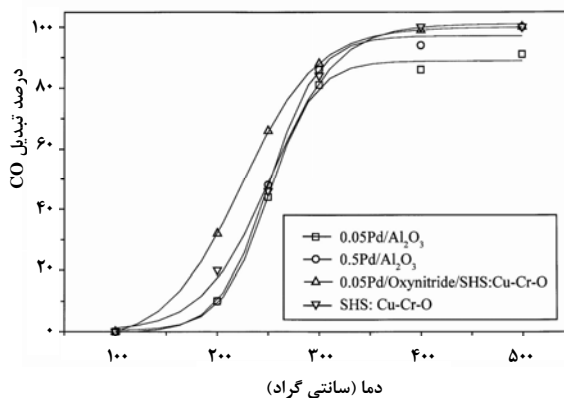
جدول ۳- مقایسه سیستم‌های کاتالیزوری سنتی با SHS برای انجام یکسری فرایندها [۱۵ و ۲۰].

آزمون / فرایند	کاتالیزورهای SHS	کاتالیزورهای سنتی (محاسبات آزمایشگاهی)
اکسیداسیون Co درجه حرارت در ۵۰٪ تبدیل	اسپینل Cu-Cr ۴۱۰ K	۰/۰۵٪ Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ۵۰۰ K
اکسیداسیون عمیق متان در دمای ۸۲۰-۸۷۰ K	K-8 ۶۰٪	اکسید بر روی یک ماده حامل ۵۰٪
اکسیداسیون Co و پروپان دما در ۵۰٪ تبدیل	اکسی نیتريد ۳۰۰-۴۰۰ K	۰/۰۵٪ Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ۵۰۰ K
هیدروژن زدایی اکتان بازدهی H <sub>2</sub>	K-1 ۱۰۰٪	Ni/ZrO <sub>2</sub> ۹۵٪
سنتز احتراق گازی دما در ۱۰٪ تبدیل Co	(سطح ویژه ۱.4m <sup>2</sup> /g) K-7 ۷۹۰ K	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> و CuO (سطح ویژه ۱۲۳ m <sup>2</sup> /g) CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ۷۸۰ K
پیرولیز سوخت دیزلی بازدهی اتیلن بدون بخار	اکسید پایه کبالت (کک ۰/۱۸۶) ۳۸٪	KNO <sub>3</sub> بر روی یک ماده حامل مولایت - کوراندوم (کک ۳/۲) ۲۸٪
دهیدرومیزاسیون متان بازدهی اتیلن	اکسید پایه منگنز ۲۶٪	۲۰٪ LiCl-MnO <sub>2</sub> ۱۵٪

1. Ballast

### ۳-۱ کاتالیزورهای کنترل کننده انتشار گاز

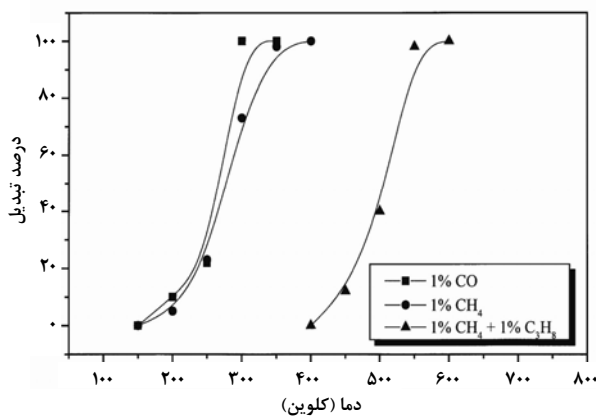
در نوع خاصی از انتشار گاز موتورهای احتراق داخلی (درونسوز)، سیستمهای کاتالیزوری مورد استفاده که مبتنی بر فلزات نجیب می‌باشند از دو مساله اساسی رنج می‌برند که عبارت از: پرهزینه بودن (مواد پرهزینه و داشتن فرایندهایی پیچیده) و تجزیه شدن سریع تحت شرایط خاص سرویس دهی است. بویژه اگر کاتالیزور در تماس با سوخت مشتعل نشده در سیستم گازی، محتوی مقادیر بسیار ناچیز گوگرد باشد، فعالیت آن به شدت کاهش می‌یابد. این مساله به هنگام در معرض قرار گرفتن کاتالیزور در دماهای بالا اتفاق می‌افتد ضمن اینکه در اثر ارتعاشات زیاد در حین حرکت نیز ممکن است که به پوشش پودر فلز نجیب آسیب برسد. کاتالیزورهای SHS اکسیدی نظیر مواد Cu-S-O با داشتن ساختار اسپینل  $CuCr_2O_4$  که در راستای اکسیداسیون مونوکسیدکربن، که خود یکی از آلاینده‌های خطرناک اصلی در انتشار گاز می‌باشد، اقبال قابل توجهی از خود نشان داده است [۳۰]. کاتالیزور مزبور یک ماده حامل ۰/۵ درصدی پالادیم است (جزء سازنده فعال بسیاری از سیستمهای کاتالیزوری سنتی) که در شکل (۲) با کاتالیزورهای سنتی  $Pd/Al_2O_3$  مقایسه شده است.



