

УДК 544.478.1

DOI: 10.15372/KhUR20150419

## Разработка процесса низкотемпературного каталитического восстановления диоксида серы и пилотные испытания

Н. В. ШИКИНА<sup>1</sup>, С. Р. ХАЙРУЛИН<sup>1</sup>, М. А. КЕРЖЕНЦЕВ<sup>1</sup>, С. А. ЯШНИК<sup>1</sup>, А. В. САЛЬНИКОВ<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: sergk@catalysis.ru

<sup>2</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН,  
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

### Аннотация

Для процесса низкотемпературного восстановления диоксида серы разработан и испытан в целевом процессе катализатор на основе природных железомарганцевых конкреций для получения адсорбентов в процессах очистки газов от диоксида серы. При выбранных условиях проведения процесса и соотношении  $\text{SO}_2/(\text{CO} + \text{H}_2) = 0.5$  катализатор обеспечивает 100 % степень превращения диоксида серы и выход серы на уровне 96 %.

**Ключевые слова:**  $\text{SO}_2$ -катализатор, синтез-газ, восстановление, железомарганцевые конкреции

### ВВЕДЕНИЕ

Создание эффективных способов очистки техногенных выбросов в условиях растущих объемов промышленного производства – один из ключевых факторов устойчивого развития человечества. Среди многообразия способов очистки промышленных газов от диоксида серы оптимальны методы с получением элементарной серы, поскольку позволяют наряду с решением основной задачи – очистки газа от токсичного компонента ( $\text{SO}_2$ ) – получить востребованный продукт, который не требует специальных, жестко регламентируемых условий хранения и транспортировки [1]. Очевидные преимущества методов каталитического восстановления экспериментально показаны при восстановлении диоксида серы в модельных условиях и на реальных газах установки получения элементарной серы сушильного цеха Медного завода Заполярного филиала ОАО ГМК “Норильский никель” [2–12]. Технично-экономическая эф-

фективность процесса восстановления в значительной мере зависит от выбора и разработки оптимальных катализаторов, которые должны сочетать в себе высокую эффективность, доступность сырья и невысокую стоимость. В этой связи особый интерес представляют недорогие и безопасные природные материалы, содержащие оксидные и гидроксооксидные соединения металлов, в частности шельфовые железомарганцевые конкреции (ЖМК). Ранее [13, 14] было показано, что использование таких сырьевых материалов чрезвычайно эффективно для сорбции сернистых соединений из газовых потоков, а катализаторы на их основе проявляют высокую активность в процессе высокотемпературного восстановления диоксида серы природным газом [15].

Цель настоящей работы – создание и испытания в пилотных условиях катализаторов низкотемпературного восстановления диоксида серы синтез-газом на основе железомарганцевых конкреций.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Приготовление катализаторов и определение их характеристик

Для приготовления катализаторов восстановления  $\text{SO}_2$  использовали гранулированный и порошкообразный материал “Руда железомарганцевых конкреций Финского залива” (ТУ 0731-001-50855050-2005).

Катализатор в форме цилиндров приготовлен методом экструзии пластической массы, состоящей из порошка ЖМК со связующим [15]. Исходные компоненты смешивали в Z-образном смесителе и затем формовали с помощью пневматического устройства через фильеру диаметром 4 мм. Влажные экструдаты разрезали на фрагменты, провяливали на воздухе в течение 1 сут и прокаливали при 500 °С на протяжении 4 ч. Приготовленный катализатор содержал 80 мас. % порошка ЖМК (FMNs) и 20 мас. % связующего, которым служил золь гидроксида алюминия (шифр катализатора Fe-Mn(Al)). Геометрические размеры: диаметр 3,5 мм, длина 5–10 мм. На рис. 1 приведена фотография катализатора.

