Использование инертного наполнителя в зоне термического крекинга для производства синтез-газа стабильного состава из осадка сточных вод

О. М. Ларина
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: olga.m.larina@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 25 августа 2025 г.

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментального исследования двухстадийного пиролиза осадка сточных вод с цикличным использованием инертной гетерогенной среды в зоне термического крекинга. Целью данной работы было исследовать возможность получения синтез-газа стабильного состава и отношения H_2/CO. В результате экспериментальных исследований было получено, что в процессе термического крекинга на поверхности инертного наполнителя накапливается слой углерода. В зависимости от величины углеродного слоя удельный объемный выход и содержание CO колебались в диапазоне 0.61–0.65 м^3/кг и 25.1–27.1 об.%, соответственно. Объемное содержание H_2 и отношение H_2/CO составляли 55.5–55.9 об.% и 2.1–2.2, соответственно. Таким образом, несмотря на нестабильный состав осадка сточных вод, из него может быть получен синтез-газ с незначительными колебаниями объемного содержания основных компонентов и стабильным отношением H_2/CO. Такой синтез-газ может быть использован для дальнейшего каталитического получения компонентов жидких моторных топлив.

1. ВВЕДЕНИЕ

В России по разным оценкам ежегодно образуется порядка 2 млрд. м^3 осадка сточных вод (ОСВ) влажностью 95–98%, что составляет 80–100 млн. м^3 по сухому веществу [1]. Размещение такого количества ОСВ на полигонах сопряжено с негативными экологическими процессами, такими как: изъятие из оборота земельных площадей, неприятный запах, инфильтрация жидких стоков, входящих в состав отхода, выделение летучих углеводородов и других газов [2]. В европейских странах основным способом использования ОСВ (в среднем 30–40% от массы образующихся осадков) является применение в сельском хозяйстве после предварительного обезвоживания и обеззараживания [3]. Это связано с наличием фосфора в составе минеральной части осадков, от импорта которого Европа является полностью зависимой [3]. Действующее нормативное правовое регулирование обращения с ОСВ в России в настоящее время требует реформирования на основе тщательной проработки возможных решений научным и отраслевым профессиональным сообществом. К числу первоочередных задач относятся упорядочение схем размещения ОСВ и определение возможных путей переработки осадков. Для этого целесообразно реализовать программы научных исследований, направленных на развитие новых технологий использования ОСВ, формирование и стимулирование стабильного спроса на продукцию, изготавливаемую из осадков сточных вод [4].

Актуальным на сегодняшний момент способом утилизации ОСВ является производство из него синтез-газа, который является ценным сырьем для дальнейшего синтеза компонентов жидких моторных топлив (suitable aviation fuel, SAF) для частичной замены ископаемых топлив в транспортном секторе с целью снижения углеродного следа. Транспортный сектор является одним из наиболее крупных источников парниковых газов. По оценкам Международного энергетического агентства, его вклад в общую эмиссию в 2014 г. составлял более 20% [5]. Одним из способов производства биоавиакеросина является процесс его синтеза из биоспиртов [6]. Данная технология является наиболее актуальной в России, поскольку здесь отсутствует нормативная правовая база производства биоавиатоплива, но в период с 2012 по 2018 г. появились законы и документы, связанные с производством биоэтанола, что способствовало появлению мотивации к его производству и использованию [5]. Спирты могут быть получены каталитическим превращением синтез-газа с использованием медь-цинк-алюминиевого катализатора [7].

В работе [8] исследовался двухстадийный пиролиз ОСВ с целью производства синтез-газа. Сырье подвергалось медленному пиролизу с дальнейшим термическом крекингом летучих продуктов в среде древесного угля и керамики. Исследования показали, что при таком способе переработки может быть получен синтез-газ с суммарным содержанием H_2 и CO 92 об.% на древесном угле и 72 об.% на керамике. Эти показатели достаточно высоки, особенно в сравнении с характеристиками синтез-газа, произведенного газификацией. Для данного процесса среднее содержание H_2 и CO составляет порядка 50 об.%, газ сильно забалластирован азотом [9]. При использовании керамики в зоне термического крекинга удалось получить синтез-газ, объемное отношение H_2/CO в котором составило 1.93. Для синтеза спиртов требуемое отношение H_2/CO составляет 2. Кроме того, керамика, в отличии от древесного угля, является нерасходным в процессе термического крекинга материалом. В работе [8] наблюдалась убыль массы древесного угля и увеличение массы керамики в результате экспериментальных исследований. Таким образом, технологию двухстадийного пиролиза с использованием керамики в зоне термического крекинга можно считать подходящей для получения синтез-газа с целью его дальнейшего превращения в компоненты жидких моторных топлив.