شکل ۲- فعالیت کاتالیزورهای SHS (Cu-Cr-O) در مقابل پودر درشت و همچنین یک ماده حامل پالادیم و کاتالیزورهای سنتی پالادیم/آلومینا جهت اکسیداسیون مونوکسید کربن [۱۵].

در حالیکه درصد تبدیل در سیستمهای  $Pd/Al_2O_3$  در دمای  $500^{\circ}C$  به مقدار ۱۰۰ درصد می‌رسد، سیستمهای کاتالیزوری SHS در دمای  $400^{\circ}C$  به همین مقدار می‌رسند. در این سیستمها دماهای lift-off و

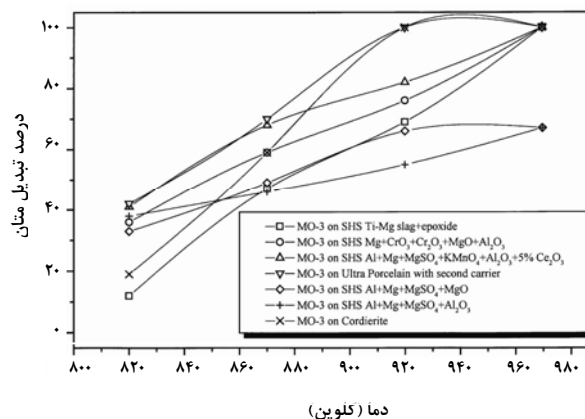
light-off بسیار حائز اهمیت‌اند، هرچند که سطح تماس ویژه نهایی مواد SHS در محدوده  $1/5 m^2/g$  و برای سیستمهای سنتی بیش از  $100 m^2/g$  می‌باشد. هدف اصلی از انجام کار اخیر، بهبود سطح ویژه مواد است. در شکل (۳) نیز کاتالیزورهای مشابهی ملاحظه می‌شوند که در طی انجام تحقیقات متعدد [۲۷]، مورد تایید واقع شده و دارای فعالیت خوبی جهت اکسیداسیون مونوکسیدکربن به همراه متان و مخلوطهایی از هیدروکربنات می‌باشند [۱۷ و ۱۵]. تحقیقات بعدی نشان داده است که مواد SHS محتوی Mn یا Cu، دارای فعالیت کاتالیزوری مناسبی جهت اکسیداسیون دوده منتشر شده از موتورها و کارخانجات می‌باشند [۲۷]. در آزمایشهای انجام گرفته جهت مقایسه سیستمهای کاتالیزوری شناخته شده اکسیداسیون - دوده محتوی شاموت، مشخص گردیده است که مواد SHS، ارائه دهنده ۱۰۰ درصد اکسیداسیون در دمای  $450^{\circ}C$  تا  $460^{\circ}C$  با پایداری طولانی مدت خوب می‌باشند که در آن شاموت در دمای  $560^{\circ}C$  تا  $570^{\circ}C$  به ۱۰۰ درصد تبدیل می‌رسد. همچنین نشان داده شده است که کاتالیزورهای محتوی مس و کلرید لیتیم در شاموت نفوذ می‌کنند و یا اینکه کاتالیزورهای Pt بر روی حامل‌های سرامیکی، نتایج مشابهی به عنوان کاتالیزورهای SHS از خود نشان می‌دهند اما برای سرویس دهی طولانی مدت، مناسب نمی‌باشند. علت مساله این است که کاتالیزورهای SHS متحمل انتشار مواد سمی در دماهای سرویس دهی نمی‌شوند و نیاز به هیچ گونه احیاء و بازسازی که خود یکی از وظایف خطیر مهندسی است ندارند در حالیکه فیلترهای تجاری، اغلب نیازمند ترمیم و بازسازی می‌باشند.



شکل ۳- فعالیت کاتالیزورهای پایه Cu-Cr برای اکسیداسیون مونوکسیدکربن، متان و مخلوط های پروپان [۲۷].

