

**КАТАЛИЗАТОРЫ И АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА,
ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЕЙ**

**А.В. Кунин, А.А. Ильин, Л.Н. Морозов, Н.Н. Смирнов, Т.Е. Никифорова,
Д.А. Прозоров, Р.Н. Румянцев, А.В. Афинеевский, О.А. Борисова, И.С. Гришин,
К.А. Верес, А.А. Курникова, В.А. Габрин, Н.Е. Гордина**

Алексей Владимирович Кунин (ORCID 0009-0004-1571-1654)*, Александр Александрович Ильин (ORCID 0000-0001-5233-4123), Лев Николаевич Морозов (ORCID 0009-0002-9639-5432), Николай Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-4774-1362), Руслан Николаевич Румянцев (ORCID 0000-0002-7763-2028), Оксана Александровна Борисова (ORCID 0009-0005-5832-9970), Илья Сергеевич Гришин (ORCID 0000-0002-2038-3809), Ксения Андреевна Верес (ORCID 0000-0003-3294-1932), Анастасия Александровна Курникова (ORCID 0000-0001-9127-870X), Наталья Евгеньевна Гордина (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: kunin_av@isuct.ru*, ilyin@isuct.ru, morozov@isuct.ru, ckr@isuct.ru, rrm@isuct.ru, borisova_oa@isuct.ru, grish.in.03.97@gmail.com, kurnikova_aa@isuct.ru, gordina@isuct.ru

Татьяна Евгеньевна Никифорова (ORCID 0000-0002-1712-9121), Виктория Александровна Габрин (ORCID 0000-0002-1712-9121)

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: tatianaenik@mail.ru

Дмитрий Алексеевич Прозоров (ORCID 0000-0002-1749-2828), Андрей Владимирович Афинеевский (ORCID 0000-0001-6933-5130)

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@isuct.ru

Исследованы катализаторы и сорбенты, применяемые в производствах аммиака, метанола, формальдегида, процессах гидрогенизации различных классов органических соединений, дефторирования экстракционной фосфорной кислоты, сорбционной очистки сточных вод, ингибирования ценных реакций горения. Разработаны основные приемы синтеза адсорбционно - каталитических систем, позволяющие варьировать их состав, управлять структурой и текстурой, придавая требуемые функциональные свойства. Для этого в работе использовались методы механохимического синтеза и активации, модифицирования поверхности, осаждения, пропитки и др.

Ключевые слова: синтез аммиака, метанола, формальдегида, гидрогенизация, очистка экстракционной фосфорной кислоты, активированный уголь, целлюлоза, хитозан, цеолиты, вермикулит, сорбция, ионы тяжелых металлов, огнетушащие порошковые составы

Для цитирования:

Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.

For citation:

Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6849j.

**CATALYSTS AND ADSORBENTS FOR CONVERSION OF NATURAL GAS,
FERTILIZERS PRODUCTION, PURIFICATION OF TECHNOLOGICAL LIQUIDS**

**A.V. Kunin, A.A. Ilyin, L.N. Morozov, N.N. Smirnov, T.E. Nikiforova, D.A. Prozorov, R.N. Rumyantsev,
A.V. Afineevskiy, O.A. Borisova, I.S. Grishin, K.A. Veres, A.A. Kurnikova, V.A. Gabrin, N.E. Gordina**

Alexey V. Kunin (ORCID 0009-0004-1571-1654)*, Alexander A. Ilyin (ORCID 0000-0001-5233-4123), Lev N. Morozov (ORCID 0009-0002-9639-5432), Nikola N. Smirnov (ORCID 0000-0002-4774-1362), Ruslan N. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-7763-2028), Oksana A. Borisova (ORCID 0009-0005-5832-9970), Ilya S. Grishin (ORCID 0000-0002-2038-3809), Ksenia A. Veres (ORCID 0000-0003-3294-1932), Anastasia A. Kournikova (ORCID 0000-0001-9127-870X), Natalia E. Gordina (ORCID 0000-0002-1067-4688)

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: kunin_av@isuct.ru*, ilyin@isuct.ru, morozov@isuct.ru, ckp@isuct.ru, rn@isuct.ru, borisova_oa@isuct.ru, grish.in.03.97@gmail.com, kurnikova_aa@isuct.ru, gordina@isuct.ru

Tatiana E. Nikiforova (ORCID 0000-0002-1712-9121), Victoria A. Gabrin (ORCID 0000-0002-1712-9121)

Department of Food Technology and Biotechnology, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: tatianaenik@mail.ru

Dmitriy A. Prozorov (ORCID 0000-0002-1749-28), Andrey V. Afineevskiy (ORCID 0000-0001-6933-5130)

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for the Processing of Hydrocarbon Raw Materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@isuct.ru

The work is devoted to investigation of catalysts and adsorbents used in the production of ammonia, methanol, and formaldehyde, hydrogenation of various organic compounds, defluorination of wet phosphoric acid, adsorptive wastewater treatment, and inhibition of combustion chain reactions. Main approaches for the synthesis of adsorption-catalytic systems, governing the composition, structural and textural properties and providing specific functionality, were studied. Those included mechanochemical synthesis and activation, surface modification, precipitation, impregnation, etc.

Key words: ammonia synthesis, methanol synthesis, formaldehyde synthesis, hydrogenation, purification of wet phosphoric acid, activated carbon, cellulose, chitosan, zeolites, vermiculite, adsorption, heavy metal ions, fire extinguishing powders

**ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА**

Россия является одним из лидеров по производству аммиака и метанола. В мировой структуре производства аммиака ее доля составляет порядка 10%. Среднегодовой прирост производства аммиака за последние 20 лет составляет 10–20% [1]. В настоящее время остро встает вопрос о модернизации производств с целью увеличения их

мощности. Учитывая экономическую ситуацию в мире, а также нестабильные цены на природный газ, необходимо создавать энергоэффективные установки. Одним из способов модернизации является повышение эффективности работы катализаторов. Поскольку значительная часть катализаторов, используемых в азотной промышленности, закупается за рубежом, то импортозамещение, развитие собственного производства катализаторов имеет стратегическое значение не только для

химической индустрии, но и для экономики всей страны.

При получении синтез-газа для производства метанола и аммиака все стадии являются каталитическими. Поэтому надежность агрегатов большой мощности в значительной мере зависит от стабильной работы соответствующих катализаторов. Для этой цели разработаны активные, термически и механически прочные катализаторы на основе оксидов Al, Ni, Cu, Cr, Fe и др. Главным их недостатком остается высокая чувствительность к воздействию каталитических ядов, таких как соединения серы. Основным источником загрязнения технологического газа сернистыми соединениями является природный газ. Количество сернистых соединений не должно превышать в сумме 56 мг /м³, причем меркаптанной серы должно быть не более 36 мг/м³, сероводорода – не более 20 мг/м³. Поскольку природный газ помимо сероводорода содержит также незначительные количества тяжелых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов, газ перед паровой конверсией подвергают двухстадийной сероочистке [2, 3]. На первой

ступени происходит каталитическое гидрирование соединений серы до сероводорода. На второй – образовавшийся сероводород поглощается оксидом цинка.

Разработан отечественный поглотитель, обладающий развитой удельной поверхностью, превышающей промышленные аналоги. В совокупности с развитой пористой структурой это обеспечивает его высокую сероёмкость (табл. 1) [4].

Используемые в настоящее время хемосорбенты позволяют практически полностью адсорбировать из газа сероводород. Однако все разработанные адсорбенты рассчитаны на ненормированное содержание серы в природном газе, поэтому следует загружать не регламентные объемы, а сокращенные. По этой причине весьма перспективным представляется разработка катализатора-хемосорбента, который может использоваться как для одноступенчатой очистки, так и в качестве катализатора первой ступени – гидрирования сернистых соединений. В последнем случае значительно увеличится сероёмкость всего узла очистки в целом [2, 4].

Таблица 1

Сравнительная характеристика поглотителей сернистых соединений из газов
Table 1. Comparative characteristics of adsorbers of sulfur compounds from gases

Образец	Размер частиц, мкм				S _{уд} , м ² /г	Сероёмкость 400°С,%
	0-10	10-50	50-100	Более 100		
Промышленный	47,4	36,7	10,8	5,1	38	28
Опытный	42,4	39,4	13,6	46	40	29

Очищенный природный газ направляется в отделение риформинга, где на алюмо-никелевых катализаторах в трубчатой печи и шахтном конвертере происходит паровая и паро-воздушная конверсия природного газа [3].

В производствах аммиака для удаления оксида углерода (II) и получения дополнительного количества водорода паро-газовая смесь направляется на стадию паровой конверсии СО, которая осуществляется в две стадии: на железохромовом и медь-цинк-алюминиевом катализаторах [4].

Необходимость применения двухстадийной схемы конверсии СО как в действующих агрегатах, так и в проектируемых связана с тем, что рабочая температура конвертируемой парогазовой смеси лимитируется активностью железохромовых катализаторов. Использование только медь – цинк – алюминиевых катализаторов невозможно из-за их спекания и потери активности в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах (300-350 °С) [4]. Железохромовые катализаторы характеризуются устойчивостью к перегре-

вам, действию различных ядов и имеют низкую себестоимость. Длительность работы катализатора может достигать 6-7 лет в зависимости от условий эксплуатации [5]. Анализ процесса конверсии СО в промышленных агрегатах производства аммиака и исследования, проводимые в Ивановском государственном химико-технологическом университете, позволили разработать катализатор на основе ферритов кальция и меди, промотированный щелочными металлами и лантаноидами. Данный катализатор по своим физико-химическим, структурно-механическим и каталитическим свойствам не уступает лучшим промышленным аналогам, но значительно превосходит их по селективности (табл. 2) [5].

Изучение состава парового конденсата после стадии среднетемпературной конверсии показывает, что основным побочным продуктом в конденсате на промышленных катализаторах является аммиак, содержание которого достигает 86,4%. Кроме того, в конденсате содержатся спирты, амины, формиаты, ацетаты (рис. 1) [6].