Исследования элементного состава образцов проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом с использованием анализатора VRA-30 с Cr-анодом рентгеновской

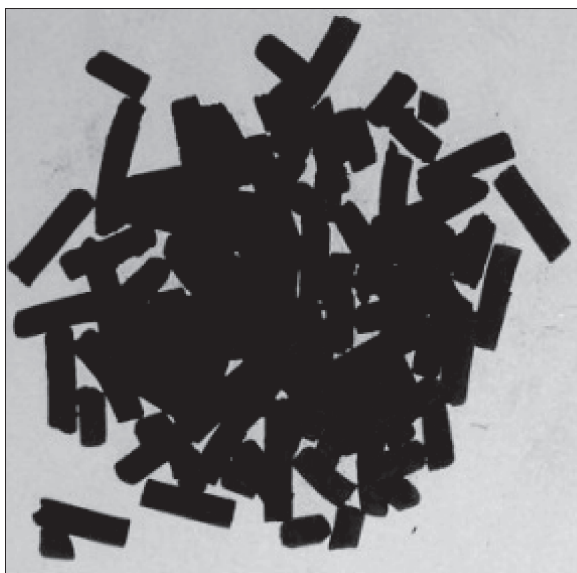


Рис. 1. Фотография гранулированных образцов катализаторов на основе ЖМК Fe-Mn(Al).

трубки. Для измерений готовили таблетки исследуемого образца с добавлением борной кислоты или целлюлозы. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений, расхождение между которыми не превышает величины допускаемого расхождения (2 %).

Фазовый состав образцов изучали с использованием дифрактометра HZG-4 с монохроматизированным  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением. Наблюдаемые фазы идентифицировали в соответствии с данными рентгенографической картотеки JCPDS.

Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора ASAP-2400 (Micromeritics, США) при температуре жидкого азота 77 К после предварительной тренировки образцов при 150 °С и остаточном давлении менее 0.001 мм рт. ст. Их стандартную обработку проводили по методам БЭТ и Баррет – Джойнер – Халенда (ВЖН-метод).

Для определения насыпной плотности высушенный образец помещали в мерную емкость вместимостью 100 см<sup>3</sup> и уплотняли методом утряски. Затем определяли массу образца в этом объеме. Насыпную плотность  $\rho$  вычисляли по формуле:  $\rho = m/V$ , где  $m$  – масса навески образца, г;  $V$  – объем навески образца, см<sup>3</sup>.

Измерения механической прочности проводили с помощью прибора МП-9С в статических условиях. Суть метода заключается в измерении усилия разрушения, приложенного к образующей линии каждой гранулы пробы катализатора, между двумя параллельными плоскостями. Для испытаний из пробы отбирали не менее 30 гранул.

Для определения влагоемкости по воде навеску образца массой  $m_0$  помещали в стеклянный бюкс с крышкой и заливали дистиллированной водой таким образом, чтобы уровень воды на 1 см превышал уровень гранул. Через 30 мин воду декантировали, гранулы помещали на пластиковое сито и обдували сжатым воздухом для удаления избытка влаги. Взвешивали пропитанный водой образец ( $m_1$ ) и рассчитывали влагоемкость по формуле  $V_\Sigma$  (по воде) =  $(m_1 - m_0)/m_0$ .

Суммарную влажность определяли прокаливанием исходной навески с массой  $m_0$  при 800 °С. После прокаливания взвешивали прокаленный

образец ( $m_1$ ) и рассчитывали суммарную влажность по формуле  $\Sigma \text{Вл} = (m_0 - m_1)/m_0$ .

### Пилотная установка

Установка предназначена для исследования и проведения испытаний процесса восстановления сернистого ангидрида до элементарной серы синтез-газом ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) в присутствии катализатора. Процесс осуществляется в проточном режиме при пропускании через слой катализатора модельных смесей газов, включающих диоксид серы, азот, синтез-газ. Суммарный расход составляет до  $0.5 \text{ м}^3/\text{ч}$  при температуре  $200\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении.

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис. 2.

Технологическая схема включает:

1. Систему подачи и дозирования индивидуальных газов сернистого ангидрида, включающую баллоны с газом, запорные вентили-регуляторы расхода газа, узлы смешения.

2. Каталитический реактор, в котором при температуре  $250\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит восстановление диоксида серы в серу синтез-газом (рис. 3).