#### ۴- بازیابی پسماندهای صنعتی جامد به روش SHS

با توجه به ماهیت پسماندها، اکثر پسماندهای جامد صنعتی (سرباره‌های متالورژیکی، پسماندهای فرایند تخلیص سنگ معدن، سنگ معدن‌های کم ارزش و...) ارائه‌کننده آخرین مرحله از انجام فرایندهای صنعتی می‌باشند. با توجه به اینکه انرژی مورد نیاز برای اجرای این فرایندها زیاد است، خود این مساله مهم تر از مقدار انرژی لازم برای پسماند شدن است، لذا بهره برداری از آن از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست و در نتیجه، پسماندها به عنوان بار آلوده‌کننده محیط زیست باقی خواهند ماند. مشکل بزرگ کشورهای صنعتی، انباشت گسترده ای از پسماندهای صنعتی است که خود از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. با توجه به اینکه در فرایندهای صنعتی نظیر استخراج طلا، سهم مواد باارزش در مواد پسماند بسیار کم است (اغلب کمتر از ۰/۰۰۱ درصد برای استخراج طلا و یا پلاتین) در عین حال تمامی پسماندها و زباله‌های کوهستانی در مجاورت عملیات معدن کاری تشکیل می‌شوند. در بعضی موارد، روش‌های نوین استخراج و افزایش بیشتر قیمت طلا، منجر به تشویق، جهت بازیابی زباله‌ها و پسماندها می‌گردد اما این مساله منجر به کاهش حجم مواد پسماند نشده است. در بسیاری از سایر فرایندهای استخراجی نیز با چنین حجم بالایی از مواد پسماند مواجه هستیم که مشتمل بر آلومینیم، آهن، کروم، نیکل، مس و... می‌باشند. در بسیاری از موارد، حتی انتقال پسماندهای بی خطر به محل دفن پسماند نیز غیراقتصادی است و بدین ترتیب به صورت یک تصادف زنجیره ای، مشکلات محیط زیستی حادث می‌شود. پاسخ به این مساله را می‌توان با افزودن ارزش پسماندهای بی خطر ارائه کرد که در طی آن از آنها به عنوان مواد خام جهت تولید یک ماده با ارزش استفاده می‌شود. ذکر این نکته لازم است که چنین موادی می‌بایست حجیم باشند تا بتوانند مقدار زیادی از پسماندها را در خود جذب کنند و این مواد با ارزش می‌توانند مواد ساختمانی (سازه ای) و یا مواد دیرگداز باشند [۳۳]. بدین منظور فرایند SHS به طرز موفقیت آمیزی در این راستا توسعه یافته است، با این مشخصات که هزینه این فرایند بسیار کم است و در طی اضافه کردن مواد افزودنی مقتضی، این فرایند حساسیت زیادی به ترکیب شیمیایی واقعی مواد پسماند از خود نشان نمی‌دهد. در بعضی موارد، نظیر سفال‌های ساختمانی، کاشی‌ها و مواد دیرگداز [۳۴ و ۳۳] حجم پسماندهای مورد استفاده بسیار زیاد، اما ارزش افزوده آن پایین است در حالیکه در دیگر موارد، نظیر تولید رنگدانه [۹ و ۶]،



شکل ۴- مقایسه میان فعالیت مطلوب کاتالیزورهای SHS در مقایسه با سیستم‌های سنتی و تجاری جهت اکسیداسیون عمیق متان [۲۸]