Одной из особенностей ОСВ является непостоянство его состава даже в условиях одних и тех же очистных сооружений. Это связано с разными источниками канализационных стоков. При этом для дальнейшего использования синтез-газа, произведенного из ОСВ, требуется убедиться в стабильности его состава. В частности, для синтеза компонентов жидких

моторных топлив необходимо получать одинаковое отношение H_2/CO. Обычно доработка состава синтез-газа происходит уже после его получения (реакция сдвига фаз вода–газ). В настоящей же работе предполагается получать синтез-газ требуемого состава сразу, в процессе его производства. В связи с этим целью данной работы было исследование возможности получения из ОСВ синтез-газа стабильного состава за счет цикличного использования инертного наполнителя в зоне термического крекинга.

2. СЫРЬЕ И ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА

В качестве сырья для проведения экспериментальных исследований использовался осадок сточных вод с Подольских очистных сооружений (Московская область) относительной влажности 5.8 масс.%. В качестве инертной среды для гетерогенного крекинга применялась керамика в форме цилиндров внешним диаметром 3 мм, внутренним диаметром 0.7 мм и длиной 5 мм.

Схема лабораторного стенда для исследования двухстадийного пиролиза ОСВ с крекингом в инертной гетерогенной среде представлена на рисунке 1. Стенд состоял из лабораторной установки и контрольно-измерительного оборудования (КИО). Лабораторная установка включала в себя реактор пиролиза, газоход и реактор крекинга. Реактор пиролиза имел объем 0.4 л, реактор крекинга — 0.6 л. Газоход использовался для соединения реакторов пиролиза и крекинга. Общая длина газохода составляла 510 мм. Температурное поле внутри реактора пиролиза контролировалось с помощью термопар T1 и T2. T1 определяла температуру внутри слоя, T2 — температуру внутренней стенки реактора пиролиза. Температурное поле газохода определялось термопарой T3, реактора крекинга по высоте — термопарами T4–T6 (устанавливались в центр слоя). Лабораторная установка нагревалась с помощью четырех электрических нагревателей H1–H4. H1 использовался для нагрева реактора пиролиза, H2 — газохода, H3 и H4 — реактора крекинга. В состав КИО входили лабораторный холодильник, охлаждаемый проточной водой, газгольдер, проточный газоанализатор и счетчик газа. Лабораторный холодильник использовался для контроля наличия и сбора неразложившейся в процессе термического крекинга пиролизной жидкости. Проточный газоанализатор Vario Plus Industrial “SYNGAS” применялся для определения состава синтез-газа (H_2, CO, CO_2, CH_4). Для измерения объема синтез-газа использовался счетчик газа барабанного типа. Газгольдер применялся для сбора синтез-газа в процессе эксперимента. Температура синтез-газа в газгольдере составляла $T_7 = 18$ °C.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования двухстадийного пиролиза ОСВ проводились следующим образом. Порция сырья массой $m_0 = 50$ г засыпалась в реактор пиролиза, в реактор термического крекинга помещалась керамика (полная засыпка реактора). Лабораторная установка подключалась к КИО, проверялась на герметичность, продувалась аргоном. Включался нагрев газохода и реактора крекинга. Как только температура T_5

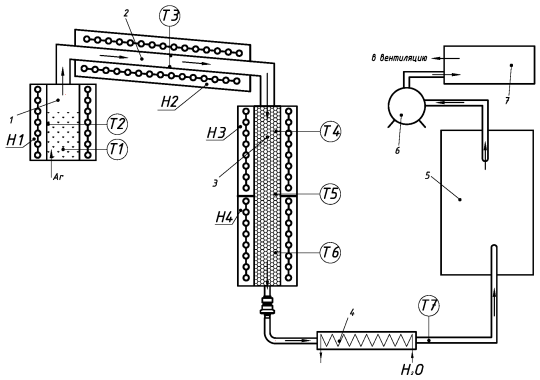

Рисунок 1. Схема лабораторного стенда: 1 — реактор пиролиза, 2 — газоход, 3 — реактор крекинга, 4 — лабораторный холодильник, 5 — газгольдер, 6 — счетчик газа, 7 — проточный газоанализатор, T1–T7 — места расположения термопар, H1–H4 — электрические нагреватели, Ar — аргон.

