

УДК 662.351:66.074.5.097

DOI: 10.15372/KhUR20180614

Исследование экологических проблем утилизации боеприпасов и разработка каталитического метода очистки выбросов процесса их термической переработки

М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, С. Р. ХАЙРУЛИН¹, А. В. САЛЬНИКОВ¹, А. А. ГАВРИЛОВА¹, О. Б. СУХОВА¹, Н. В. ШИКИНА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: ma_k@catalysis.ru

²Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН, Кемерово (Россия)

Аннотация

Проведен анализ экологических проблем, связанных с термической переработкой боеприпасов. Изучена возможность очистки вентиляционных выбросов печи термической переработки с использованием сорбента и катализатора дожигания. Исследована активность ряда катализаторов полного окисления на основе оксидов переходных металлов, а также платины и палладия. Установлено, что наибольшую активность проявляет катализатор Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃. Предложена технология и разработана установка для обезвреживания вентиляционных выбросов термической переработки некондиционных боеприпасов (патронов, гильз, капсулей стрелкового оружия). Технология предусматривает очистку газов от паров ртути, свинца, оксидов азота и других неорганических примесей на сорбенте и каталитическое окисление СО на твердом катализаторе.

Ключевые слова: пироксилиновые пороха, инициирующие ВВ, очистка газов, сорбент, катализатор, каталитическое окисление

ВВЕДЕНИЕ

В мире накоплено огромное количество некондиционных боеприпасов, экологически безопасная утилизация которых представляет большую проблему. Так, на арсеналах, базах и складах Министерства обороны Российской Федерации и других силовых ведомств скопились и постоянно наращиваются значительные объемы боеприпасов, в массовом эквиваленте достигающие десятков миллионов тонн. Многие из них имеют истекшие гарантийные сроки хранения или уже списаны [1]. При утилизации взрывчатых веществ (ВВ), порохов, инициирующих ВВ, трассеров выделяются чрезвычайно токсичные вещества: пары и аэрозоли тяжелых металлов свинца, ртути,

оксиды сурьмы, бария, а также ядовитые газы: оксиды азота, серы и монооксид углерода. При этом загрязнение атмосферы этими токсичными соединениями происходит как при ликвидации боеприпасов методом подрыва, так и при термическом обезвреживании [2, 3].

Способы обезвреживания бездымных порохов и пороховосодержащих изделий основаны на химической либо термической переработке. Имеется много патентов, посвященных химической переработке порохов, как правило, с получением полезных продуктов. Так, в российском патенте [4] описана переработка отходов бездымных порохов путем автоклавной полимеризации в продукты, используемые в качестве нитроцеллюлозной лакокрасочной продукции и товаров бытовой химии вместо

лаковых коллоксилинов. В патенте [5] предлагается способ получения из отходов пороха эпоксинитратов целлюлозы для полимерной основы твердых полимерных покрытий, клеев и твердых топлив. Патент [6] описывает химическую переработку пороха в ацетонитраты целлюлозы, применяемые в составах этролов, промышленных взрывчатых веществ, лаковых и других композиций.

Патент [7] совмещает химический и термический методы. Предложенный способ предполагает химическую обработку отходов пороха водными растворами солей и добавками глины для получения состава с длительным временем сгорания, что позволяет исключить возможность детонации (взрыва) при обжиге и управлять процессом горения обработанных порохов, а следовательно, отвечает требованиям проведения безопасного процесса утилизации порохов. В патенте [8] предлагается аналогичный способ утилизации, где к порошку добавляется вода и инертный материал, а процесс горения полученного состава осуществляется безопасно в псевдооживленном слое инертного материала. В патенте [9] описывается устройство (бронепечь) для термической переработки боеприпасов. Отходящие токсичные газы пропускают через систему фильтров, нейтрализуя их до безопасной концентрации. В патенте [10] описана установка сжигания в псевдооживленном слое. Отходы взрывчатых веществ сжигают в смеси со сточными водами, содержащими органические вещества, что обеспечивает безопасность процесса.

В заявке РСТ [11] предложена система термической переработки отходов гильз с остатками пороха. Образующиеся в результате переработки газы с токсичными примесями подвергаются очистке в сборнике пыли с фильтром, а затем в камере термического дожигания.

Обзор патентной литературы показывает, что только в ряде патентов предложены устройства термической переработки с системой очистки отходящих газов. В большинстве случаев газы выбрасываются без очистки или подвергаются очистке только от твердых примесей на фильтрах. Данных по использованию катализаторов для очистки газов в патентной литературе не обнаружено.