#### ۳-۲ کاتالیزورهای اکسیداسیون شدید متان

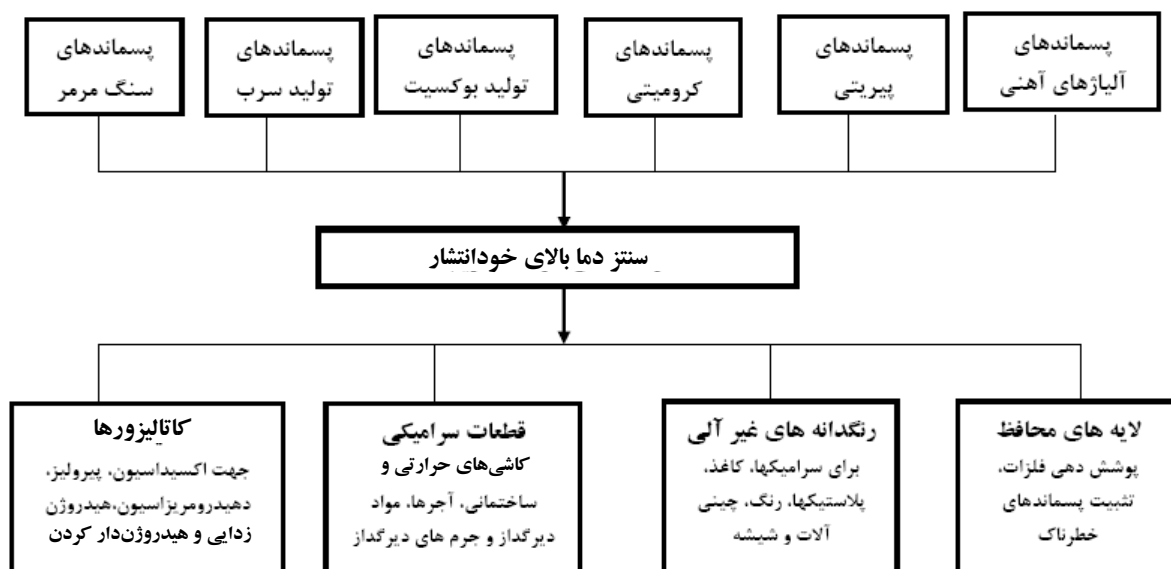
یکی از آلاینده‌های اصلی اتمسفری صنایع شیمیایی و موتورهای احتراق دیزلی که در اثر گلخانه ای نقش قابل توجهی دارد، متان است. از طرفی، جزء اصلی گاز طبیعی بوده و در تولید انرژی حرارتی بسیاری از صنایع استفاده می‌گردد. به عنوان محصول آلوده‌کننده فرعی و ثانوی، فرایند سوزاندن متان در کوره‌های زباله سوزی بزرگ، در دماهای بالا انجام می‌شود که در طی آن محصولات نهایی در اتمسفر پخش می‌شوند. به منظور افزایش بازدهی احتراق، از کاتالیزورهایی استفاده می‌شود که موجب تبدیل کامل متان به دی اکسید کربن و آب می‌شوند و حداکثر بازدهی تبدیل انرژی را از خود نشان می‌دهند [۳۱]. اما به منظور تشویق صنایع جهت اهتمام دستیابی به بازدهی ۱۰۰ درصد، بایستی کاتالیزورهای ارزان قیمت و سهل‌الوصول معرفی شوند. در این راستا یکسری کاتالیزور SHS که بر پایه مواد خام ارزان قیمت محتوی آلومینیم، منیزیم، منگنز همراه با سرباره‌های پسماند متالورژیکی می‌باشند و ارزش زیست‌محیطی مضاعفی دارند توسعه یافته است [۳۲].

چنانچه در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است مواد SHS در معرض مقایسه با سیستم‌های تجاری قرار گرفته‌اند و این کاتالیزورها بسیار فعال هستند و جایگزین کارآمد و مقرون به صرفه‌ای برای سیستم‌های کاتالیزوری سنتی خواهند شد.

#### 1. Deep Oxidation

پسماندهای صنعتی متفاوت اعمال شده که همگی آنها دارای خواص رضایت بخشی می باشند [۲۲ و ۱۲ و ۱۱]. به عنوان مثال سرباره های پسماند محتوی Fe یا Mn (۰/۳-۶۰٪) توسط فرایند مذکور، جهت دهیدرومیزاسیون متان و هیدروژن زدایی سوخت دیزلی به کاتالیزورهای فعالی تبدیل می شوند که در نتیجه ارزش افزوده بسیار بالایی خواهند داشت. همچنین با استفاده از این کاتالیزور، بازدهی به مقدار قابل ملاحظه ای خواهد رسید.

حجم جذب شده اندک است اما ارزش افزوده آن بسیار زیاد است. بنابراین در همه موارد، افزایش ارزش افزوده پسماند جهت توجیه توسعه فرایندهای SHS در راستای استفاده بیشتر از پسماندهای صنعتی کفایت خواهد کرد. توجه به این نکته ضروری است که در اکثر موارد، استفاده از فرایندهای تولید سنتی در مقیاس بزرگ، غیرعملی است. با توجه به شکل (۵) ملاحظه می شود که جهت تولید مقدار مناسبی از محصولات با ارزش افزوده کم و یا زیاد، فرایند SHS بر روی



شکل ۵- محصولات متنوعی که از پسماندهای صنعتی جامد بروش SHS تولید می شوند. نشان داده شده است که تمام این محصولات جایگزین های مقرون به صرفه و با ارزشی برای روش های سنتی استفاده از پسماندها می باشند [۳۴ و ۳۳].