достигала 1000 °C (температура крекинга), включался нагрев реактора пиролиза до температуры 500 °C с темпом нагрева 10 °C/мин. Температура T_3 поддерживалась на уровне 400 °C в течение всего эксперимента. В процессе пиролиза ОСВ образовывалась парогазовая смесь (ПГС), которая далее попадала в зону термического крекинга, где преобразовывалась в синтез-газ. На выходе из реактора крекинга синтез-газ через лабораторный холодильник направлялся в газгольдер, где собирался в процессе нагрева сырья с 200 до 500 °C. Когда температура T_1 достигала 500 °C, эксперимент считался законченным. Синтез-газ в газгольдере перемешивался и далее перекачивался через счетчик газа в проточный газоанализатор для определения его состава (H_2, CO, CO_2, CH_4). Таким образом определялось интегральное значение состава синтез-газа. Пиролизная жидкость сливалась из холодильника.

После экспериментальных исследований рассчитывался материальный баланс процесса, определялись характеристики газовой смеси: удельный объемный выход, химический состав, объемное отношение H_2/CO, плотность. Удельный объемный выход синтез-газа V_{spec}, м^3/кг, определялся как отношение объема всего выделившегося синтез-газа в интервале температур нагрева сырья от 200 до 500 °C к массе исходного сырья. Плотность синтез-газа ρ_{syn}, кг/м^3, определялась как сумма произведений плотности отдельного компонента газа на его объемную долю в составе газовой смеси.

Для расчета материального баланса взвешивалась масса твердого остатка пиролиза m_{solid}, масса керамики до и после экспериментального исследования (таким образом определялось изменение массы углеродного слоя m_{carb}, осевшего на поверхности керамики в течение экспериментального исследования). Масса синтез-газа m_{syn} определялась как произведение объема всего выделившегося синтез-газа в интервале температур нагрева сырья от 200 до 500 °C на его плотность. Масса неразложившейся пиролизной жидкости m_{tar}, скапливающейся в холодильнике, рассчитывалась по остаточному

Таблица 1. Материальный баланс процесса двухстадийного пиролиза ОСВ с крекингом в инертной гетерогенной среде,%.

n	ω_{solid}	ω_{tar}	ω_{syn}	ω_{carb}	Сумма
0	44.8	13.4	34.4	7.4	100
1	44.6	13.8	34.8	6.8	100
2	44.6	11.4	37.4	6.6	100
3	44.6	–	36.5	–	81.1

принципу. Массовый выход вещества ω_i, %, определялся как его масса, деленная на массу исходного ОСВ m_0.

В самый первый эксперимент из серии в реактор крекинга засыпалась чистая, белая керамика (без углеродных слоев на поверхности керамики). Проводился эксперимент с массой m_0 ОСВ. После эксперимента из реактора крекинга высыпалась керамика, взвешивалась и засыпалась обратно (один углеродный слой). В реактор пиролиза засыпалась новая порция ОСВ массой m_0 и эксперимент повторялся. Таким образом были получены данные для двух и трех углеродных слоев на поверхности керамики. Для экспериментальных исследований с тремя углеродными слоями на поверхности керамики не удалось определить материальный баланс, но учитывая, что данный эксперимент проводился по той же методике, что и предыдущие из данной серии, можно считать полученные данные достоверными. Количество углеродных слоев обозначалось n.

Элементный состав (C, H, N, S) исходных ОСВ и твердого остатка от пиролиза определялся с помощью элементного анализатора Elementar Vario MACRO cube. Содержание кислорода (O) вычисляли по остаточному принципу. Зольность (A) определялась по ГОСТ 56881–2016.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Материальный баланс

В таблице 1 представлен материальный баланс процесса двухстадийного пиролиза ОСВ с крекингом в инертной гетерогенной среде при различном количестве углеродных слоев на поверхности керамики. Исходя из представленных данных видно, что стабильным является массовый выход образующегося твердого остатка, что говорит о стабильности условий экспериментов в течение всей серии. Осадок сточных вод имеет более высокую зольность по сравнению с растительными видами биомассы, что определяет достаточно высокий массовый выход твердого остатка, основу которого составляет минеральная часть. Среди продуктов двухстадийного пиролиза во всех экспериментах была получена неразложившаяся пиролизная жидкость прозрачного цвета. Ее содержание варьировалось от 11.4 до 13.8%. Возможной причиной ее наличия могли быть нехватка высоты слоя керамики, и, как следствие, времени пребывания ПГС внутри зоны крекинга, а также невозможность взаимодействия ПГС с углеродом, осаждающимся на поверхности керамики в виде пироуглерода.