3. Конструктивно реактор представляет собой кварцевую трубу с внутренним диаметром  $50 \text{ мм}$  и толщиной стенки  $2.5 \text{ мм}$ . Верх реактора заглушен кварцевым диском, на котором находятся патрубки для ввода газов и коаксиально расположенный по всей высоте реактора термодарный карман, с внутренним диаметром  $4 \text{ мм}$  и толщиной стенки  $1 \text{ мм}$ . Нижней частью реактор опирается на проточку во фланце с графитовой прокладкой и герметизируется с фланцем с помощью сальникового асбестового уплотнения и прижимной муфты. Фланец с зафиксированным кварцевым реактором присоединяется к трубному пучку. Реактор имеет электрическую обмотку мощностью  $2 \text{ кВт}$ , которая позволяет разогреть слой катализатора до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

4. Термостат – аппарат с псевдоожиженным слоем, загруженный сферическим оксидом алюминия фракционного состава  $0.8\text{--}1.6 \text{ мм}$ .

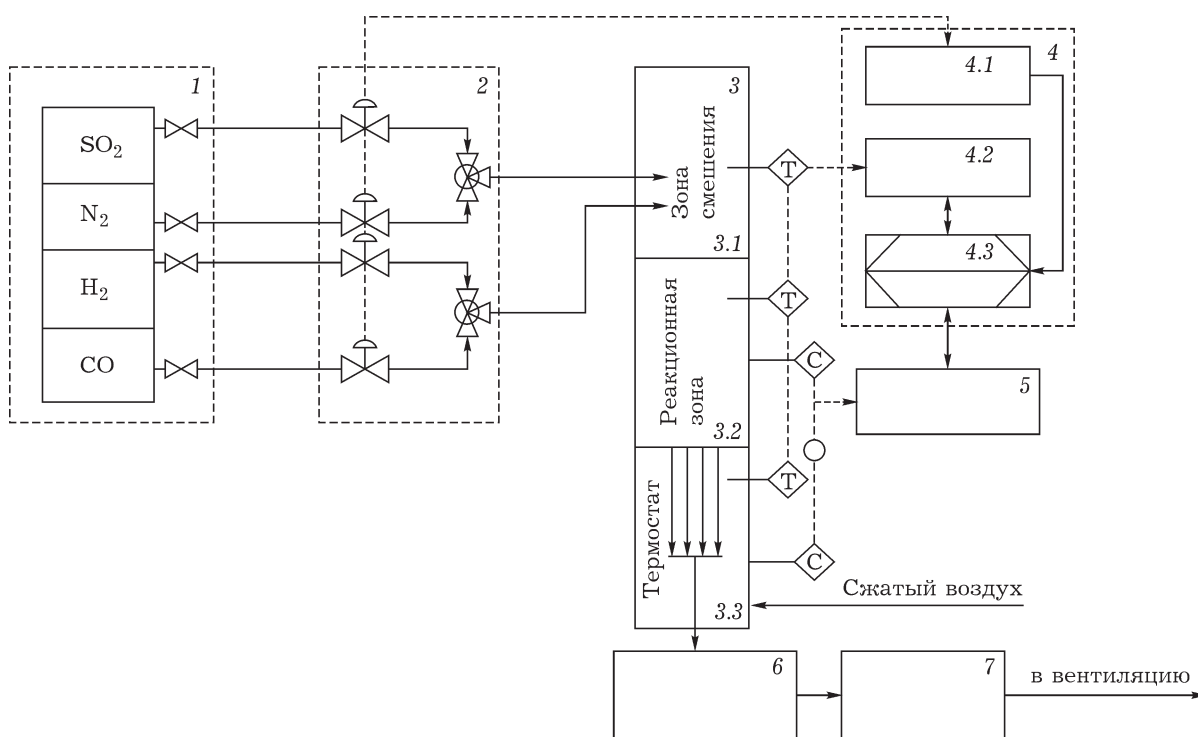


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема пилотной установки: 1 – баллоны с индивидуальными газами, 2 – регуляторы расхода газа, 3 – многозонный реактор, 4 – блок контроля и управления (4.1 – узел контроля потоков, 4.2 – узел контроля температуры, 4.3 – персональный компьютер ПК-1), 5 – хроматограф, 6 – конденсатор серы, 7 – узел очистки отходящих газов.