معدن کاری، متالورژی استخراجی، محصولات شیمیایی و غیره، نیازمند توجه خاصی است. با استفاده از تسهیلاتی جهت تولید و ساخت نوین، می بایست انجام عملیات بر روی چنین پسماندهایی، قسمتی از خود فرایندهای تولید باشد که در طی آن آلودگی ایجاد شده بسیار کم و مدیریت آنها بسیار آسان می شود و در نتیجه خطرات بسیار کمی نیز خواهند داشت. اما در واحدهای تولیدی قدیمی، خطرات پسماندها شناخته شده نیستند (همانند بسیاری از پسماندهای معدنی قدیمی) و یا اینکه به صورت پسماندهای مایع خطرناک در نقاط مختلف دنیا نادیده گرفته می شوند. در چنین مواردی می بایست سعی و تلاش زیادی ضمن صرف هزینه زیاد جهت خنثی کردن پسماندها صرف

میاموتو و همکارانش [۳۵]، یک فرایند بازیابی بر مبنای نیتريداسیون پسماندهای صنعتی نظیر لجن های سیلیسیم دار تولید شده از صنایع نیمه هادی، همچنین پسماندهای آلومینیمی کارگاه ریخته گری آلومینیم به سرامیک های پایه سیالونی (SiAlON) را به خوبی تشریح کرده اند [۳۶]. از چنین سرامیک هایی، می توان به عنوان مواد دیرگداز، ساینده و دیگر مواد مقاوم به سایش استفاده کرد.

### ۵- مراقبت از پسماندهای رادیو اکتیو و خطرناک با به کارگیری فرایند SHS

مدیریت و مواجهه با پسماندهای خطرناک بسیاری از صنایع، نظیر

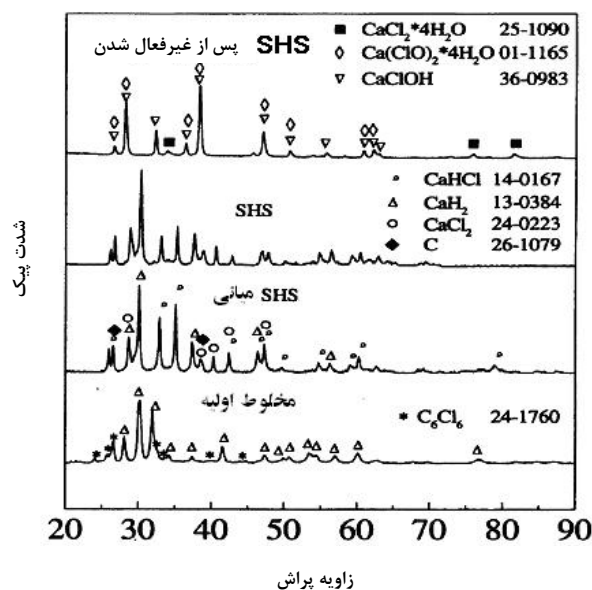


ایده مذکور را می‌توان در مناطق وسیع که در آنها مواد خطرناک، نشت کرده‌اند و یا فرایندهایی نظیر آزمایشهای تسلیحات هسته‌ای، عملی کرد، ضمن اینکه در نواحی مختلف نظیر اتحاد جماهیر شوروی یا ایالات متحده به وقوع پیوسته است. در چنین مواقعی که با پسماندهایی با آلودگی هسته‌ای متوسط و یا زیاد مواجه می‌شویم، رفع آنها با مشکلات جدی و خاصی همراه است و می‌بایست از روشهای بخصوصی استفاده کرد. این مساله خود موجب تثبیت یا فشرده کردن آنها در یک جرم و توده شیشه‌ای یا پلیمری و انبارش طولانی مدت می‌گردد [۴۰ و ۴۱]. عملیات تثبیت یا فشرده‌سازی برای تحقق دو هدف صورت می‌گیرد که عبارتند از: مدیریت نسبتاً ایمن پسماندها و همچنین کاهش احتمال استفاده غیر قانونی پسماندها. از روش SHS می‌توان جهت شیشه‌ای کردن و تثبیت چنین پسماندهایی با تولید یک توده و جرم مستحکم و بسیار سخت که پسماند مذکور را در خود جای می‌دهد، به عنوان یک عنصر محترق‌کننده استفاده کرد. یک سری از محققان [۴۲]، فن‌آوری لازم جهت اجرای چنین عملیاتی را که در آن پسماندهای رادیواکتیو به طرز مناسبی به درون یک بدنه سرامیکی فشرده، مستحکم و بادوام از طریق مخلوط کردن با پرووسکایت، زیرکونولایت و یا مینرالهای فرگاسونایت فرار گرفته و سپس فرایند SHS در مورد آنها اعمال شده، ابداع کرده‌اند.