Массовая доля синтез-газа варьировалась в диапазоне 34.4–37.4%. Минимальное значение массы газа (34.4%) было получено на чистой керамике (без слоев). Массовая доля синтез-газа нарастала с увеличением количества углеродных слоев на поверхности керамики вплоть до двух. При этом происходило уменьшение изменения массы углерода, осевшего на поверхности керамики. Максимальное значение изменения массы углеродного слоя на поверхности керамики 7.4% было достигнуто при нулевом углеродном слое на поверхности керамики. Таким образом можно предположить, что в процессе термического крекинга в реакциях участвует часть углерода с поверхности керамики, что приводит к увеличению степени разложения ПГС и росту массы синтез-газа. Расход углерода в реакциях крекинга происходит при следующих реакциях: $CO_2 + C = 2CO$, $H_2O + C = H_2 + CO$.

Таблица 2. Элементный состав исходного ОСВ и твердого остатка от пиролиза (на сухую массу), масс.%.

Образец	C	H	N	S	O	A
ОСВ	44.13	5.85	5.24	0.84	20.49	23.45
Тв. ост. от пиролиза	35.75	1.53	4.84	0.52	6.73	50.62

Увеличение доли CO и H_2 в составе синтез-газа приводит к росту удельного объемного выхода синтез-газа и, соответственно, его массы. Часть углерода с поверхности керамики не участвовала в процессе крекинга либо из-за нехватки времени нахождения воды и CO_2 в реакционной среде, либо из-за невозможности дальнейшего взаимодействия с пироуглеродом.

В целом, при повторном использовании керамики в зоне термического крекинга наблюдался стабильный массовый выход синтез-газа, твердого остатка и постоянно прирастающий слой углерода на поверхности керамики.

4.2. Твердый остаток от пиролиза

Элементный состав исходного ОСВ и полученного твердого остатка от пиролиза представлены в таблице 2. Используемый в экспериментах ОСВ имел низкую для своего вида отходов зольность. Средняя зольность ОСВ составляет от 28 до 57 масс.% [10]. Это определило зольность твердого остатка от пиролиза равную 50.62%. Основным компонентом золы ОСВ является SiO_2 [11]. Исходный ОСВ имел высокое содержание углерода и кислорода. В результате пиролиза часть данных элементов вышла в составе неконденсируемых газов и пиролизных смол. Основной выход углерода происходит в интервале температур 300–500 °C, что может быть связано с максимальной скоростью потери массы [12]. Большая часть кислорода из состава ОСВ переходит в состав пиролизных смол, что приводит к высокому содержанию в ней кислородсодержащих соединений, таких как кислоты, сахара, спирты, кетоны, фенолы [13].

ОСВ имеет наибольшее содержание азота в составе, в сравнении с другими видами биомассы, в связи с высоким содержанием белков [14, 15]. Азот в составе осадков сточных вод присутствует в виде мочевины (аминокислота), которая преобразуется в аммиачную форму в канализационной системе, в меньшей степени — в виде неорганических нитратов [16, 17].

Таблица 3. Состав синтез-газа, об.%.

n	CO_2	CO	CH_4	H_2	H_2+CO
0	8.9	22.8	12.4	55.3	78.1
1	7.7	25.1	10.9	55.7	80.8
2	7.1	27.1	9.8	55.5	82.6
3	7.1	26.0	10.6	55.9	81.9

Таблица 4. Характеристики синтез-газа: объемное отношение H_2/CO, удельный объемный выход, плотность.

n	H_2/CO	V_{spec} (м^3/кг)	ρ_{syn} (кг/м^3)
0	2.4	0.59	0.58
1	2.2	0.61	0.57
2	2.1	0.65	0.58
3	2.1	0.64	0.57

В составе ОСВ и твердого осадка наблюдалось присутствие серы, которая имеет органическую и неорганическую форму [18, 19]. В работе [8] продемонстрировано, что часть серы, выходящая при пиролизе из состава ОСВ в виде H_2S и SO_x, осаждается на поверхности среды для крекинга (древесный уголь или керамика) в случае двухстадийного пиролиза. При этом древесный уголь обладает большей адсорбирующей способностью по отношению к сере, чем керамика.