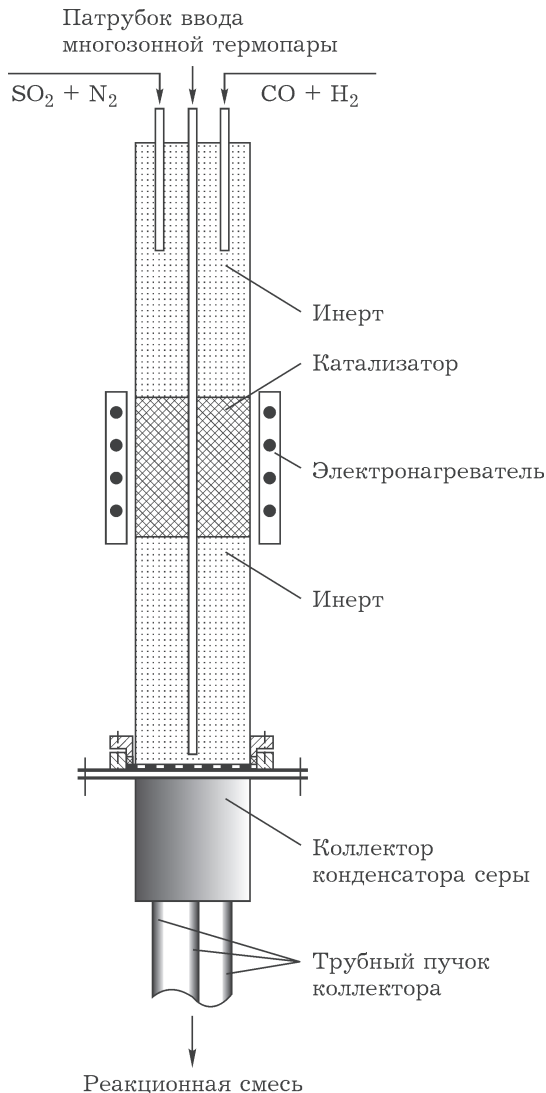


Рис. 3. Каталитический реактор.

Оксид алюминия используется в термостате как теплоноситель. Для создания в объеме кипящего слоя в термостате температуры, необходимой для конденсации серы (150–300 °С), используются электрические теплонагревательные элементы, расположенные на корпусе термостата. Через объем кипящего слоя термостата проходит трубный пучок с развитой поверхностью теплообмена, который с помощью верхнего коллектора соединяется с выходом реактора. Нижний коллектор переходит в трубку, по которой парогазовоздушная смесь поступает в конденсатор (рис. 4).

5. Конденсатор представляет собой цилиндрическую емкость, в которой сера отделяется от газового потока и конденсируется с

последующим застыванием. Периодически емкость освобождается от серы через нижний фланец. Основная масса серы собирается, извлекается, высушивается и взвешивается, мелкодисперсная сера улавливается на фильтре, заполненном кремнеземной ватой, высушивается и взвешивается.

6. Узел очистки отходящих газов (нейтрализатор) представляет собой емкость с 30 % раствором гидроксида натрия, через который осуществляется барботаж продуктов реакции. В нейтрализаторе происходит окончательное улавливание серы, воды и нейтрализация сероводорода, серооксида углерода и сернистого ангидрида, а очищенные газы выбрасываются в вентиляцию.

7. Система газохроматографического анализа включает электрообогреваемую линию для отбора газа из емкости для сбора серы,