### ۶- نتیجه‌گیری

سنتر دمابالای خودانتشار روشی است که از واکنش‌های مشتعل شونده گرمای حالت جامد، برای رسیدن به دماهای بسیار بالا در حین تولید مواد یا در طی عملیات بهره‌می‌برد. به همین دلیل روش مذکور نیاز به انرژی کمتری دارد و کل فرایند در مدت بسیار کوتاهی، در مقایسه با سایر روش‌های مرسوم، انجام می‌گردد. ذکر این نکته لازم است که فرایند SHS، فقط کسر کوچکی از انتشار آلودگی سایر فرایندهای صنعتی را دارد و در نتیجه اثرات بسیار کمتری بر روی محیط زیست خواهد داشت. روش مذکور دارای مزایای زیست‌محیطی غیرمستقیمی است و به طرز موفقیت آمیزی جهت توسعه کاتالیزورهای ارزان قیمت همراه با فعالیت بالا و برخورداری از امکان کاربردهای متعدّد زیست‌محیطی نظیر کنترل انتشار گاز، اکسیداسیون متان، هیدروکربن‌ها و غیره، به کار گرفته می‌شود. علاوه بر آن، از این روش برای تولید طیفی از محصولات کم هزینه (نظیر کاتالیزورها، محصولات

کرد، همچنین می‌بایست محیط زیست را از نشت گرد و غبار(ذرات قابل انتقال از طریق هوا) حفظ کرد. پوشاندن پسماندهای حجیم از طریق یک لایه از ماده محافظ پایدار، روش عملی و مطمئنی در راستای خنثی سازی آنهاست. اما روشهای سنتی مشتمل بر ماشین آلات جابجاکنده پسماندها از سطح زمین، خود منجر به حادثه شدن مشکل بصورت ایجاد مقادیر زیادی از گرد و غبار می‌شوند. لذا با توجه به اینکه شروع و پایان فرایند SHS می‌تواند در دمای محیط انجام شود نیازی به استفاده از کوره نیست و می‌توان جهت ایجاد پوشش سخت و محافظ درجا و همچنین پوشش شیشه‌ای بر روی یک پسماند جامد خطرناک با هر حجم و اندازه، از فرایند SHS استفاده کرد [۳۷ و ۳۸]. از طرفی استفاده‌های عملی از تکنولوژی‌های مبتنی بر SHS نیز جهت انهدام ترکیبات خطرناک ارگانوکلرین گزارش شده است [۳۹]. به دلیل به وقوع پیوستن واکنش شدیداً گرم‌سازی حالت جامد میان هگزاکلروبنزن و هیدرید کلسیم و همچنین دستیابی به دماهای زیاد بین ۲۳۰۰ تا ۲۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، تجزیه کامل مولکول‌های آروماتیک و ترکیبات نامطلوب ارگانو-کلرین به وقوع می‌پیوندد و لذا فقط نمک‌های هالیدی غیرآلی در میان محصولات نهایی مشاهده خواهند شد (شکل ۶).



شکل ۶- واکنش‌های SHS میان پسماندهای سمی هگزاکلروبنزن و هیدرید کلسیم که موجب تجزیه کامل مولکول‌های آروماتیکی و ترکیبات نامطلوب مشابه کلرو- ارگانو می‌گردد و موجب می‌شود تا نمک‌های هالیدی غیرآلی در محصولات مشاهده شوند [۴۳].