Аналогичные результаты получены и при анализе научно-технической литературы. Ра-

бот с описанием систем очистки газов после термической обработки боеприпасов крайне мало. Так, система очистки газов термической утилизации боеприпасов описана в работе [2] и включает циклон, сажеуловитель и абсорбер для мокрой очистки газов, но не предусматривает использование катализаторов.

При термической переработке дефектных боеприпасов, в частности патронов, гильз капсулей, в специальных печах образуются токсичные газовые выбросы. Выбросы могут содержать пары ртути и свинца, Sb_2O_3 , оксиды азота, соединения серы (H_2S , SO_2) и монооксид углерода CO [12, 13]. Как показано выше, используемые методы очистки таких выбросов недостаточно эффективны. В то же время все более строгие требования к охране окружающей среды диктуют необходимость применения новых, эффективных и экономически целесообразных технологий очистки газовых выбросов, образующихся при переработке боеприпасов.

Перспективные методы очистки газовых выбросов основаны на использовании катализаторов. Основным узлом газоочистных установок являются каталитические реакторы – емкости с необходимым объемом катализатора, в которых осуществляется очистка выбросов до законодательно установленных нормативов. Процессы очистки основаны на полном окислении органических примесей и CO в выбросах на твердых катализаторах с образованием углекислого газа и воды. Оксиды азота и серы и пары ртути могут быть удалены из выбросов с помощью сорбентов.

На основании данных [14–38], а также накопленного в Институте катализа СО РАН (Новосибирск) опыта по приготовлению катализаторов полного окисления следует ожидать высокую активность катализаторов на основе оксидов марганца, хромита меди, а также катализаторов на основе благородных металлов (Pt , Pd) в реакциях окисления углеводородов и CO . Выбор конкретного катализатора для практического применения должен быть основан на исследовании каталитической активности.

Цель настоящей работы – исследование возможности очистки вентиляционных выбросов печи для переработки некондиционных патронов стрелкового оружия с использованием сорбционных и каталитических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав отходящих газов

На одном из предприятий производства боеприпасов утилизацию некондиционной продукции и отходов производства – патронов, гильз с капсюлями и капсюлей – проводят в электропечи с внутренним шнеком. Температура печи составляет 500–750 °С. Изделия подаются в шнек. По мере вращения шнека изделия поступают в горячую зону печи, где происходит термическое разложение пороха, пиротехнических составов и инициирующих взрывчатых веществ. На выходе обработанные изделия поступают в выгрузочный лоток, над которым установлен вентиляционный колпак. Отходящие газы из печи, разбавленные воздухом, с помощью вентилятора отсасываются и выбрасываются в атмосферу. Для очистки газов в настоящее время предусмотрен только механический фильтр ФВП 70-40.

Обследование вентиляционных выбросов от печи производили с помощью газоанализатора “Поляр” производства ООО “Промэкоприбор” при термообработке расснаряженных патронов 7.62 мм (с минимальными остатками пороха), гильз и капсюлей. Замеры показали, что основным токсичным газообразным компонентом выбросов является СО (концентрация в выбросах 0–200 мг/м³, средняя концентрация около 100 мг/м³), также в небольших количествах (0–5 мг/м³) могут присутствовать NO, NO₂ и H₂S.

Приготовление лабораторных образцов катализаторов

Для приготовления лабораторных образцов катализаторов использовали метод пропитки по влагоемкости носителя водным раствором солей предшественников активного компонента с заданной концентрацией.

Для приготовления лабораторных образцов катализатора Mn–La/Al–Si использовали керамический носитель на основе α-Al₂O₃ и α-SiO₂ (фракция 0.5–1.0 мм) и водный раствор смеси азотнокислых солей марганца и лантана. Температура прокаливания 550 °С, продолжительность 4 ч. Суммарное содержание оксидов в катализаторе 5 мас. %.

Образцы катализатора 20 мас. % CuCr₂O₄/Al₂O₃ готовили методом пропитки по влагоемкости сферических гранул γ-оксида алюминия (1.0–1.6 мм) с удельной поверхностью 193 м²/г водным раствором бихромата меди в течение 15 мин. Затем пропитанные гранулы сушили под ИК-лампой в течение 1 ч и прокачивали на воздухе при 700 °С в течение 4 ч.

Катализатор 20 мас. % Cu_xMg_{1-x}Cr₂O₄/Al₂O₃ приготавливали аналогичным методом, но для пропитки использовали пропиточный раствор, содержащий бихромат меди и бихромат магния, взятые в необходимой пропорции.