Таблица 2

Данные по каталитической активности опытного образца железохромового катализатора
Table 2. Data on the catalytic activity of a prototype of iron-chromium catalyst

Опытный катализатор (γ - Fe_2O_3 - 90%, CaO - 7%, CuO - 2%, NiO -0.5%, Ln_2O_3 – 0,5%)	Температура в реак-	Каталитическая активность по	Содержание побочных про-	
	торе, °С	степени превращения CO , %	дуктов в конденсате, мг/л	
	330	91,1	12,1	
	360	90,3	15,3	
400	86,4	20,4		

Первая ступень характеризуется значительным повышением температуры, так как здесь конвертируется большая часть CO . Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при 200-220 °С, и поскольку здесь перерабатывается незначительное количество CO , температура в слое катализатора повышается всего на 15-20 °С [7].

Методы приготовления медь-цинковых катализаторов для низкотемпературной конверсии CO и их химический состав значительно различаются. Содержание меди варьируется в пределах от 25 до 50% [7].

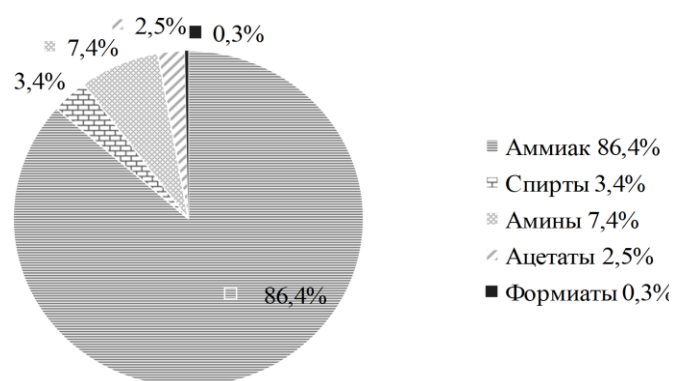


Рис. 1. Содержание примесей в конденсате после стадии среднетемпературной конверсии CO водяным паром
 Fig. 1. The content of impurities in the condensate after the stage of medium-temperature conversion of CO with water vapor

Анализ эксплуатации катализаторов низкотемпературной конверсии CO позволил выявить недостатки промышленных контактов, главными из которых являются недостаточно высокая механическая прочность, подверженность отравлению ядами (Cl , S), а также образование большого количества нежелательных побочных продуктов. Систематические исследования, проводимые под руководством Н. Н. Смирнова, А. П. Ильина, позволили разработать новую, не имеющую аналогов, технологию производства промотированного медь-цинк-алюминиевого катализатора. Впервые было предложено синтезировать катализатор из порошков металлов с использованием методов механохимии в активных парогазовых средах.

Изучено влияние промотирующих добавок соединений щелочных металлов на каталитическую активность, селективность, стабильность, а также кристаллическую структуру и морфологию Cu-Zn-Al катализатора низкотемпературной конверсии CO . Введение промотора в виде оксида цезия в количестве 0,5% не влияет на активность катализатора в отношении основной реакции, но более чем в два раза сокращает выход нежелательных побочных продуктов (табл. 3) [8].

После двухступенчатой конверсии CO газ направляется на стадию абсорбционной очистки от CO_2 . В этом процессе применяются растворы на основе K_2CO_3 , которые абсорбируют органические примеси, образующиеся в основном на стадии низкотемпературной конверсии. Примеси ухудшают работу стадии очистки, являются причиной вспенивания растворов [9].

Таблица 3

Активность и селективность Cu-Zn-Al катализаторов в реакции конверсии CO водяным паром
Table 3. Activity and selectivity of Cu-Zn-Al catalysts in the CO steam conversion reaction

Катализатор	Степень превращения CO при 200 °С и объемной скорости газа 5000 ч ⁻¹	Содержание примесей в конденсате, мг/л	
		метанол	амины
Промышленный 1	91	3,4	3,4
Промышленный 2	91,7	1,6	1,6
Опытный CuO -43; ZnO - 43; Al_2O_3 - 12,5; Cs_2O - 0,5	91,1	1,7	1,5

Установлено, что при концентрации аминов 30-100 мг/л в растворе «Карсол» высота пены увеличивается незначительно на 0,2-0,4 см, при увеличении концентрации аминов до 200 мг/л высота пены достигает 7,5 см (рис. 2) [9]. Таким образом, увеличение содержания аминов в конвертированном газе со стадии низкотемпературной конверсии монооксида углерода способствует смолообразованию в растворе «Карсол», снижению его поглотительной способности, увеличе-

нию интенсивности пенообразования, что приводит к выбросу раствора в метанатор, проскоку CO_2 и, как следствие, отравлению катализаторов.

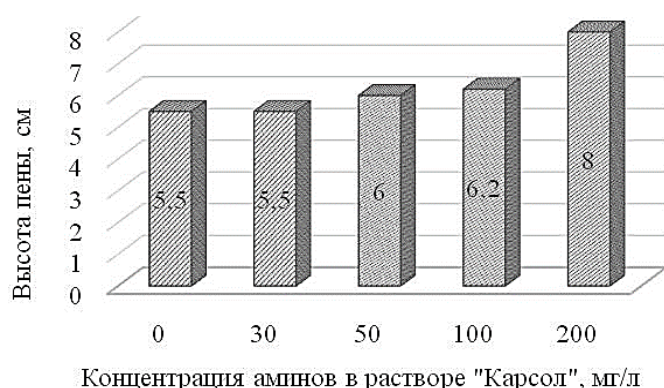
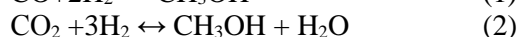


Рис. 2. Высота пены раствора «Карсол» от концентрации аминов
Fig. 2. The height of the foam of solution "Carsol" on the concentration of amines

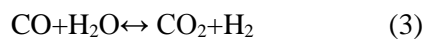
Стабильная работа агрегата синтеза аммиака требует правильной работы каждой стадии получения синтез-газа. Проскок соединений серы из узла сероочистки влечет за собой не только отравление алюмоникелевых катализаторов риформинга природного газа, но и приводит к сокращению срока эксплуатации медь-цинк-алюминиевого катализатора низкотемпературной конверсии CO , проскоку CO_2 на стадии очистки конвертированного газа растворами этаноламинов, и, как следствие, сокращению производительности агрегата по аммиаку из-за увеличения потерь водорода на гидрирование CO и CO_2 .

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА

Метанол является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. В химической промышленности метанол используется в производстве формальдегида, ароматических соединений, этилена, метил-*трет*-бутилового эфира, уксусной кислоты, метил и винилацетатов, и других продуктов [10-12]. В настоящее время промышленный синтез метанола осуществляется путем переработки синтез-газа, получаемого путем каталитического риформинга природного газа:



При этом наблюдается рецикл по воде: вода, образующаяся в реакции (2), расходуется в реакции (3):



Это наиболее рациональный и дешевый способ получения метанола. Данный процесс реализуется на медьцинк-алюминиевых и медьцинк-хромовых оксидных катализаторах. Первые исследования, посвященные медьсодержащим катализаторам синтеза метанола, появились в печати около ста лет назад. Несмотря на это, интерес исследователей к их разработкам не утихает до сих пор. За последние 5 лет в различных источниках опубликовано более 500 научных работ по технологии и катализаторам синтеза метанола [13, 14]. Это связано с большой значимостью данных катализаторов для промышленности и развитием новых технологий и агрегатов синтеза метанола, в том числе большой единичной мощности. Весомый вклад в разработку оксидных Cu-Zn-Al катализаторов внесли ученые кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ Широков Ю.Г., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., разработавшие технологии, в основе которых лежат методы соосаждения и механохимического синтеза [3-9, 13, 14].

Известно, что на физико-химические свойства катализатора существенное влияние оказывают используемые прекурсоры, способ и параметры ведения процесса получения. На эффективность дальнейшей промышленной эксплуатации влияют параметры ведения технологического процесса, наличие каталитических ядов в исходном катализаторе и перерабатываемых газовых смесях. В табл. 4 приведены основные характеристики современных каталитических систем для процесса синтеза метанола, которые используются в крупнотоннажных промышленных агрегатах. Установлено, что по своим физико-химическим характеристикам и каталитическим свойствам катализатор марки ММ-7 существенно превосходит катализатор марки К. Исследования катализатора ММ-7 после 5 лет эксплуатации в промышленном агрегате выявило, что потеря активности при промышленной эксплуатации происходит по причине отравления катализатора соединениями серы, а также вследствие термической дезактивации и частичного разрушения из-за потери прочности (табл. 4) [14].

Проведенные исследования по влиянию природы осадителей (карбоната аммония, щавелевой кислоты), их концентрации и ультразвуковой обработки показывают существенное влияние параметров проведения процесса на формирование активной фазы катализатора и его физико-химические свойства. Показано, что при синтезе Cu-Zn-Al катализаторов оптимальным является использование в качестве исходного сырья растворов нитратов меди, цинка и алюминия (кон-

центрацией 2 моль/л), а в качестве осадителя раствора карбоната аммония концентрацией 2 моль/л. Использование ультразвуковой обработки на стадии осаждения и старения осадка положительно влияет на физико-химические свойства получае-

мых катализаторов. Так, использование ультразвуковой обработки, проводимой непосредственно на стадии осаждения, является оптимальной и позволяет получить катализатор с характеристиками, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики катализаторов синтеза метанола
Table 4. Characteristics of methanol synthesis catalysts

Катализатор	Марка К	Марка ММ-7	Отработанный (марка ММ-7)	Разработанный на каф.ТНВ ИГХТУ
Форма	Гранулы			
Диаметр, мм	5	5	5	5
Высота, мм	5	5	5	5
Химический состав, %				
Содержание Cu	54,95	49,29	45,27	49,20
Содержание Zn	21,96	21,83	20,28	22,0
Содержание Al	2,90	5,24	3,45	5,0
Содержание O	19,75	23,64	22,78	23,80
Содержание Mg	0,44	-	-	-
Содержание S	-	-	8,22	-
Площадь поверхности, м ² /г	84,0	101,0	55,0	106
Суммарный объем пор, $\sum V_{\text{пор}}$, см ³ /г	0,094	0,173	0,092	0,196
Механическая прочность, МПа	20,0	22,1	6,7	15,2

Таблица 5

Активность и селективность Cu-Zn-Al катализаторов в реакции синтеза метанола
Table 5. Activity and selectivity of Cu-Zn-Al catalysts in methanol synthesis

Катализатор	Температура, °С	Производительность по метанолу, мкмоль/с·г	Селективность, %
Марка К	260	0,055	98,2
Марка ММ-7	260	0,070	98,0
Отработанный (марка ММ-7)	260	0,01	45,0
Разработанный на каф.ТНВ ИГХТУ	260	0,052	98,7

Каталитическая активность образцов в реакции синтеза метанола оценивалась по производительности по метанолу на установке проточного типа. Максимум каталитической активности образцов наблюдается при 230-260 °С. При дальнейшем повышении температуры происходит снижение производительности. Это обусловлено термической дезактивацией образцов, происходящей из-за спекания частиц активной фазы металлической меди (табл. 5). Селективность исследуемых катализаторов составляет примерно 98%. При этом лабораторный образец показывает более высокие характеристики, чем промышленные аналоги (табл. 5). При повышении температуры более 270 °С происходит резкое снижение селективности по метанолу. В качестве побочных продуктов обнаружены диметилловый эфир, метилформиат и этанол.

НАНЕСЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Получение формальдегида путем дегидрирования метанола представляется более прогрессивным процессом по сравнению с парциальным окислением метанола воздухом, поскольку выделяющийся по реакции водород возвращается на стадию синтеза метанола, а необходимое для эндотермической реакции тепло можно подвести за счет более дешевого теплоносителя [15, 16]. В настоящей работе для исследования каталитической реакции дегидрирования метанола использовали нанесенные катализаторы, содержащие в качестве активных элементов соединения металлов: натрия, цинка, меди и серебра – веществ, проявляющих каталитическую активность в данной реакции в разных температурных диапазонах. Нанесенные катализаторы готовили путем пропитки носителя – пористого силикагеля мелкой фракции,

водными растворами нитратных солей соответствующих металлов с последующей термообработкой. Каталитические свойства образцов определяли на микрокаталитической проточной установке с небольшим объемом катализатора и различными методами анализа газовой смеси: газовой хроматографии, ИК-спектроскопии и фотоколориметрии.

Поскольку в качестве газа-носителя для паров метанола предполагается использовать обогащенные продувочные газы процесса синтеза метанола, которые содержат водород, метанол, моно- и диоксид углерода, при исследовании активности катализаторов в состав питательной газовой смеси вводили данные компоненты путем разбавления ими базового носителя – аргона. Часть из них, не являясь продуктами реакции, изменяют концентрацию интермедиатов на поверхности катализатора и влияют на активность и селективность катализатора. На модельных нанесенных катализаторах наряду с целевым продуктом – формальдегидом фиксируются диметиловый эфир и метан, концентрация которых ~ на 2 порядка ниже. Стационарная активность катализатора формируется в течение ~ 1,5-2,5 ч, при этом производительность по формальдегиду увеличивается до ~ 15 мкмоль/с·г, а производительность по диметиловому эфиру уменьшается до ~ 0,1 мкмоль/с·г, интенсивность образования метана также уменьшается практически до нулевого значения. Введение в питательную газовую смесь монооксида углерода существенно не сказывается на активности катализатора ($\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$, Na-1,4 мас.%), и после 4 ч пробега количество выделяемого водорода и образовавшегося формальдегида оказываются равными (рис. 3). В то же время переработка метанола превышает количество образующегося формальдегида, что вероятно, связано с протеканием «побочных» маршрутов, в частности, образования поверхностных углеводородов.

Образец, содержащий серебро – $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} / \text{ZnO} / \text{SiO}_2$, проявляет более высокую активность по сравнению с более простым составом – $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$, производительность по формальдегиду возрастает ~ на треть. Мольное соотношение между формальдегидом и водородом к концу опыта составляет единицу, что полностью соответствует стехиометрии маршрута дегидрирования метанола до формальдегида. Концентрации диметилового эфира и метана находится на низком уровне, хотя начальная производительность по метану характерна для катализаторов, содержащих только серебро. Очевидно, что поверхность катализатора в течение опыта постепенно меняется так, что образующиеся углевод-

родные частицы являются промежуточными как для формальдегида, так и поверхностных олигомерных углеводородов с меньшим содержанием водорода. Формирование стационарной активности модельного катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ с большим содержанием натрия (Na-2,8 мас.%) происходит существенно быстрее, количество выделяемого водорода на начальных этапах пробега также существенно ниже, как и начальная переработка метанола. Варьирование состава питательной смеси путем введения моно- и диоксида углерода в разных соотношениях существенно не сказывается на производительности катализатора по целевому продукту.

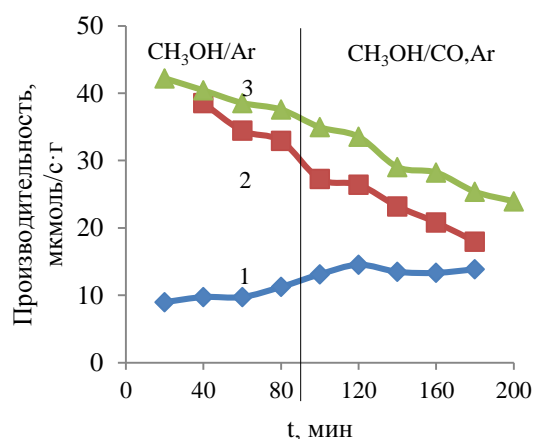


Рис. 3. Изменение производительности катализатора $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ от времени пробега, 1 – формальдегид, 2 – водород, 3 – переработка метанола
Fig. 3. Performance of $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ catalyst depending on run time, 1 – formaldehyde, 2 – hydrogen, 3 – methanol conversion

Количественный анализ катализаторов показывает, что после прогона в реакционной среде количество поверхностных углеводородных отложений возрастает ~ на порядок, а их качественный состав представлен гидроксиметиленовыми фрагментами с различным соотношением элементов. Причем с увеличением в катализаторе концентрации щелочного металла в составе поверхностных углеводородов растет доля полимерного формальдегида, химически слабо связанного с поверхностью. Изменение состава питательной смеси сопровождается формированием нового углеводородного покрытия поверхности катализатора, при этом синергетический эффект совместного присутствия оксидных соединений цинка и серебра проявляется в увеличении производительности катализатора по формальдегиду и снижении в продуктах реакции метана. Каталитические свойства ряда модельных образцов при варьировании состава питательной газовой смеси представлены в табл. 6.

Таблица 6

Активность и селективность нанесенных катализаторов в реакции дегидрирования метанола при 500 °С
 Table 6. Activity and selectivity of supported catalysts in the reaction of methanol dehydrogenation at 500 °С

№ п/п	Тип катализатора	Исходная газовая смесь	Каталитические свойства производительность, мкмоль/с·г			
			Степень конверсии метанола, %	CH ₂ O	H ₂	(CH ₃) ₂ O
1	ZnO/SiO ₂	CH ₃ OH/Ar	98,0	16,8	27,9	0,86
2	ZnO·K ₂ O/SiO ₂	CH ₃ OH/Ar	70,0	10,8	12,9	0,08
		CH ₃ OH/10CO, Ar	34,0	10,6	11,8	-
3	CuO·ZnO·K ₂ O/SiO ₂	CH ₃ OH/Ar	58,0	8,9	9,1	-
		CH ₃ OH/10CO, Ar	75,0	17,1	21,6	0,05
		CH ₃ OH/8H ₂ , Ar	71,0	14,4	97,2	0,10
		CH ₃ OH/17H ₂ , Ar	67,0	10,3	201,4	0,05
		CH ₃ OH/15H ₂ , 12CO, Ar	41,0	13,9	147,2	0,03

Нанесенные катализаторы процессов с участием водородсодержащих газов.

Гидрогенизация различных классов органических соединений является основой многих крупнотоннажных химических производств [17, 18]. Согласно известным теоретическим представлениям, знание и возможность контроля закономерностей адсорбции реагирующих веществ на переходных металлах позволят не только понять механизмы каталитических процессов, но и создавать каталитические системы с прогнозируемыми эксплуатационными свойствами (активность, селективность, устойчивость работы) [19]. Различные по своей природе процессы с участием водорода протекают в разных условиях (давление, температура), при этом в качестве катализаторов используются переходные металлы, чаще всего никель, кобальт, молибден, медь (реже в промышленной практике используют металлы платиновой группы). Методики синтеза каталитических систем для процессов метанирования, гидрирования, синтеза метанола, конверсии природного газа, гидроочистки светлых нефтепродуктов и других, протекающих с участием газообразного водорода, имеют ряд однотипных стадий (иногда различную их последовательность) [17-19]. Таким образом, можно утверждать, что определяющим фактором при работе катализатора в конкретном процессе являются именно закономерности адсорбции реагирующих веществ. При этом для процессов восстановления целесообразно рассматривать в первую очередь адсорбцию водорода. Известно, что полностью обезводороженный катализатор полностью, и часто безвозвратно, теряет активность [19, 20].

Анализ данных литературы позволяет утверждать, что прямое экспериментальное опре-

деление количеств различных поверхностных комплексов «металл-реагирующие вещества» сопровождается рядом сложностей [19, 20]. Адсорбция водорода катализаторами на основе переходных металлов изучалась с использованием совокупности различных физико-химических методов исследований (термо- и флеш- десорбция, вторичная ионная десорбция, масс-спектроскопия [21], потенциометрия, спектроскопия, адсорбционная калориметрия [19, 22]), данные литературы приведены преимущественно для газовых сред. Существенный вклад в развитие представлений о формах адсорбированного водорода и их равновесии в растворах внесли исследования скелетных никелевых и нанесенных палладиевых катализаторов адсорбционно-калориметрическим и потенциометрическим методами. Однако для разделения адсорбированного металлами водорода по отдельным формам используют различные, не всегда корректные, математические модели и допущения. В литературе до 2015 года не приведены описания прямых экспериментальных методов, позволяющих классифицировать реакционноспособный водород по отдельным адсорбционным формам. Кроме того, в литературе отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие разделить общее количество сорбированного и реакционноспособного водорода.

В работах [21, 22] показано, что наиболее эффективным и целесообразным физико-химическим методом извлечения водорода с поверхности и из объема катализатора гидрогенизации можно считать методы термической десорбции в сочетании с одновременной дифференциальной сканирующей калориметрией. Наиболее эффективным экспериментальным методом разделения десорбированного водорода на атомар-

ные и молекулярные формы можно считать методы масс-спектрометрического анализа [22]. Совместно с комплексом экспериментальных данных по текстурным свойствам массивных и нанесенных катализаторов, реакций гидрирования различных классов соединений, величины адсорбции водорода позволяют обоснованно говорить о влиянии закономерностей адсорбции водорода на наблюдаемые кинетические закономерности.