Твердый остаток от пиролиза в ОСВ обычно используется в качестве адсорбента [20]. Его применение часто ограничивает наличие тяжелых металлов в составе минеральной части, которые могут, например, вымываться осадками при его использовании в земледелии.

4.3. Синтез-газ

Характеристики полученного синтез-газа представлены в таблицах 3, 4.

Синтез-газ является целевым продуктом двухстадийного пиролиза ОСВ с термическим крекингом в инертной гетерогенной среде. Суммарное содержание H_2 и CO в составе синтез-газа находилось в диапазоне 78.1–82.6 об.% (таблица 3). При этом минимальное количество H_2+CO было получено при использовании керамики, не покрытой углеродом, в зоне термического крекинга. В этом случае наблюдались максимальные из представленных значения содержания CO_2 и CH_4. CO_2 превращается в CO по реакции взаимодействия с углеродом. Ввиду отсутствия углеродного слоя на поверхности керамики можно предположить, что количества углерода, образующегося в ходе разложения всех компонентов ПГС, оказалось недостаточно. При повторном использовании керамики, покрытой углеродным слоем, в системе появляется дополнительный углерод, что приводит к большей степени разложения CO_2 и большему объемному выходу CO.

Количество углеродных слоев на поверхности керамики практически не сказалось на объемном содержании H_2 в составе смеси. Оно находилось в диапазоне от 55.45 до 55.9 об.% (таблица 3). Для углеродсодержащих газов (CH_4 и CO_2) был получен больший разброс. Содержание CO_2 находилось в пределах 7.1–7.7 об.%. При наличии более двух слоев углерода на поверхности керамики содержание CO_2 стабилизировалось на уровне 7.1 об.%. Стоит обратить внимание, что при постоянном значении объемного содержания CO_2 колебался уровень CO, что говорит о том, что CO образуется не только по реакции взаимодействия CO_2 с углем, но и самостоятельно, например, в результате реакций декарбонилирования кетонов и альдегидов из состава ОСВ [21]. Образование CO_2 при пиролизе до 500 °C происходит за счет реакций декарбоксилирования карбоновых кислот из состава ОСВ [21]. Содержание CH_4 в зависимости от количества углеродных слоев на поверхности керамики колебалось от 9.8 до 10.9 об.%. без какой-либо выявленной зависимости. Образование CH_4 при крекинге происходит в результате реакций крекинга и риформинга углеводородов [22]. Количество данных компонентов в составе ОСВ может меняться от образца от к образцу, что может сказываться на объемном выходе метана.

Минимальный объемный выход синтез-газа был получен при использовании чистой керамики в зоне термического крекинга — 0.59 м^3/кг (таблица 4). При наличии углеродных слоев на поверхности керамики в зоне термического крекинга удельный объемный выход находился в пределах 0.61–0.65 м^3/кг. Плотность синтез-газа оставалась стабильной независимо от наличия углеродных слоев на поверхности керамики.

Основной характеристикой синтез-газа, применяемого для дальнейшего синтеза компонентов жидких моторных топлив, является отношение H_2/CO. Максимальная величина 2.4 была получена при использовании чистой керамики в зоне термического крекинга, что объясняется более низким объемным выходом CO (таблица 4). Уже начиная с двух слоев на поверхности керамики в зоне термического крекинга наблюдалась стабильная величина отношения H_2/CO равная 2.1. В работе [23] описаны результаты экспериментальных исследований двухстадийного пиролиза различных видов биомассы, в том числе растительной. Древесина, торф, лузга подсолнечника в силу своего происхождения имеют стабильный исходный состав, что приводит к отсутствию колебаний состава синтез-газа, а следовательно, и отношения H_2/CO. При этом H_2/CO в составе синтез-газа из древесины составляет 1. Для остальных видов растительной биомассы величина H_2/CO не превышает 1.5. В случае с ОСВ, состав которого может меняться в зависимости от источника канализационных стоков, получение стабильного H_2/CO можно добиться за счет инертной гетерогенной среды в зоне термического крекинга.