Образцы катализатора Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ синтезировали методом пропитки по влагоемкости носителя 5 % CeO₂–Al₂O₃ раствором тетрахлолопалладиевой и гексахлороплатиновой кислот, взятых в необходимом количестве. После пропитки полученные гранулы сушили в течение 1 ч при температуре 120 °С и прокачивали при температуре 550 °С в течение 4 ч.

Физико-химические исследования катализаторов

Элементный анализ выполнен рентгено-спектральным флуоресцентным методом с помощью анализатора ARL-Advant’s с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Текстурные характеристики (удельная поверхность (A_{БЭТ}), объем пор (V_{пор}) исследовали с использованием автоматизированной волюмометрической установки ASAP-2400 Micrometrics методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. Величину удельной поверхности рассчитывали по уравнению БЭТ.

Механическую прочность на раздавливание определяли на приборе МП-9С. Суть метода заключается в измерении усилия, требующегося для разрушения образца (гранулы, кольца) между двумя параллельными плоскостями. Величину прочности по образующей (P_{об}, кг/см²) вычисляли по формуле: $P_{об} = p/S = p/(dL)$, где p – показание индикатора прибора, кг; S – площадь сечения образца, см²; d – диаметр образца, см; L – высота образца, см. За диаметр кольца (d) принимали разность диаметра и размеров внутренних отверстий.

Для исследований выбраны наиболее активные катализаторы окисления углеводоро-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства катализаторов.

Катализатор	Вид	Содержание активного компонента, мас. %	$A_{БЭТ}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Механическая прочность по образующей, кг/см ²
Mn-La/AlSi	Фракция	Mn 2.19			
	0.5–1.0 мм	La 1.37	18	0.20	–
20 % Cu _x Mg _{1-x} Cr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃ (x = 0.2)	Шарики, диаметр 1.0–1.6 мм	Mg 1.41 Cr 10.4 Cu 0.96 Fe 0.03	110	0.34	281
20 % CuCr ₂ O ₄ /Al ₂ O ₃	Шарики, диаметр 1.0–1.6 мм	Cu 5.36 Cr 8.71 Mg 0.04 Fe 0.03	125	0.34	378
Pt-Pd/5 % CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Кольца, диаметр 8 мм, высота 7 мм, отверстие 2 мм	Pt 0.18 Pd 0.10	89	0.43	29

дов и СО: марганецлантановый (Mn-La/Al-Si), медномагнийхромовый (20 % Cu_xMg_{1-x}Cr₂O₄/Al₂O₃, x = 0.10–0.20), меднохромовый (20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃) и платинопалладиевый Pt-Pd/CeO₂/Al₂O₃. В табл. 1 приведены характеристики химического состава, удельной поверхности $A_{БЭТ}$ (м²/г) и механической прочности на раздавливание приготовленных катализаторов.

Методика измерения каталитической активности

Каталитическую активность лабораторных образцов катализаторов исследовали в модельной реакции полного окисления СО на лабораторной установке (рис. 1) в проточном кварцевом реакторе, при температурах от 50 до 250 °С. Образец загружали в реактор. Ис-