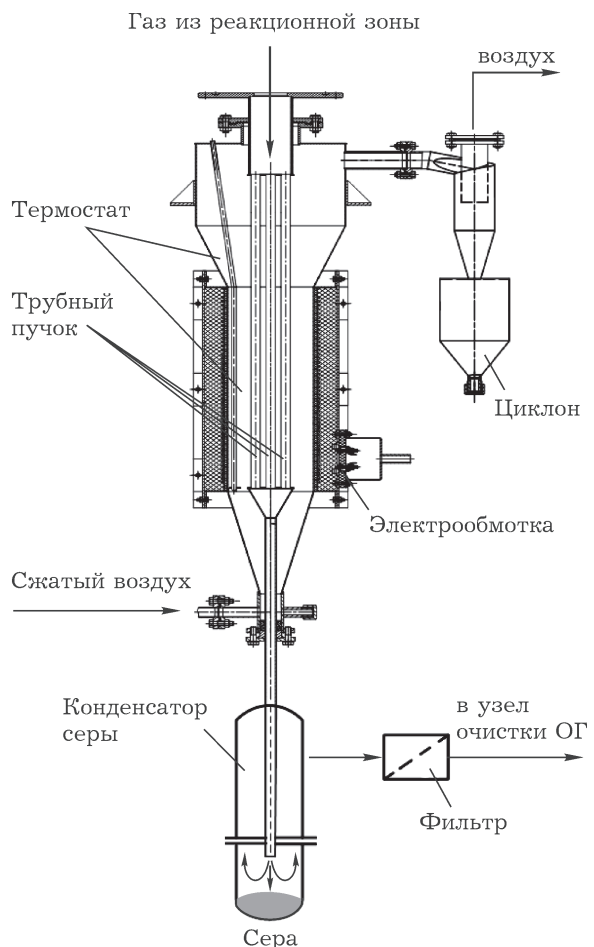


Рис. 4. Термостат и конденсатор серы.

фильтр для удаления серы и воды и воздухо-струйный насос для прокачки газа через газовый хроматограф. Хроматограф укомплектован детектором по теплопроводности, пламенно-фотоионизационным детектором и хроматографическими колонками. Условия проведения анализа: Детекторы – ПФД + ДТП; Колонки: Hayesep Q (ПФД), Hayesep Q + 0.7 % ПТМСИП (ДТП), NaX (ДТП), газ-носитель – гелий.

Объемная скорость газа-носителя составляет 30 см<sup>3</sup>/мин для каждой аналитической колонки. Хроматограф предварительно откалиброван по индивидуальным компонентам газовой смеси методом абсолютной калибровки.

8. Блок контроля и управления включает: 1) узел регулирования, контроля, записи и архивирования величин материальных потоков, который включает регуляторы расхода газов, блоки преобразования и компьютер ПК-1; 2) узел контроля температуры электронагревателей, который включает регуляторы температуры “Минитерм-300”, систему контроля, записи и архивирования температурных данных.

#### Методика проведения пилотных испытаний

После загрузки образца на обмотку реактора подается напряжение. По достижении температуры в термостате 200–300 °С в реактор подается смесь монооксида углерода, водорода и диоксида серы. Расходные параметры устанавливаются в соответствии с заданием на проведение опытов. Начало реакции низкотемпературного восстановления диоксида серы фиксируется по подъему температуры в зоне катализатора восстановления на 100–200 °С, появлению паров серы в конденсаторе и осадка в барботере в виде мелких хлопьев. Режимные параметры процесса иллюстрируются на мнемосхеме и диаграмме записи параметров на ПК-1, процесс стабилизируется во времени. Через заданные промежутки времени производится анализ продуктов реакции хроматографическим методом и замер выхода серы.

#### Обработка экспериментальных данных

На основании экспериментально полученных значений концентраций реагентов и про-

дуктов реакции проведен расчет степени превращения SO<sub>2</sub> и выхода элементарной серы. Необходимо отметить, что в исследуемом температурном диапазоне не зарегистрировано образование CS<sub>2</sub>, поэтому для расчета выхода элементарной серы использованы только данные по концентрациям SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и COS.

Выражения для расчета основных показателей каталитического процесса:

1) объемный расход “сухого” газа по азоту W<sub>N<sub>2</sub></sub>, рассчитанный по изменению концентраций инертного в условиях реакции азота, дм<sup>3</sup>/ч:

$$W_{N_2} = \frac{C^0}{C} W_{\text{общ}}$$

где C<sup>0</sup>, C – концентрации азота в исходном газе и в смеси после реактора (“сухой” газ) соответственно, об. %; W<sub>общ</sub> – суммарный расход газа, поступающего в реактор, дм<sup>3</sup>/ч;

2) объемный расход “сухого” газа по углероду W<sub>C</sub>, рассчитанный по изменению концентраций углеродсодержащих компонентов газовой смеси, дм<sup>3</sup>/ч:

$$W_C = \frac{C^0}{C_{CO} + C_{CO_2} + C_{COS}} W_{\text{общ}}$$

где C<sup>0</sup>, C<sub>CO</sub> – концентрации монооксида углерода в исходном газе и в смеси после реактора соответственно, об. %; C<sub>CO<sub>2</sub></sub>, C<sub>COS</sub> – концентрации диоксида углерода и серооксида углерода в смеси после реактора соответственно, об. %.