- [11] Gladoun. G, Orynbekova. J, Alexandrov. A, Ahmetov. T "New catalysts for pyrolysis of diesel fuel". In: Proceedings of the Conference on Combustion Processes, Alma-Ata, USSR, pp. 71, (1986).
- [12] Gladoun. G, Iskakova, A., Yakoubova, N., Chernoglazova, T., "Investigation of influence of electro-physical properties on the activity of manganese and iron catalysts". In: Proceedings of the Conference on 'Electrophysics of Combustion', Chelyabinsk, USSR, pp. 61, (1991a).
- [13] Gladoun. G, "Catalyst for deep oxidation of organic compounds". Patent RU 006023, pp.5, (1991b).
- [14] Tavadyan, L. A, Maslov, S.A., Blumberg, E. A., "Novel boride catalysts by combustion synthesis" [in Russian]. Neftekhimiya 18 (6), pp. 667, (1978).
- [15] Gladoun. G "Self-propagating high-temperature synthesis of catalysts and carriers" [in Russian]. Doctor of Science Dissertation, Moscow, USSR, pp. 478, (1991).
- [16] Borovinskaya. I. P, Loryan. V. E, Grigoryan. G. E, Salnikova. E. N, Pershikova, N. I. "Oxidative dehydromerization of methane over complex oxide catalysts prepared by SHS". Catal. Today 13, pp. 593, (1992).
- [17] Rodivilov. S. M, Gostev. S, Gladoun. G, "Study of activity of SHS block catalysts in process of burning out of soot for the purifying of outgoing gases of diesel motor". In: Proceedings of the International Symposium on 'Block Supports and Catalysts of Honeycomb Structure', Sankt-Petersburg, Russia, pp. 18, (1995).
- [18] Labody. I, Korablev. L. I, Tavadyan. L. A, Blumberg. E. A, "Kinetics of formation of boride catalysts for hydrocarbon conversion" [in Russian]. Kinet. Kataliz 23 (2), pp. 371, (1982).
- [19] Blumberg. E. A, Novikov. Yu. D. "Review of science and technology" [in Russian]. Kinetika Kataliz 25, pp. 269, (1984).
- [20] Gladoun. G, "Self-propagating high-temperature synthesis of catalysts and carriers". Int. J. Self-Propagating High Temperature Synth. 3 (1), pp. 51, (1994).
- [21] Iskakova A, Gladoun. V, Khlystov. A, Gladoun. G, "Synthesis and study of physico-chemical properties and catalytic activities of catalysts on the base of ores, concentrates, slags and ashes". In: Proceedings of the First International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Moscow, pp. 136, (1991).
- [22] Xanthopoulou. G, "Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self-propagating high-temperature synthesis" (SHS). Part II: Fe-Cr oxides catalysts based on chromite concentrates. Appl. Catal. A: Gen. 187, pp. 79, (1999a).
- [23] Xanthopoulou. G, "Oxide catalysts for pyrolysis of diesel fuel made by self-propagating high-temperature synthesis". Part I: Cobalt-modified Mg-Al spinel catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 182, pp. 285, (1999b).
- سرامیکی، آجر، سفال، رنگدانه، مواد دیرگداز و پوشش‌های محافظ) ضمن به کارگیری پسماندهای جامد صنایع و معادن، استفاده شده است.
- قابلیت و توانایی اجرای فرایند SHS در دمای محیط زیست، امکان پوشاندن، تثبیت و یا فشرده سازی طیفی از پسماندهای خطرناک با حجم زیاد را فراهم می‌کند.

## مراجع

- [۱] جواد فهیم، محمدرضا کمالی و سید محمد مهاجرزاده، «حفظ محیط زیست با تکیه بر واکنشهای خودانتشار»، اولین همایش ملی سوخت، انرژی و محیط زیست، پژوهشگاه مواد و انرژی، خرداد ۱۳۸۷.
- [2] Merzhanov. A. G, Shkiro. V. M, Borovinskaya. I. P, "Synthesis of refractory inorganic compounds". USSR inventor's certificates no. 255, pp. 221, (1967).
- [3] Merzhanov. G, "Self-propagating high-temperature synthesis: twenty years of research and findings". VCH Publishers, New York, pp. 1-53, (1990).
- [4] Merzhanov. G, "Worldwide evolution and present status of SHS as a branch of modern R&D on the 30th anniversary of SHS". Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 6, pp 119, (1997).
- [5] Moore. J. J, Feng. H. J, "Combustion synthesis of advanced materials: classification, applications, and modeling". Prog. Mater. Sci. 39, pp. 243, (1995).
- [6] Poryadina. L, Jamanbekova. O, Gladoun. G, "Self-propagating high-temperature synthesis of pigments". In: Proceedings of the First International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Moscow, pp.142, (1991).
- [7] Gladoun. G, "Investigation of regularity of colour formation in SHS pigments". In: Proceedings of the Third International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, China, pp. 196, (1995).
- [8] Xanthopoulou. G, "SHS pigments: synthesis, properties and regularities of colour formation". In: Proceedings of the Fourth International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Spain, Toledo, October 6, pp. 128, (1997).
- [9] Xanthopoulou. G, "SHS of inorganic pigments". Am. Ceram. Soc. Bull. 77, pp. 87, (1998).
- [10] Baydeldinova, N, Chernoglazova, T. V, Gladoun. G. G, "New inorganic pigments on the basis of raw materials and industrial waste products". In: Proceedings of the Microsymposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. (SHS), Hyderabad (India), pp. 5, (1996).