Табл. 7 содержит обобщенные данные по итогам комплекса исследований проводимых в период 2010-2023 год в Ивановском государственном химико-технологическом университете. Выявлены оптимальные показатели, которыми должны обладать катализаторы различных реакций с участием водорода (конверсии природного газа, метанирования, синтеза метанола, гидроочистки светлых нефтепродуктов и гидрогенизации и др.).

Таблица 7

Характеристики катализаторов реакций с участием водородсодержащих газов
Table 7. Characteristics of catalysts for reactions involving hydrogen-containing gases

Конверсия природного газа	Метанирование	Синтез метанола	Гидроочистка светлых нефтепродуктов	Гидрогенизация		Показатель
				< 300 а.е.м	> 300 а.е.м	
16	28	44	173	150-300	300-1000	M
15,5	30	76	100	100-150	>200	S _{уд} , м ² /г
<10	10-20	5-10	20-30	30-50	>50	D, нм
2,08	3,35	2,31	2,63	2,09-2,45	2,03	d, Å
46,2	33,3	14,3	10,5	14-45	14,2	ОКР, нм
Me-H ₂	Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Me-H ^{δ-} Me-H ₂	Me-H ^{δ-}	Me-H ^{δ-} Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Me-H ^{δ-} Me-H ^{δ+} Me-H ₂	Связанный водород
0,268	0	0	0,0026	0,635	6,83	Активность, * см ³ ·г ⁻¹ ·мин ⁻¹
850-800	<80	385-30	300-25	250-25	650-20	T (десорбции водорода), °C
>1073	673-873	250-300	240-360	>400	>400	T (активации), °C
Формы адсорбированного водорода						
Me-H ^{δ-}	атомарный ионизированный					
Me-H ^{δ+}	атомарный неионизированный					
Me-H ₂	молекулярный водород					

Примечание: * – Активность в реакции восстановления ДЭМК в водной среде; D – размер пор; d – межплоскостное расстояние; S_{уд} – удельная площадь поверхности; M – молекулярная масса акцептора водорода

Note: * - Activity in the reduction reaction of DEMC in the aquatic environment; D is the pore size; d is the interplanar distance; S_{уд} is the specific surface area; M is the molecular weight of the hydrogen acceptor

Полученные корреляции молекулярных масс акцептора водорода и наблюдаемых кинетических закономерностей реакций жидкофазной гидрогенизации от термохимических параметров адсорбированного водорода позволяют в ближайшей перспективе сформулировать научно-обоснованный принцип подбора катализаторов гидрирования на основе переходных металлов с заданными параметрами активности и селективности по отношению к строго определенной ненасыщенной функциональной группе.

КРЕМНИЙОКСИУГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕФТОРИРОВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорная кислота является одним из ключевых продуктов технологии неорганических

веществ. В основном она используется для производства минеральных удобрений, кормовых фосфатов, а также полифосфатов. Среди разработанных способов получения фосфорной кислоты наибольшее распространение получил метод серноокислотной экстракции, который заключается в обработке фосфатного сырья серной кислотой. Значительное количество примесей, содержащихся в природных фосфатах, в процессе разложения переходят в раствор экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Среди них можно выделить соединения фтора, кремния, алюминия, железа, тяжелых и редкоземельных металлов, сульфат-ионы и т.д. Присутствие указанных примесей в растворе ЭФК оказывает негативное влияние на технологические процессы вследствие инкрустации оборудования (реакторов, теплообменников, насосов и

т.д.), что особенно выражено при упаривании ЭФК, проводимом при повышенной температуре и пониженном давлении. Критический уровень загрязнения технологического оборудования может привести к внеплановым остановкам, сокращая прибыльность предприятия. Кроме того, содержащиеся в ЭФК примеси повышают коррозионную активность кислоты, что заставляет использовать дорогостоящие марки стали, устойчивые к коррозии. Для получения кормовых фосфатов и фосфорной кислоты пищевого качества на основе ЭФК требуются дополнительные технологические операции, связанные с ее очисткой, поскольку в этих продуктах строго ограничивается содержание опасных примесей, таких как фтор и тяжелые металлы.

Очистка ЭФК от примесей может быть осуществлена различными методами, в том числе экстракцией, химическим осаждением, ионным обменом, адсорбцией и т.д. Наибольшее распространение получила экстракция органическими растворителями, например, трибутилфосфатом. Несмотря на высокую эффективность очистки, данный метод достаточно сложен, требует большого количества оборудования и представляет опасность для работников, так как используемые экстрагенты являются токсичными и легко воспламеняющимися веществами. Стоит также отметить, что примеси, остающиеся в водной фазе после экстракции, должны быть извлечены перед утилизацией сточных вод. Большое разнообразие примесей, содержащихся в ЭФК, не позволяет проводить очистку с применением одного метода, поэтому комплексная очистка предполагает комбинирование различных методов. Например, перед экстракцией органическими растворителями чаще всего проводят химическое осаждение сульфатов и адсорбцию органических примесей, а после экстракции – дефторирование кислоты путем продувки паром.

В настоящее время ведутся разработки новых, более экономичных технологий очистки ЭФК, позволяющих не только проводить тонкую очистку от примесей, но и сокращать их содержание до уровней, при которых подавляется избыточная инкрустация технологического оборудования и снижается коррозионная активность.

Перспективным направлением является комбинирование адсорбционной очистки и отдувки фтористых соединений. Важнейшая задача в данном случае – выбор адсорбента, поскольку лишь небольшое количество материалов может быть использовано в агрессивной среде. Кроме того,

адсорбент должен обладать высокоразвитой пористой структурой и определенным химическим строением поверхности.

Для очистки ЭФК могут быть применены углеродные материалы, в частности активированный уголь (АУ), однако производимые в промышленности марки угля не обладают оптимальными характеристиками. В связи с этим необходимо проводить модифицирование, которое выражается в прививке определенных поверхностных функциональных групп. Существуют различные способы модифицирования, но наибольший интерес вызывает механохимическое модифицирование, суть которого состоит в интенсивной механической обработке материала.

В процессе механохимического модифицирования АУ происходит изменение удельной поверхности и пористости. При механической обработке АУ в течение 5 мин отмечается рост удельной поверхности и снижение среднего объема пор. Структурные параметры АУ также подвергаются изменениям: уменьшается размер кристаллитов вследствие окисления угля, а также увеличивается величина микродеформаций, что приводит к развитию структурной разупорядоченности. Установлено, что в процессе модифицирования происходит окисление поверхности АУ, результатом которого становится увеличение концентрации различных кислородсодержащих функциональных групп. В первую очередь это относится к фенольным и карбоксильным группировкам, содержащим гидроксильный фрагмент [23].

Испытание механохимически модифицированного АУ в процессе очистки ЭФК подтвердило гипотезу о том, что химическое строение поверхности играет значительную роль в процессе дефторирования. Так, модифицирование АУ в течение 5 мин позволяет уменьшить содержание соединений фтора в ЭФК на 35,9%, что более эффективно по сравнению с немодифицированным углем, применение которого в тех же условиях позволяет удалить лишь 16,02% соединений фтора [24].

Кроме модифицирования существующих адсорбентов, актуальным направлением остается синтез новых материалов с заданными химическими и структурными свойствами для более эффективной очистки ЭФК. К числу таких материалов можно отнести кремнийоксидуглеродные композиты. Основным компонентом этих композитов являются оксикарбиды кремния, представляющие собой продукты внедрения углерода в сетевую структуру силикатов. На основе кремнийоксидуглеродных композитов можно получать большое

количество различных типов материалов: покрытия, тонкие пленки, волокна, трубки и т.д. Ведутся активные исследования пористых структур, которые хорошо подходят на роль адсорбентов и носителей для катализаторов. Несмотря на все преимущества оксикаридов кремния и композитов на их основе, ключевым недостатком является высокая стоимость получения. В настоящее время эти материалы получают путем пиролиза кремнийорганических полимеров. Нами предложен механохимический синтез кремнийоксиглеродных композитов, основанный на твердофазном взаимодействии более дешевого сырья, например, активированного угля и белой сажи (БС) [25, 26]. Механохимический синтез в последние годы вызывает повышенный интерес, поскольку отличается простотой, масштабируемостью и экологичностью.

Результаты исследований [27] показали, что получаемые посредством механохимического синтеза кремнийоксиглеродные композиты обладают однородной аморфной структурой. Вследствие наложения частиц белой сажи на частицы активированного угля формируется сетевая архитектура Si–O, благодаря чему возможно дальнейшее образование связей Si–O–C, характерных для оксикаридов кремния, которые выступают связующим звеном между активированным углем и белой сажой, образуя композитную структуру. При избытке АУ в исходной смеси частицы БС наслаиваются тонким слоем на измельченные фрагменты угля. В таких композитах кремнийоксиглеродный компонент в основном представлен слоем связей Si–O–C. С увеличением доли белой сажи структура композитов усложняется, поскольку образуются массивные кластеры, в которых компонент Si–O–C выражен более значительно. Поверхностный функционал кремнийоксиглеродных композитов, полученных на основе АУ и БС, представлен не только группами, характерными для угля, но и различными силанолами (рис. 4). Предполагается, что образование оксикаридов кремния является результатом взаимодействия группировок, содержащих гидроксил, а механизм механохимического синтеза кремнийоксиглеродных композитов носит радикальный характер.

Параметры пористой структуры кремнийоксиглеродных композитных материалов можно регулировать, изменяя состав исходной смеси, подвергаемой механической обработке (рис. 5). При небольших концентрациях белой сажи существенную долю в объеме пор занимают микропоры. При дальнейшем увеличении концен-

трации БС получаемые композиты обладают мезопористой структурой, а распределение пор по размерам становится более равномерным [28].

Еще одним технологическим решением для синтеза кремнийоксиглеродных композитов может стать золь-гель метод. Данный способ синтеза является высокоперспективным для использования в химических технологиях при получении материалов с качественно новыми функциональными свойствами. Он позволяет не только получать новые наноматериалы, но и улучшать свойства материалов, синтезированных по традиционным технологиям, путем модифицирования функциональной поверхности и придания ей новых требуемых свойств.