5. ВЫВОДЫ

Была проведена серия экспериментальных исследований двухстадийного пиролиза ОСВ в инертной гетерогенной среде без замены среды для термического крекинга (керамики). Результаты исследований показали, что при данном способе термической переработки может быть получен стабильный выход как твердого остатка от пиролиза, так и синтез-газа. Незначительные колебания в удельном объемном выходе (0.61–0.65 м^3/кг) могут быть сглажены за счет введения в систему промежуточного резервуара для сбора синтез-газа перед его дальнейшим использованием. Использование одной и той же среды для крекинга

позволяет получать синтез-газ со стабильным содержанием H_2 (55.5–55.9 об.%) и колеблющемся содержанием CO (25.1–27.1 об.%), что приводит к получению отношения H_2/CO равному 2.1.

Таким образом, отсутствие замены инертного наполнителя в зоне термического крекинга способствует стабилизации характеристик синтез-газа за счет самостоятельного регулирования величины углеродного слоя на его поверхности в процессе термического крекинга. Полученные данные являются важными с точки зрения экономической целесообразности применения данной технологии для переработки ОСВ ввиду отсутствия затрат на постоянную замену и доставку наполнителя зоны термического крекинга.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075–00269–25–00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потапова А Ю и Бархатова О А 2024 *Известия Иркутского государственного университета* **48** 57–73
2. Манжина С А 2023 *Экология и водное хозяйство* **5** 15–31
3. Тихонова И О 2020 *Экология производства* **6** 74–77
4. Головина А Е и Сапаров Н Ч 2022 *Российское конкурентное право и экономика* **2** 52–58
5. Гаева Т Н, Варакин А Н, Гуляева Л А, Ишутенко Д И, Кулинич А Л, Никульшин П А, Пимерзин А А и Васильев Р Г 2020 *Биотехнология* **5** 13–30
6. Gagliardi A, Balestra G, De Maron Ja and Mazzoni R 2024 *Appl. Catal.* B*: Environmental* **349** 123865
7. Kachalov V V, Lavrenov V A, Lishchiner I I, Malova O V, Tarasov A L and Zaichenko V M 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012136
8. Larina O M and Zaichenko V M 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012034
9. Chang H, Zhao Y, Zhao S, Damgaard A and Christensen T H 2022 *Waste Manag.* **146** 106–18
10. Syed-Hassan S Sh A, Wanga Yi, Hua S, Sua Sh and Xiang Ju 2017 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **80** 888–913
11. Haghighat M, Majidian N, Hallajisani A and Samipourgiri M 2020 *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **42** 100870
12. Agrafioti E *et al* 2013 *J. Anal. Appl. Pyrol.* **101** 72–8
13. Elkasabi Y, Mullen C A and Boateng A A 2014 ACS *Sustainable Chem. Eng.* **2** 2042–52
14. Wardach-Swiecicka I and Kardas D 2023 *Energies* **16** 1147
15. Wang G, Bi H, Lin Q, Jiang X and Jiang C 2020 *Renew. Energy* **160** 1048–66
16. Wielgosinski G, Cichowicz R and Wisniewski J 2016 *Ecological Chemistry and Engineering* S **23** 665–75
17. Guo S, Liu L, Guo X, Liu T, Li X and Li G 2022 *J. Environ. Chem. Eng.* **10** 107579
18. Yan J, Yang J and Liu Z 2005 *Env. Sci. Technol.* **39** 5043–51
19. Gostelow P, Parsons S A and Stuetz R M 2001 *Water Res.* **35** 579–97
20. Muhammad C, Onwudili J A and Williams P T 2015 *J. Anal. Appl. Pyrol.* **113** 332–39
21. Zhu J, Yang Y, Yang L and Zhu Y 2018 *Int. J. Hydrogen Energy* **43** 5463–72
22. Liu Y, Ran C, Siddiqui A R, Chtaeva P, Siyal A A, Song Y, Dai J, Deng Z, Fu J, Ao W, Jiang Z and Zhang T 2020 *Renew. Energy* **160** 707–20
23. Lavrenov V A, Larina O M, Sinelshchikov V A and Sytchev G A 2016 *High Temp.* **54** 892–98