3) Объемный расход диоксида серы в “сухом” газе по азоту W<sub>SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>, дм<sup>3</sup>/ч:

$$W_{SO_2/N_2} = \frac{C_{SO_2}}{W_{N_2}} \cdot 100$$

где C<sub>SO<sub>2</sub></sub> – концентрация диоксида серы в смеси после реактора, об. %;

4) объемный расход SO<sub>2</sub> в “сухом” газе по углероду W<sub>SO<sub>2</sub>/C</sub>, рассчитанный по изменению концентраций углеродсодержащих компонентов газовой смеси, дм<sup>3</sup>/ч:

$$W_{SO_2/C} = \frac{C_{SO_2}}{W_C} \cdot 100$$

5) степень конверсии SO<sub>2</sub> по азоту C<sub>SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub></sub>, %:

$$C_{SO_2/N_2} = \frac{100 - W_{SO_2/N_2}}{W_{SO_2}^0} \cdot 100$$

где W<sub>SO<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> – поток диоксида серы в реактор, дм<sup>3</sup>/ч;



6) степень конверсии  $\text{SO}_2$  по углероду  $S_{\text{SO}_2/\text{C}}$ , %:

$$C_{\text{SO}_2/\text{C}} = \frac{100 - W_{\text{SO}_2/\text{C}}}{W_{\text{SO}_2}^0} \cdot 100$$

7) объемный расход серосодержащих газов на выходе по азоту  $W_{\text{S}/\text{N}_2}$ ,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ :

$$W_{\text{S}/\text{N}_2} = \frac{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{COS}} + C_{\text{H}_2\text{S}}}{100} W_{\text{N}_2}$$

8) объемный расход серосодержащих газов на выходе по углероду  $W_{\text{S}/\text{C}}$ ,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ :

$$W_{\text{S}/\text{C}} = \frac{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{COS}} + C_{\text{H}_2\text{S}}}{100} W_{\text{C}}$$

9) выход серы по азоту  $Y_{\text{S}/\text{N}_2}$ , %:

$$Y_{\text{S}/\text{N}_2} = 100 - \frac{W_{\text{S}/\text{N}_2}}{W_{\text{N}_2}} \cdot 100$$

10) выход серы по углероду  $Y_{\text{S}/\text{C}}$ , %:

$$Y_{\text{S}/\text{C}} = 100 - \frac{W_{\text{S}/\text{C}}}{W_{\text{C}}} \cdot 100$$

11) содержание серы в газе по азоту  $C_{\text{S}/\text{N}_2}$ , г/ч:

$$C_{\text{S}/\text{N}_2} = \frac{Y_{\text{S}/\text{N}_2} \cdot W_{\text{SO}_2}^0 \cdot 32}{22.4 \cdot 100}$$

где 32 – атомная масса элементной серы; 22.4 – объем моля газа.

12) содержание серы в газе по углероду  $C_{\text{S}/\text{C}}$ , г/ч:

$$C_{\text{S}/\text{C}} = \frac{Y_{\text{S}/\text{C}} \cdot W_{\text{SO}_2}^0 \cdot 32}{22.4 \cdot 100}$$

13) содержание серы в исходном газе  $S^0$ , г/ч:

$$S^0 = W_{\text{SO}_2}^0 \frac{32}{22.4}$$

14) выход серы по взвешиванию  $Y_{\text{S}/m}$ , %:

$$Y_{\text{S}/m} = \frac{C_{\text{S}/\text{N}_2} + C_{\text{S}/\text{C}}}{2} M_{\text{S}}$$

где  $M_{\text{S}}$  – количество серы, определенное по взвешиванию, г/ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Исследование физико-химических параметров исходного материала

Определены физико-химические характеристики сухого порошка ЖМК. Химический состав, мас. %:  $\text{MnO}$  24.19,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  25.39,  $\text{P}_2\text{O}_5$  3.22,  $\text{Na}_2\text{O}$  2.14,  $\text{MgO}$  1.79,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.68,  $\text{SiO}_2$

ТАБЛИЦА 1

Входные и выходные параметры процесса восстановления  $\text{SO}_2$  синтез-газом на катализаторе ЛЭК-1-Ч.