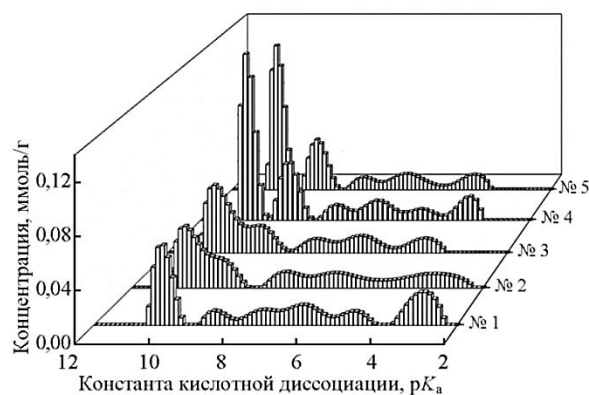


Рис. 4. рКа-спектры образцов кремнийоксиглеродных композитов. Массовое отношение АУ:БС: №1-1:0,25; № 2- 1:0,5; №3 -1:0,7; №4- 1:1,2; №5- 1:2

Fig. 4. рКа-spectra of silicon oxycarbide composites. Mass ratio АУ:БС: №1-1:0.25; № 2- 1:0.5; №3 -1:0.7; №4- 1:1.2; №5- 1:2

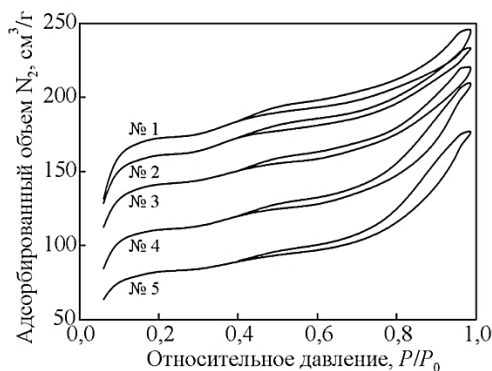


Рис. 5. Изотермы адсорбции / десорбции азота образцов кремнийоксиглеродных композитов. Массовое отношение АУ:БС: №1-1:0,25; № 2- 1:0,5; №3 -1:0,7; №4- 1:1,2; №5- 1:2

Fig. 5. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of silicon oxycarbide composites. Mass ratio АУ:БС: №1-1:0.25; № 2- 1:0.5; №3 -1:0.7; №4- 1:1.2; №5- 1:2

Для получения кремнийоксиглеродных композитов посредством золь-гель синтеза молотый активированный уголь добавляли к смеси, состоящей из тетраэтоксисилана, этилового спирта и соляной кислоты, затем с помощью аммиач-

ной воды проводили гидролиз. Заключительным этапом синтеза являлась сушка и прокаливание. Проведенные испытания показали, что кремнийоксиглеродные композиты обладают более высокой эффективностью при дефторировании ЭФК по сравнению с механохимически модифицированным активированным углем (рис. 6).

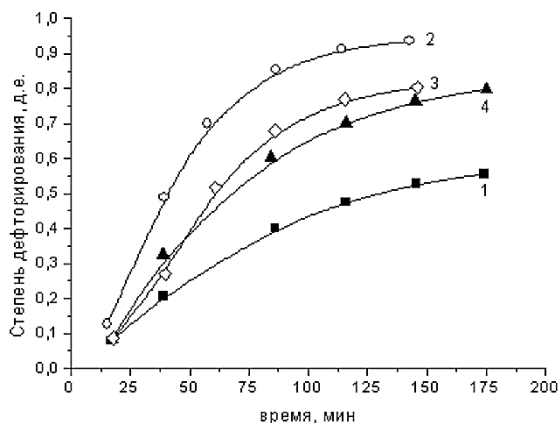


Рис. 6. Степень дефторирования ЭФК: 1 – молотый АУ; 2 – SiOC, механохимический синтез; 3, 4 – SiOC, золь-гель синтез

Fig. 6. Efficiency of wet phosphoric acid defluorination using: 1 – milled activated carbon; 2 – SiOC, mechanochemical synthesis; 3, 4 – SiOC, sol-gel synthesis

Так, материалы, полученные посредством механохимического синтеза, за 1 ч очистки позволяют удалить свыше 70% соединений фтора, содержащихся в кислоте, в то время как применение композитов, синтезированных с помощью золь-гель метода, обеспечивает уменьшение концентрации на 52,3%. Предполагается, что кремнийоксиглеродные адсорбенты выполняют роль катализатора. Они ускоряют процесс разрушения комплексных соединений фтора и сдвигают равновесие в сторону образования летучих фтористых соединений, которые удаляются в газовую фазу в виде HF и SiF₄. Наличие кремнийсодержащих соединений снижает температуру дефторирования за счет увеличения доли SiF₄ в газообразных продуктах, сокращается время очистки с 3,5-4 до 1-2,5 ч и энергетические затраты на дефторирование [29].

ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ НАПРАВЛЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ И БИОПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

В настоящее время очень остро стоит проблема качества воды, как главного технологического и жизненного ресурса. Стремительное развитие промышленности во всем мире приводит к

образованию огромного количества сточных вод. Значительный вклад в распространение различного рода загрязнителей с водными потоками вносят гальваническое производство, металлообработка, а также нефтеперерабатывающая промышленность, в том числе, процессы облагораживания нефтяного сырья с использованием нанесенных катализаторов на основе d-металлов.

Биосорбция представляет собой перспективный метод извлечения ионов металлов из водных растворов. Используемые для сорбции ионов тяжелых металлов полисахаридные материалы представлены широким набором нативных и модифицированных сорбентов на основе целлюлозы [30-34], рисовой шелухи [35], хитозана [36-39] и др., которые являются дешевыми, доступными, возобновляемыми, биоразлагаемыми и в ряде случаев достаточно эффективными. Одним из самых распространенных природных полимеров является целлюлоза, макромолекулы которой построены из элементарных звеньев D - глюкозы (в пиранозной форме), соединенных 1,4 - β - гликозидными связями в линейные неразветвленные цепи.

В качестве сорбционно-активных групп в целлюлозных сорбентах выделяют карбоксильные группы, которые могут присутствовать в целлюлозе в качестве концевых и боковых групп при 2, 3 и 6 атомах углерода. При этом образуются α-гидроксикарбоновые кислоты R-CH(OH)-COOH, в которых -ОН группы находятся в α-положении по отношению к -COOH группе. При их совместном участии в хемосорбции солей металлов происходит образование сольватоконплексных структур хелатного типа:

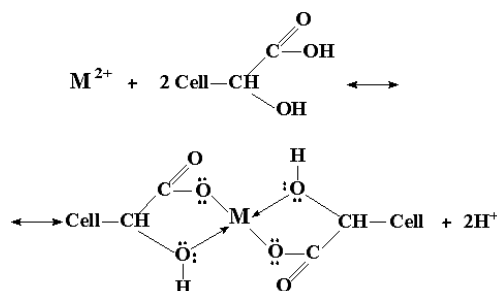


Рис. 7. Схема образования сольватоконплексной структуры
Fig. 7. Scheme of the formation of a solvate complex structure

Для улучшения сорбционных свойств полисахаридов необходимо проводить их направленное модифицирование путем увеличения количества ионообменных кислотных или электронодонорных групп с различной дентатностью и основностью [31, 34].

Формирование хелатных структур металлокомплексов на альдегидбисульфитных центрах сорбции модифицированной целлюлозы - [CH(OH)SO₃Na] и с участием гидроксамовых кислотных групп -[CONHOH] подтверждается квантово-химическими расчетами на модельных соединениях [31]. Установлены закономерности, описывающие кинетику и термодинамику сорбции и протондесорбции катионов d-металлов в зависимости от различных параметров проведения процессов. В основе межфазного распределения катионов в гетерофазных системах «водный раствор солей и кислот – биополимер» лежит хемосорбция с образованием катионных металлокомплексов на карбоксильных и аминогруппах биосорбента в форме конкурентного, эквивалентного, равновесного механизма ионного обмена (M²⁺/2Na⁺), протондесорбции (M²⁺/2H⁺) и солевой сорбции M(X)₂/2HX [31, 32, 34].

Вторым по распространению в природе полисахаридом после целлюлозы является хитозан, представляющий собой линейный полукристаллический полисахарид природного происхождения, цепи которого построены из β-(1→4)-2-амино-2-дезоксид-Д-глюкозидных остатков. Основой взаимодействия металлов с поверхностью немодифицированного хитозана является комплексобразование катионов с NH₂- и OH-группами [36, 37]:

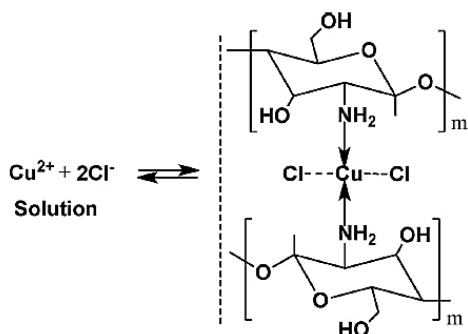


Рис. 8. Схема сорбции ионов меди хитозаном
Fig. 8. Scheme of sorption of copper ions by chitosan

Известно, что хитозан легко растворяется в разбавленных растворах кислот при pH < 6. Поэтому для стабилизации свойств в широком интервале pH и для повышения сорбционных характеристик необходимо проведение модифицирования исходного хитозана.

Эффективным методом модификации является сшивка такими реагентами как эпихлоргидрин, триполифосфат для ограничения набухания хитозана в кислых средах [36-38]. Получены композиционные сорбенты на основе хитозана с

различными полимерами (целлюлоза, желатин), углеродсодержащими материалами (углеродные нанотрубки), глинистыми минералами (монтмориллонит) и другими неорганическими материалами (кремнеземы) [36]. Хорошие результаты достигаются в случае совместного использования методов объемного и поверхностного модифицирования [36, 38]. Так, сшитый эпихлоргидрином хитозан, объемно модифицированный инертными наполнителями (коллоидный диоксид кремния и полиметилсилоксан), показывает увеличение максимальной сорбционной емкости, рост степени извлечения тяжелых металлов (до 99,5%) и уменьшение времени достижения сорбционного равновесия [36, 38].