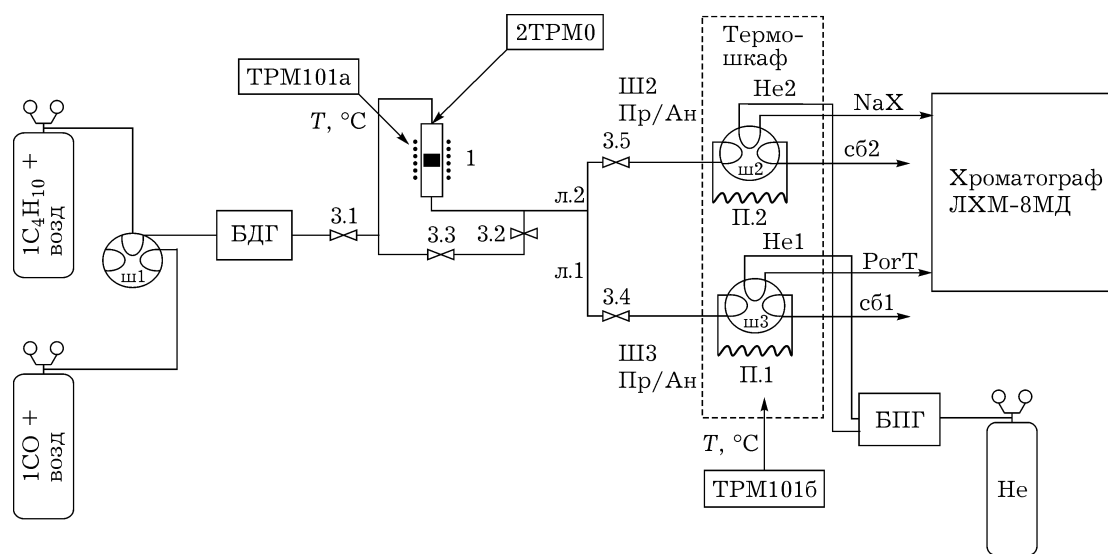


Рис. 1. Принципиальная схема установки по определению активности катализаторов в реакции окисления углеводородов и СО: 1 – реактор; Ш1–Ш3 – шестиходовой кран; 3.1–3.5 – запорный кран; л.1–л.2 – газовые линии; П.1–П.2 – пробоотборная петля; сб.1–сб.2 – сбросы; NaX, Por.T – хроматографические колонки; БДГ – блок дозирования газов; БПГ – блок подготовки газов; ТРМ101 а, б – блок, задающий температуру; 2ТРМ0 – измеритель температуры двухканальный.

ходную реакционную смесь, содержащую 1 об. % СО в воздухе, подавали в реактор при объемной скорости 1000, 4000 и 10 000 ч⁻¹. Каталитическую активность оценивали по температуре 50 %-й степени конверсии СО. Анализ реакционной смеси до и после реактора проводили с помощью газового хроматографа ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Газ-носитель – Не. Колонки рабочие: NaX и Рогорак Т. Детектор: катарометр, $I_{\text{дет}} = 150$ мА, температура детектора и испарителя 150 °С, температура колонки 28 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применение катализатора

Проведено экспериментальное исследование влияния химической природы активного компонента катализаторов на каталитическую активность в реакции окисления СО. Установлено, что химическая природа активного компонента влияет на каталитическую активность образцов. Температурные зависимости конверсии СО от химического состава катализаторов представлены на рис. 2. Показано, что катализаторы на основе благородных металлов Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ (кривая 4) и бихромата меди 20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃ (кривая 3) проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления СО, температура 50 %-й конверсии СО ($T_{50\% \text{ СО}}$) для них составляет 140 °С. Совместное введение бихроматов

магния и меди приводит к снижению каталитической активности образцов, $T_{50\% \text{ СО}}$ для 20 % Cu_xMg_{1-x}Cr₂O₄/Al₂O₃ (кривая 2) составляет 180 °С. Образец на основе оксидов марганца и лантана оказался менее активным Mn–La/AlSi (кривая 1) $T_{50\% \text{ СО}}$ составляет 200 °С.

Сравнительно низкая активность Mn–La/AlSi-катализатора связана с недостаточно высоким показателем пористой структуры керамического носителя. Объем пор этого катализатора в 1.5–2 раза меньше по сравнению с катализаторами на алюмооксидных носителях, а значение $A_{\text{БЭТ}}$ ниже в 5–7 раз.

Также исследовано влияние условий проведения реакции окисления СО на поведение перспективных катализаторов. Катализаторы, показавшие высокую каталитическую активность (Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ и 20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃), исследованы при повышенных скоростях газовых потоков. Температурные зависимости конверсии СО при объемной скорости 4000 ч⁻¹ представлены на рис. 3. Повышение объемной скорости с 1000 до 4000 ч⁻¹ приводит к сдвигу температуры 50 %-й конверсии СО в высокотемпературную область и составляет 180 °С для данных образцов. Различия в каталитической активности образцов наблюдаются в температурах достижения 100 % конверсии СО, для Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ (см. рис. 3, кривая 1) составляет 190 °С, для 20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃ (кривая 2) – 230 °С.

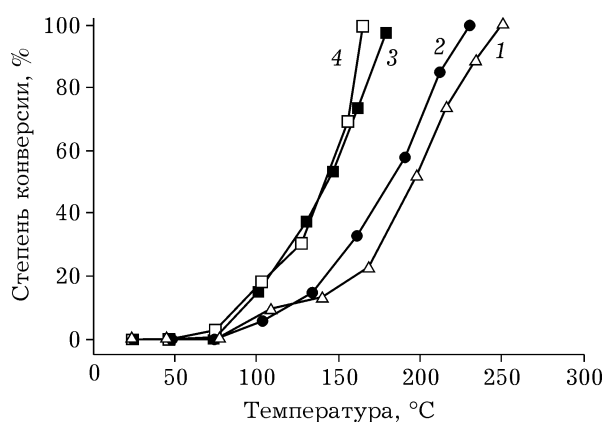


Рис. 2. Температурные зависимости степени конверсии СО от химического состава катализаторов при объемной скорости 1000 ч⁻¹: 1 – Mn–La/AlSi; 2 – 20 % Cu_xMg_{1-x}Cr₂O₄/Al₂O₃; 3 – 20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃; 4 – Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃.