- [24] Xanthopoulou. G, "Oxidative dehydrodimerization of methane using manganese based catalysts made by selfpropagating high-temperature synthesis". Appl. Catal. A: Gen. pp.180, (2000).
- [25] Xanthopoulou. G, Vekinis. G, "Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu-Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis". Appl. Catal. B: Environ. 19, pp. 37, (1998).
- [26] Itin. V. I, "SHS intermetallic compositions" [in Russian]. *Phys. Gor.i Vzryva* 3, pp.62, (1981).
- [27] Grigoryan. E. H, "SHS catalysts and supports". *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synth.* 6 (3), pp. 307, (1997).
- [28] Gladoun. G, "Method of preparing catalyst for organic compounds synthesis". Patent SU 1729028, pp.4, (1988).
- [29] Xanthopoulou. G, Vekinis. G, "Influence of cooling conditions on the composition, microstructure and activity of SHS catalysts". *Int. J. Self-Propagating High Temperature Synth.* 8 (3), pp. 287, (1999).
- [30] Xanthopoulou. G, Vekinis. G, "SHS spinels, oxides as catalysts for carbon monoxide oxidation". In: *Proceedings of the Fourth International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Spain, Toledo, October6, pp. 57, (1997).*
- [31] Alhazov. T. G, Margolis. L. Y, "Deep methane oxidation of organic substances" [in Russian]. *Himiya, Moscow*, pp. 102, (1985).
- [32] Xanthopoulou. G, Vekinis. G, "Deep oxidation of methane using catalysts and carriers produced by self-propagating high-temperature synthesis". *Appl. Catal. A: Gen.*199, pp. 227, (2000).
- [33] Ksandopulo. G. I, Ismailov. M. B, "Composition for coating of furnace lining". *USSR Inventor's certificate no.1730081A1*, pp.10, (1980).
- [34] Ksandopulo. G. I, Ismailov. M. B, Satbaev. B. N, Umarbekov. N. S, Leonov. A, Nersesyan. M. D, "Refractory solution for the laying of periclase-chromite articles". *USSR Inventor's certificate no. 1717586 A1*, pp.12, (1985).
- [35] Miyamoto. Y, Li. Z, Tanihata. K, "Recycling process of Si waste to advanced ceramics using SHS reactions". *Ann. Chim. Fr.* 20, pp. 197, (1995).
- [36] Miyamoto. Y, "Development of recycling process for industrial wastes". In: *Proceedings of the Fifth International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis(SHS) 99, Moscow, Russia, August, pp. 122, (1999).*
- [37] Simoncini. B, Orru. R, Cao. G, "Self-propagating reactions for treating and recycling zinc hydrometallurgical wastes". In: *Proceedings of the Fourth International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-97), Toledo, Spain, October, pp. 117, (1997).*
- [38] Simoncini. B, Orru. R, Cao. G, "Self-propagating reactions for treating and recycling zink hydrometallurgical wastes". *Key engineering materials. Proceedings of the Fifth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society*, pp. 132, (1997b).
- [39] Cao. G, Doppiu. S, Monagheddu. M, Orr`u. R, Sannia. M, Cocco. G, "The thermal and mechanochemical selfpropogating degradation of chloro-organic compounds": the case of hexachlorobenzene over calcium hydride. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, pp.230, (1999).
- [40] Brookhaven National Laboratory, "Encapsulation of hazardous wastes. Technology brief", USA. (1999a).
- [41] Brookhaven National Laboratory. A "in situ method for covering hazardous wastes. Technology brief", USA. (1999b).
- [42] Borovinskaya. I. P, Ratnikov. V. I, Zakorzhevsky. V. V, Barinova. T. V, Ignatyeva. T. I, "The curing of radioactive waste in minerals-like materials by SHS method". In:*Proceedings of the Fourth International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis(SHS), Toledo, Spain, October, pp. 113, (1997).*
- [43] Cocco. G, Doppiu. S, Monagheddu. M, Cao. G, Orru. R, Sannia. M, "Self-propagating high-temperature reduction of toxic chlorinated aromatics". *Int. J. Self-Propagating High Temperature Synth.* 8, pp. 324, (1999).