Относительно новым подходом к получению эффективных биополимерных сорбентов является модифицирование хитозана металлоорганическими координационными соединениями, имидазолатными каркасными структурами [39]. Так, получен новый эффективный сорбент на основе хитозана и 2-этилимидазолат никеля (рис. 9) с величиной предельной сорбции по ионам меди (II) 18 моль/кг [39]. Оптимальными условиями для модифицирования сорбента является сборка 2-этилимидазолат никеля на поверхности сшитых гранул хитозана в присутствии поверхностно-активного вещества (мягкого темплата) и депротонирующего агента (например, NH₄OH) (рис. 9б). При этом значительно улучшаются диффузионные характеристики модифицированного сорбента за счет поверхностной самосборки координационного полимера на основе переходного металла и 2-этилимидазола.

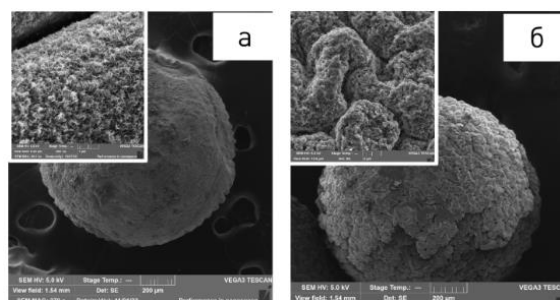


Рис. 9. Микрофотографии поверхностно модифицированного 2-этилимидазолатом никеля хитозансодержащего сорбента: без ПАВ (а), с ПАВ (б). Масштаб: 200 мкм, вставки 2 мкм
Fig. 9. Micrographs of chitosan-containing sorbent surface-modified with nickel 2-ethylimidazolate: without surfactant (a), with surfactant (b). Scale: 200 μm, insert 2 μm

Было выявлено, что сорбция ионов металла в присутствии модифицированного сорбента на основе хитозана протекает в смешанно-диффузионном режиме и характеризуется координацион-

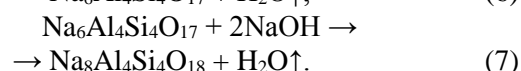
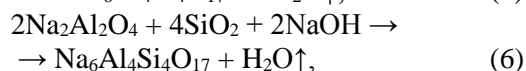
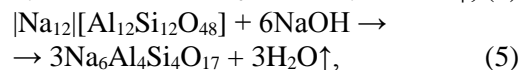
ными донорно-акцепторными взаимодействиями «сорбат-сорбент». Ионы металлов M^{2+} с их носителями, анионами (X^-), образуют на хитозане электронейтральные хелатные комплексы металлов $CS[(-NH_2)_2Cu^{2+}(X^-)_2]$ [36-39]. Таким образом, сочетание методов модификации и подбор оптимальных условий получения сорбентов на основе хитозана позволяет значительно улучшить их сорбционные характеристики.

Актуальными в настоящее время являются вопросы синтеза новых перспективных неорганических сорбционных материалов, обеспечивающих высокую реакционную способность. Выбор метода синтеза при этом играет определяющую роль, поскольку от него зависит как эффективность самого процесса, так и область дальнейшего применения полученных материалов [40-43]. Среди наиболее перспективных способов повышения реакционной способности как исходных материалов, так и готовой продукции, характеризующихся эффективностью и экологической чистотой, за счет либо полного исключения, либо с минимальным расходом растворителей для проведения химических реакций, можно выделить механохимическую активацию (МХА) [41-43]. При использовании механохимии процессы протекают при относительно низких температурах, вследствие чего формирование совершенной кристаллической структуры веществ затруднено. Однако наибольший интерес представляет синтез метастабильных продуктов, играющих роль пространственных матриц.

Экспериментально установлено, что наиболее перспективным сырьем для синтеза цеолита NaA является смесь следующего состава: $\{6(Al_2Si_2O_7) + 12NaOH + n(\gamma-Al_2O_3)\}$ [40]. Данные о кинетике МХС (механохимического синтеза) цеолита NaA свидетельствуют, что максимальное содержание целевого продукта наблюдается при 5...7 мин активации в вибрационной мельнице (после прокаливания при 600 °C в течение 2 ч). Проведение механохимически индуцированного процесса требует совмещения с последующей стадией термообработки как стадией, формирующей гранулы, и гидротермальной кристаллизацией (ГТК), обеспечивающей высокое содержание кристаллической фазы.

С использованием методов термического анализа определены энергетические параметры процессов, протекающих при синтезе цеолитов. Согласно расчетам, значения эффективной энергии активации с увеличением степени превращения возрастают с 30-80 до 240-270 кДж·моль⁻¹ [44, 45].

Это свидетельствует об изменении механизма реакций по мере их протекания, что может быть объяснено, как минимум, двумя причинами. Во-первых, в рассматриваемых температурных диапазонах с участием гидроксида натрия протекает, по крайней мере, 4 реакции, являющиеся конкурирующими.



Во-вторых, это переход реакций из диффузионного режима в кинетический, что подтверждают абсолютные значения эффективной энергии активации. Обобщение всех данных по синтезу низкомолекулярных цеолитов по механохимической технологии, позволило составить схему синтеза цеолитов (рис. 10).

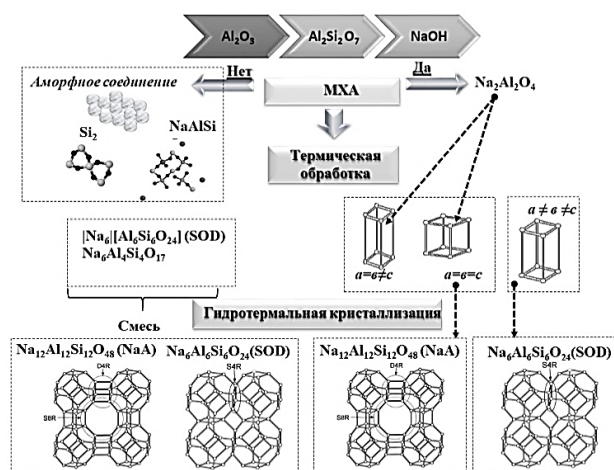


Рис. 10. Схема синтеза цеолита NaA и SOD с использованием и без использования МХА

Fig. 10. Scheme for the synthesis of zeolite NaA and SOD with and without the use of MCA

Изучены кинетические закономерности адсорбции паров воды на цеолитах NaA в динамическом режиме в проточном реакторе. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации адсорбции паров воды и определены достигаемые значения температур точки росы для цеолита NaA и содалита. Полученные гранулированные цеолиты выдерживают более 10 циклов адсорбции-десорбции.

Влияние механохимической активации на синтез сложных металлооксидных систем значительно отличается от синтеза цеолитов.

Изучение основных закономерностей механохимического синтеза сложных 2-х и 3-х компонентных металлооксидных систем (основные компоненты Zn, Ca, Al) показало [42, 46], что в случае большинства смесей образования новых фаз не наблюдается. Исключением является 3-х компонентная смесь ZnO/CaO/Al(OH)₃, где в процессе МХА образуется Ca(Zn₂(OH)₆). Все полученные системы являлись полидисперсными с преобладанием частиц неправильной формы, частично связанных в агрегаты размером 5–10 мкм. Измельчение смесей закономерно приводит и к выравниванию количества основных поверхностных центров в образцах, что обусловлено гидратацией поверхности частиц [47].

В случае модифицирования поверхности вермикулита с целью улучшения его сорбционных характеристик определено [43, 48, 49], что при механическом воздействии на образец протекают не только процессы, связанные с диспергированием, но и с расслоением слюдяного пакета вермикулита, а также с дегидратацией, приводящей к формированию однослойных или двухслойных гидратных состояний.

При этом количество гидратной воды в слюдяном пакете вермикулита изменялось пропорционально количеству подведенной энергии. Доказано, что механохимическая активация влияет не только на фазовую структуру вермикулита, но и существенно изменяет его физико-химические свойства, способствуя росту количества кислотно-основных центров на поверхности. Также прослеживается зависимость роста площади удельной поверхности от времени МХА. Величина удельной поверхности вермикулита с МХА в 10 мин возрастает до 10 раз по сравнению с исходным вермикулитом, что объясняется различиями структуры вновь образующихся фаз.

Было выявлено, что модифицирование вермикулитовых сорбентов методом МХА (10 мин ТО при 400 °С) приводит к увеличению предельной адсорбции нефтепродуктов на 47%, по сравнению с промышленными образцами, что свидетельствует о высокой эффективности метода МХА при модификации вермикулита. При этом значения степени заполнения поверхности (50–60%) согласуются с допущением о монослойном характере адсорбции [48, 49].

Таким образом, разработаны научные основы синтеза гранулированных сорбентов на основе цеолитов, сложных металлооксидных си-

стем, вермикулита. В качестве основных приемов направленного синтеза адсорбционных систем, позволяющих не только варьировать их состав, но и управлять структурой и текстурой, придавая требуемые функциональные свойства, использованы методы механохимической активации. Применение данных подходов позволяет снизить уровень отходов (стоков) на производстве, тем самым повысить экологическую составляющую технологических процессов.

ОГНЕТУШАЩИЕ ПОРОШКОВЫЕ СОСТАВЫ – ИНГИБИТОРЫ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Одним из основных сырьевых источников для производства минеральных удобрений является природный газ. С воздухом он способен образовывать взрывоопасные смеси. Концентрационные пределы воспламенения (по метану) в смеси с воздухом, % об.: нижний – 5, верхний – 15. Поэтому вопросам пожарной безопасности на предприятиях, производящих минеральные удобрения, уделяется существенное внимание.

Горение представляет собой цепную реакцию и состоит из большого числа элементарных окислительно-восстановительных процессов, приводящих к перераспределению валентных электронов между атомами взаимодействующих веществ. В процессе цепной реакции возникают свободные атомы, радикалы и другие неустойчивые промежуточные соединения, обладающие повышенной химической активностью – активные центры. Реагируя с исходным веществом, активные центры образуют конечные продукты реакции и новые активные промежуточные центры.