Параметры	Значение
Т, °С:	
Задание	400
Реактор	550
Конденсатор серы	385
Вход, $\text{дм}^3/\text{ч}$ :	
$\text{N}_2$	60.00
$\text{SO}_2$	15.00
CO	15.00
$\text{H}_2$	15.00
Всего	105.00
Концентрация, об. %:	
$\text{N}_2$	57.14
$\text{SO}_2$	14.29
CO	14.29
$\text{H}_2$	14.29
Выход, об. % (“сухой” газ):	
$\text{N}_2$	76.70
$\text{CO}_2$	18.6
$\text{H}_2$	4.00
CO	0.00
$\text{H}_2\text{S}$	0.6
COS	0.1
$\text{SO}_2$	0.00
Всего	100
Объем “сухого” газа по $\text{N}_2$ , $\text{дм}^3/\text{ч}$	78.23
Объем “сухого” газа по C, $\text{дм}^3/\text{ч}$	80.65
Объем $\text{SO}_2$ в “сухом” газе, $\text{дм}^3/\text{ч}$ :	
по азоту	0.00
по углероду	0.00
Суммарная степень конверсии $\text{SO}_2$ , %:	
по азоту	100.00
по углероду	100.00
Объем S-содержащих газов на выходе, $\text{дм}^3/\text{ч}$ :	
по азоту	0.55
по углероду	0.56
Выход серы, %:	
по азоту	96.3
по углероду	96.2
Содержание серы в отходящем газе, г/ч:	
по азоту	20.65
по углероду	20.62
Содержание серы в исходном газе, г/ч	21.43
Получено S, г/ч (взвешивание)	19.4
Извлечение в серу по взвешиванию, %	90.5

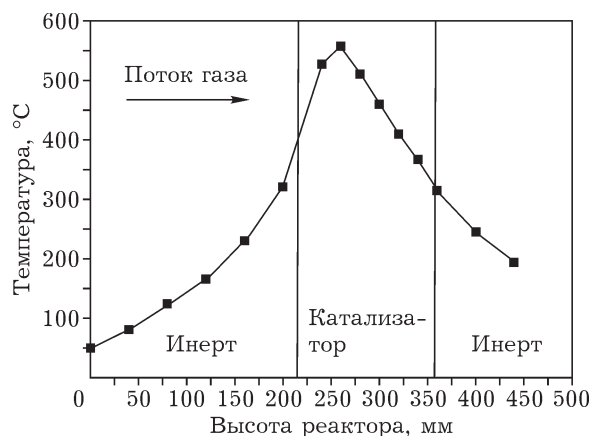


Рис. 5. Профиль температур по высоте реактора в реакции восстановления диоксида серы синтез-газом (50 об. % CO + 50 об. % H<sub>2</sub>) на катализаторе Fe–Mn(Al). Температура задания на электрической обмотке 400 °C.

16.72, K<sub>2</sub>O 1.40, CaO 2.10, TiO<sub>2</sub> 0.07. Рентгено-аморфная фаза. Фракционный состав: фракция 100–200 мкм – 25 мас. %, <100 мкм – 75 мас. %. Удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} = 162 \text{ м}^2/\text{г}$ , суммарная влажность  $\Sigma\text{Вл} = 17 \%$ , механическая прочность  $P = 6 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Физико-химические свойства катализатора: насыпная плотность  $\rho_{\text{нас}} = 0.63 \text{ г}/\text{см}^3$ , удельная поверхность  $S_{\text{ВЕТ}} = 87 \text{ м}^2/\text{г}$ ; объем пор  $V_{\text{пор}} = 0.32 \text{ см}^3/\text{г}$ ; влагоемкость  $V_{\Sigma}$  по H<sub>2</sub>O = 0.53 см<sup>3</sup>/г; диаметр пор  $D = 157 \text{ \AA}$ , механическая прочность  $P = 9.0 \text{ кг}/\text{см}^2$ . Фазовый состав:  $\alpha\text{-SiO}_2$ ; высокодисперсный гематит Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; неидентифицированные фазы Ф1 с максимумами на 25.5 и 32.45° и Ф2 с максимумом на 31.95°.