Среди современных средств пожаротушения огнетушащие порошковые составы (ОПС) занимают одно из лидирующих мест, так как во многих случаях являются единственным средством подавления возгорания. Многоцелевые порошковые составы используются для тушения пожаров всех классов – АВСЕ (твердые, жидкие, газообразные горючие материалы и установки под напряжением). Сырьем для их производства служат фосфаты аммония (моноаммоний фосфат, диаммоний фосфат, полифосфаты аммония) [50–60]. Огнетушащая способность ОПС обусловлена действием нескольких факторов:

- разбавление горючей среды порошковым облаком и газообразными продуктами разложения его частиц;
- охлаждение зоны горения в результате затрат тепла на нагревание частиц порошка, их частичное испарение и разложение в пламени;

- возникновение эффекта огнетушащего пламени через узкие каналы между частицами порошка;
- замедление или прерывание цепных реакций горения.

Таким образом, огнетушащие порошковые составы на основе фосфатов аммония можно рассматривать в качестве ингибиторов цепных реакций процесса горения, в том числе, природного газа, т.е. неорганических веществ, замедляющих (или прерывающих) скорость цепных химических реакций горения посредством многократного промежуточного химического взаимодействия с участниками реакций и не входящих в состав конечных продуктов.

Основными техническими требованиями, предъявляемыми к ОПС, являются огнетушащая эффективность, кажущаяся насыпная плотность, склонность к влагопоглощению и слеживанию, способность к водоотталкиванию, влажность и текучесть, которые зависят от свойств сырья и способов его переработки [50-60]. Технология получения ОПС, как правило, основана на сухом измельчении исходных компонентов, их классификации и смешении с различными добавками – гидрофобизирующими, антислеживающими, утяжеляющими, инертными к влаге и др. Поскольку фосфаты аммония являются гигроскопичными солями, в состав ОПС вводят гидрофобизирующие добавки – кремнийорганические жидкости ГКЖ, а для придания порошкам текучести применяют высокодисперсный диоксид кремния (кремнезем, белую сажу, аэросил) [56-57]. С целью увеличения насыпной плотности и снижения способности к влагопоглощению используют инертные в водных средах добавки – алюмосиликаты, фосфогипс, слюды, природные цеолиты, кварцевый песок и др. [55]. В процессе проведения экспериментальных исследований были разработаны, получены и испытаны ряд огнетуша-

щих порошковых составов [50-60]. Фосфат аммония измельчался в вибромельнице совместно с 0,5 мас. % ГКЖ и 4,5 мас. % диоксида кремния марки БС-120. Количество подведенной энергии составляло 100-110 Дж/г. Сульфат аммония измельчался в вибромельнице с последующей классификацией (выделением фракции размером 50-140 мкм). Гидрофобизированный фосфат аммония смешивался с сульфатом аммония в соотношении 52,5 и 47,5 мас. % соответственно.

Установлено, что сульфат аммония в составе ОПС оказывает охлаждающее действие на подавление пламени только в начальный момент времени пребывания порошка в зоне возгорания. Далее тушение обусловлено образованием полифосфатного плава на поверхности горящего материала. В результате интенсивного образования фосфорной (полифосфорной) кислоты происходит обрыв цепных реакций горения и задерживание диффузии кислорода из внешней среды к зоне возгорания. Поэтому, для повышения огнетушащей эффективности ОПС использовался синтезированный в лабораторных условиях полифосфат аммония (ПФА). Ингибирующая способность ОПС с добавкой длинноцепочечного или низкомолекулярного ПФА, приготовленного из смеси фосфата аммония и карбамида, обусловлена высоким содержанием P_2O_5 (66-75 мас. %), за счет чего происходит прерывание цепных реакций горения и прекращение распространения пламени, а также снижение температуры разложения ОПС со 190 до 170 °С. На основе выполненных исследований разработан способ получения ОПС с применением механохимического модифицирования основного компонента (фосфата аммония) (рис. 11). На основании предложенной схемы наработаны образцы ОПС, которые прошли испытания соответствия нормативной документации на огнетушащие порошки (табл. 8).

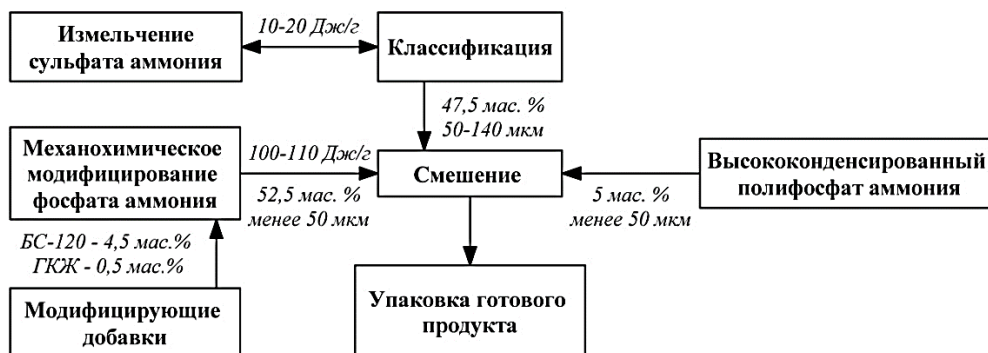


Рис. 11. Функциональная схема получения огнетушащего порошка с применением механохимического модифицирования компонентов

Fig. 11. Scheme of fire extinguishing powder production using mechanochemical modification of its components

Результаты испытаний на соответствие ОПС нормативной документации
Table 8. Test results for fire extinguishing powder compliance with the requirements of regulatory documentation

Наименование огнетушащего порошка	Наименование показателя / Результат анализа					
	Кажущаяся насыпная плотность порошка, кг/м ³		Склонность к влагопоглощению, %	Способность к водоотталкиванию, мин	Влажность, мас. %	Склонность к слеживанию, %
	Неуплотненного	Уплотненного				
Требования согласно ГОСТ Р 53280.4-2009	не менее 700	не менее 1000	не более 3 %	не менее 120 мин	не более 0,35	не более 2
ОПС производства РФ	760	1100	1,70	220	0,23	0,5
ОПС на основе аммофоса и сульфата аммония «техн.»	855	1135	1,63	385	0,18	0
Разработанный ОПС на основе МАФ «хч» и сульфата аммония «хч»	910	1282	1,20	630	0,10	0
Разработанный ОПС на основе МАФ, полученного из очищенной ЭФК, и сульфата аммония «хч»	900	1250	1,20	560	0,13	0
Разработанный ОПС на основе МАФ «хч» и сульфата аммония «хч» с добавкой ПФА	870	1220	1,78	450	0,20	0

Преимуществами разработанных технологических решений являются отказ от использования инертных минеральных добавок, отсутствие стадии сушки и рассеивания фосфата аммония, узла гидрофобизации диоксида кремния, низкий расход энергии, позволяющий получить максимальный выход целевой фракции при измельчении фосфата и сульфата аммония, применение очищенного сырья и полифосфата аммония для улучшения огнетушащей способности порошка.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research (Subject No. FZZW-2020-0010).

The studies were carried out using the resources of the Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Денисова К.О., Ильин А.А., Верес К.А., Ильин А.П. // *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. №1. С. 114-118. Denisova K.O., Pyin A.A., Veres K.A., Pyin A.P. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 2022. V. 95. N 1. P. 114-118 (in Russian).
2. Верес К.А., Усов В.В., Ильин А.А., Кочетков С.П. // *Вестн. ТверГТУ. Сер.: Строит. Электротехн. и хим. технологии*. 2022. Т. 15. № 3. С. 73-83. Veres K.A., Usov V.V., Pyin A.A., Kochetkov S.P. // *Vestn. TverGTU. Ser.: Stroit. Elektrotekhn. Khim. Tekhnol.* 2022. V. 15. N 3. P. 73-83 (in Russian).
3. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Смирнов Н.Н., Иванова Т.В. // *Журн. прикл. химии*. 2014. Т. 87. № 10. С. 1410-1415. Pyin A.A., Rumyantsev R.N., Smirnov N.N., Ivanova T.V. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 2014. V. 87. N 10. P. 1410-1415 (in Russian).
4. Ильин А.А., Верес К.А., Иванова Т.В., Сейоум М.Б., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 91-97. Pyin A.A., Veres K.A., Ivanova T.V., Seyoum M.B., Pyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 91-97 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6503.
5. Иванова Т.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Курникова А.А., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 50-56. Ivanova T.V., Pyin A.A., Rumyantsev R.N., Kournikova A.A., Pyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 50-56 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6391.
6. Ильин А.А., Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Орлова М.В., Гордина Н.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 86-90. Pyin A.A., Pyin A.P., Smirnov N.N., Orlova M.V., Gordina N.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 5. P. 86-90 (in Russian).

7. Ильин А.А., Курочкин В.Ю., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 75-78. P'in A.A., Kurochkin V.Yu., P'in A.P., Smirnov N.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2007. V. 50. N 5. P. 75-78 (in Russian).
8. Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н. // *Усп. в химии и хим. технологии*. 2007. Т. 21. № 9. С. 79-82. P'in A.A., P'in A.P., Kurochkin V.Yu., Smirnov N.N. // *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 21. N 9. P. 79-82 (in Russian).
9. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // *Рос. хим. ж.* 2006. Т. 50. № 3. С. 84-93. P'yin A.P., Smirnov N.N., P'yin A.A. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 50. N 3. P. 84-93 (in Russian).
10. Дао К.С., P'in А.А., Romyantsev R.N., Uzhevskaya U.S., P'in A.P., Romyantseva T.A. // *Iran. J. Catal.* 2019. V. 9. N 1. P. 1-9.
11. Ильин А.А., Дао К.К., Румянцев Р.Н., Ильин А.П., Петухова К.А., Горянская В.А. // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90. № 9. С. 1177-1182. P'in A.A., Dao K.K., Romyantsev R.N., P'in A.P., Petukhova K.A., Goryanskaya V.A. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 9. P. 1433-1438. DOI: 10.1134/S1070427217090099.
12. Жуков А.Б., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Ильин А.П. // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 2. С. 241-246. Zhukov A.B., P'in A.A., Romyantsev R.N., P'in A.P. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 2. P. 249-253.
13. Смирнов Д.В., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А., Борисова Т.Н., Романенко Ю.Е., Афинеевский А.В., Гордина Н.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 102-110. Smirnov D.V., Romyantsev R.N., Prozorov D.A., Borisova T.N., Romanenko Yu.E., Afineevskii A.V., Gordina N.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 102-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6648.
14. Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Гришин И.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 56-64. Romyantsev R.N., Batanov A.A., Tsybmalist I.N., P'yin A.A., Gordina N.E., Grishin I.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 56-64. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
15. Морозов Л.Н., Махонько С.В., Павличенко П.С., Попов М.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 56-59. Morozov L.N., Makhonko S.V., Pavlichenko P.S., Popov M.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 1. P. 56-59 (in Russian).
16. Морозов Л.Н., Тимошин Е.С., Смирнова Е.А., Батанов А.А. // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 8. С. 1024-1028. Morozov L.N., Timoshin Ye.S., Smirnova Ye.A., Batanov A.A. // *Zhurn Prikl. Khim.* 2016. V. 89. N 8. P. 1024-1028 (in Russian).
17. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах. Казань: Бук. 2020. 475 с. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Romyantsev R.N. Hydrogenation on heterogeneous catalysts. Kazan: Buk. 2020. 475 p. (in Russian).
18. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Вдовин Ю.А., Смирнов Д.В. Теория и практика гетерогенных катализаторов и адсорбентов. Под ред. О.И. Койфмана. М.: Ленанд. 2020. 640 с. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Vdovin Yu.A., Smirnov D.V. Theory and practice of heterogeneous catalysts and adsorbents. Ed. by O.I. Koifman. M.: Lenand. 2020. 640 p. (in Russian).
19. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Лукин М.В., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Под ред. А.В. Князева. Казань: Бук. 2018. 316 с. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Knyazev A.V., Lukin M.V., Osadchaya T.Yu., Romyantsev R.N. Catalytic properties and deactivation of skeletal nickel in liquid-phase hydrogenation reactions. Ed. by A.V. Knyazev. Kazan: Buk. 2018. 316 p. (in Russian).
20. Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А., Лукин М.В. // *Кинетика и катализ*. 2013. Т. 54. № 4. С. 434. Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A., Lukin M.V. // *Kinet. Katal.* 2013. V. 54. N 4. P. 434 (in Russian). DOI: 10.7868/S0453881113040102.
21. Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. // *Вестн. технол. ун-та. Сер. Химия*. 2021. Т. 24. № 6. С. 49-54. Prozorov D.A., Smirnov D.V., Afineevsky A.V., Osadchaya T.Yu. // *Vestn. Tekhnol. Univ. Ser. Khimiya*. 2021. V. 24. N 6. P. 49-54 (in Russian).
22. Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Смирнов Н.Н., Сухачев Я.П., Челышева М.Д. // *Рос. хим. ж.* 2017. Т. LXI. № 2. С. 39-45. Prozorov D.A., Afineevsky A.V., Smirnov N.N., Sukhachev Ya.P., Chelysheva M.D. // *Ros. Khim. Zhurn.* 2017. V. LXI. N 2. P. 39-45 (in Russian).
23. Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. // *Журн. прикл. химии*. 2020. Т. 93. Вып. 11. С. 1560-1566. DOI: 10.31857/S0044461820110055. Grishin I.S., Smirnov N.N., Smirnova D.N. // *Zhurn. Prikl. Khim.* 2020. V. 93. N 11. P. 1560-1566 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044461820110055.
24. Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П. // *Экология и строительство*. 2018. № 4. С. 4-10. DOI: 10.24411/2413-8452-2018-10014. Grishin I.S., Smirnov N.N., Kochetkov S.P. // *Ekolog. Stroitelstvo*. 2018. N 4. P. 4-10 (in Russian). DOI: 10.24411/2413-8452-2018-10014.
25. Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 81-86. Smirnova D.N., P'yin A.P., Smirnov N.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 2. P. 81-86 (in Russian).
26. Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 59-62. Smirnova D.N., Smirnov N.N., Yudina T.F., Beilina N.Yu., Elizarov P.G. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 5. P. 59-62 (in Russian).
27. Grishin I.S., Smirnov N.N. // *E3S Web of Conferences*. 2021. V. 266. N 02013. DOI: 10.1051/e3sconf/202126602013.
28. Гришин И.С., Смирнов Н.Н., Смирнова Д.Н. // *Физика и химия обработки материалов*. 2022. № 6. С. 33-43. DOI: 10.30791/0015-3214-2022-6-33-43. Grishin I.S., Smirnov N.N., Smirnova D.N. // *Fizika Khim. Obrabotki Mater.* 2022. N. 6. P. 33-43 (in Russian). DOI: 10.30791/0015-3214-2022-6-33-43.
29. Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 44-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694. Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 44-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6694.
30. Никифорова Т.Е., Козлов В.А. // *Физикохимия поверхн. и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 3. С. 243-271. DOI: 10.7868/S0044185616030219. Nikiforova T.E., Kozlov V.A. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2016. V. 52. N 3. P. 399-424. DOI: 10.7868/S0044185616030219

31. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Islyaikin M.K., Koifman O.I. // *Can. J. Chem.* 2017. V. 95. P. 28–36. DOI: 10.1139/cjc-2016-0194.
32. Kozlov V.A., Nikiforova T.E., Loginova V.A., Koifman O.I. // *J. Hazard. Mater.* 2015. V. 299. P. 725–732. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.08.004.
33. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Карасева Е.Н. // *Физикохимия поверхн. и защита матер.* 2021. Т. 57. № 4. С. 373–380. DOI: 10.1134/S2070205121040195. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Karaseva E.N. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. N 4. P. 680–686. DOI: 10.1134/S2070205121040195.
34. Козлов В.А., Никифорова Т.Е. // *Хим. волокна.* 2019. Т. 4. С. 250–253. DOI: 10.1007/s10692-020-10088-8. Kozlov V.A., Nikiforova T.E. // *Khim. Volokna.* 2019. V. 51. N 4. P. 250–253 (in Russian). DOI 10.1007/s10692-020-10088-8.
35. Меретин Р.Н., Никифорова Т.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 117–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408. Meretin R.N., Nikiforova T.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 117–155 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6408.
36. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Telegin F.Y. // *Mater. Sci. Eng. B – Adv. Funct. Solid State Mater.* 2021. V. 263. P. 114778. DOI: 10.1016/j.mseb.2020.114778.
37. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K. // *Can. J. Chem.* 2019. V. 97. P. 621–628. DOI: 10.1139/cjc-2018-0384.
38. Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е., Разговоров П.Б., Игнатьев А.А. // *Экология и промышл. России.* 2022. Т. 26. № 12. С. 22–27. DOI: 10.18412/1816-0395-2022-12-22-27. Fufaeva V.A., Nikiforova T.E., Razgovorov P.B., Ignatyev A.A. // *Ekolog.Promyshl. Rossii.* 2022. V. 26. N 12. P. 22–27 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0395-2022-12-22-27.
39. Фуфаева В.А., Никифорова Т.Е. // *Физикохимия поверхн. и защита матер.* 2022. Т. 58. № 2. С. 163–169. Fufaeva V.A., Nikiforova T.E. // *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. N 2. P. 262–268. DOI: 10.1134/S2070205122020058.
40. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Konstantinova E.M. // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 213. P. 76–82. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.090.
41. Гордина Н.Е. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 4–22. Gordina N.E. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 7. P. 4–22 (in Russian).
42. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Efremov A.M. // *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. N 18. P. 6276–6285. DOI: 10.1007/s10853-013-7425-3.
43. Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 63–71. Melnikov A.A., Gordina N.E., Tukanova K.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 63–71 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6422.
44. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Smirnov N.N. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 110. P. 297–306. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.06.029.
45. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Khramtsova A.P. // *Int. J. Chem. Kin.* 2018. V. 50. N 7. P. 515–528. DOI: 10.1002/kin.21177.
46. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Borisova T.N. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 280. P. 116–123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.01.028.
47. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Smirnov N.N. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 124. N 1. P. 159–170. DOI: 10.1007/s10973-015-5054-6.
48. Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinitsyn A.P. // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
49. Gordina N.E., Melnikov A.A., Gusev G.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 43–57. Гордина Н.Е., Мельников А.А., Гусев Г.И., Гушин А.А., Румянцев Р.Н., Астраханцева И.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 5. С. 43–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6612.
50. Смирнов С.А., Кунин А.В., Ильин А.П. // *Хим. технология.* 2010. Т. 11. № 11. С. 641–645. Smirnov S.A., Kunin A.V., Ilyin A.P. // *Khim. Tekhnol.* 2010. N 11. P. 641–645 (in Russian). DOI: 10.1558/ptoh.v11i5.641.
51. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 77–80. Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V. 53. N 11. P. 77–80 (in Russian).
52. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 62–66. Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 8. P. 62–66 (in Russian).
53. Лапшин Д.Н., Кунин А.В., Смирнов С.А., Ильин А.П., Беловошин А.В. // *Пожаровзрывобезопасность.* 2012. Т. 21. № 1. С. 83–87. Lapshin D.N., Kunin A.V., Smirnov S.A., Ilyin A.P., Belovoshin A.V. // *Pozharovzryvobezopastnost.* 2012. V. 21. N 1. P. 83–87 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2012.21.01.83-87.
54. Кунин А.В., Лапшин Д.Н., Смирнов С.А. // *Хим. пром-ть сегодня.* 2014. № 3. С. 31. Kunin A.V., Lapshin D.N., Smirnov S.A. // *Khim. Prom. Seg.* 2014. N 3. P. 31–38 (in Russian).
55. Кунин А.В., Лапшин Д.Н., Смирнов С.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 96–100. Kunin A.V., Lapshin D.N., Smirnov S.A. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2014. V. 57. N 7. P. 96–100 (in Russian).
56. Кунин А.В., Лапшин Д.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 9. С. 38–43. Kunin A.V., Lapshin D.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 9. P. 38–43 (in Russian).
57. Кунин А.В., Лапшин Д.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 10. С. 50–54. Kunin A.V., Lapshin D.N. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2015. V. 58. N 10. P. 50–54 (in Russian).
58. Lapshin D.N., Kunin A.V., Semenov A.D. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 2. P. 439–449. DOI: 10.1134/S1070363216020444.
59. Kunin A.V., Smirnov S.A., Lapshin D.N., Semenov A.D., P'in A.P. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. V. 86. N 2. P. 450–459. DOI: 10.1134/S1070363216020456.
60. Kunin A.V. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 2. P. 87–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6345. Кунин А.В. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 87–94.

Поступила в редакцию (Received) 17.03.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 24.03.2023