#### Результаты пилотных испытаний катализаторов в процессе восстановления диоксида серы синтез-газом

Пилотные испытания проводили на катализаторе Fe–Mn(Al). Фракционный состав катализатора – черенки диаметром 3.5 мм, длиной 10 мм. Загрузка катализатора составляла 200 см<sup>3</sup>. Перед испытанием катализатор осерняли в потоке азота, диоксида серы и водорода в течение 18 ч при температуре задания реактора 400 °C (температура в слое катализатора равна 540 °C). Затем при этой же температуре в реактор подавали исходную реакционную смесь. Входные и выходные параметры процесса приведены в табл. 1. На рис. 5 при-

веден профиль температур по высоте реактора в процессе испытаний катализатора.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При проведении пилотных испытаний образца Fe–Mn(Al) в процессе восстановления SO<sub>2</sub> синтез-газом достигнуты высокие характеристики каталитической активности. При выбранных условиях проведения процесса (температура реактора 400 °C, объемная скорость 525 ч<sup>-1</sup>, соотношение SO<sub>2</sub>/CO + H<sub>2</sub> = 0.5) катализатор обеспечивает 100 % степень превращения диоксида серы и выход серы 96 %. По эффективности разработанные каталитические системы сопоставимы или превосходят передовые зарубежные и отечественные аналоги [10, 16]. Помимо достижения стабильно высокого выхода серы, использование разработанного катализатора минимизирует образование токсичного побочного продукта серооксида углерода, которым сопровождается использование большинства ранее разработанных оксидных катализаторов для процесса восстановления диоксида серы синтез-газом [17]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования катализаторов на основе железомарганцевых конкреций в процессе каталитического восстановления диоксида серы синтез-газом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.583.21.0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Яшник С. А., Сальников А. В., Теряева Т. Н., Илюхин И. В., Садыков Р. Р., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 469–489.
- 2 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Пармон В. Н., Илюхин И. В. // *Цв. металлы.* 2007. № 7. С. 80–85.
- 3 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В. // *Вестн. КазНУ им. Аль-Фараби. Сер. хим.* 2007. № 3(47). С. 45–63.
- 4 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Илюхин И. В., Пармон В. Н. // *Катализ в пром-сти.* 2008. Спецвыпуск. С. 73–79.
- 5 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Яшник С. А., Керженцев М. А., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Илюхин И. В., Нафталь М. Н. // *Докл. Всерос. конф. "Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта"*, С.-Петербург, 11–14 декабря 2007 г.

- 6 Ismagilov Z., Khairulin S., Yashnik S., Parmon V., Pcyukhin I. // 14th Int. Congr. on Catalysis "Catalysis as the Pivotal Technology for the Future Society". Seoul, Korea, 13–18 July 2008.
- 7 Пат. 2369435 РФ, 2009
- 8 Пат. 236943 РФ, 2009.
- 9 Пат. 2372986 РФ, 2009.
- 10 Пат. 2445162 РФ, 2012.
- 11 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Илюхин И. В., Садыков Р. Р., Иванов О. С. // Матер. IV Междунар. конф. "Охрана окружающей среды и промышленная деятельность на Севере", Норильск, 10–12 сентября 2013.
- 12 Исмагилов З. Р., Хайрулин С. Р., Градюшко С. Б., Илюхин И. В. // Цв. металлы. 2013. № 6. С. 89–93.
- 13 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 209–218.
- 14 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 199–208.
- 15 Shikina N. V., Khairulin S. R., Yashnik S. A., Ismagilov Z. R. // Euro-Asian J. Chem. Technol. 2015. (in press)
- 16 US Pat. No. 6297189, 2001.
- 17 US Pat. No. 5494879, 1996.