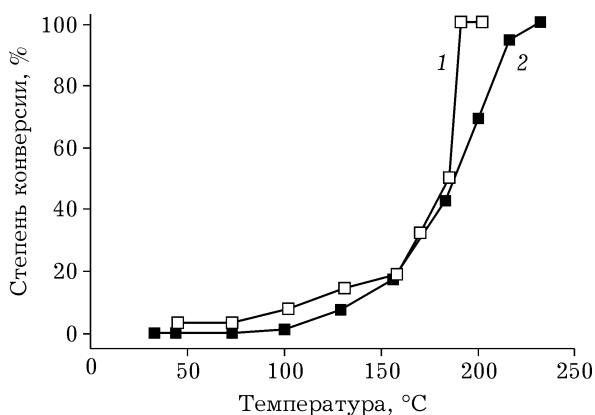


Рис. 3. Температурные зависимости степени конверсии СО при объемной скорости 4000 ч⁻¹ на катализаторах: 1 – Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃; 2 – 20 % CuCr₂O₄/Al₂O₃.

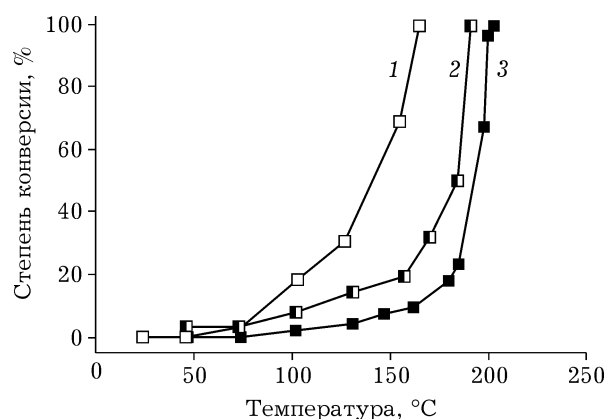


Рис. 4. Температурные зависимости степени конверсии СО на катализаторе Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ при объемной скорости, ч⁻¹: 1000 (1), 4000 (2), 10 000 (3).

Температура достижения 100 % конверсии СО имеет важное значение для использования катализаторов в промышленных установках для обезвреживания газовых выбросов предприятий. Работа катализатора при пониженных температурах позволяет сэкономить тепловые ресурсы, направленные на обогрев каталитического реактора.

Дополнительно лабораторный образец катализатора на основе благородных металлов исследован при объемной скорости 10 000 ч⁻¹. Температурные зависимости конверсии СО на катализаторе Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃ при различных объемных скоростях представлены на рис. 4. Повышение объемной скорости с 4000 до 10 000 ч⁻¹ приводит к незначительному сдвигу температуры 50 %-й конверсии СО (190 °С) и 100 % конверсии СО (210 °С).

По результатам исследований сделан вывод, что для применения в установке оптимален Pt–Pd/5 % CeO₂–Al₂O₃. Он проявляет высокую активность в реакции окисления СО, которая сохраняется в условиях эксплуатации при различных объемных скоростях, при этом 100 %-я конверсия СО достигается при невысоких температурах 190–210 °С.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ И КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Технологическая схема установки очистки газообразных продуктов сгорания представлена на рис. 5.

На каталитическую установку поступают газообразные продукты сгорания пороха, инициирующих ВВ и пиротехнических составов после термической обработки некондиционной продукции в смеси с воздухом из вытяжной системы с температурой от –30 до 50 °С (в зависимости от времени года).

Перед поступлением в каталитический реактор газ проходит очистку от твердых частиц на фильтре ФВП 70-40 и очистку от паров ртути, возгонов свинца и других токсичных примесей, которые могут привести к снижению активности катализатора, на угольном фильтре. В качестве угольного фильтра могут быть использованы фильтр ФВКОМ-W-CARB или насыпной фильтр с сорбентом SAAFCarb MM, предназначенным для очистки газов от паров ртути. Помимо Hg и Pb, угольные фильтры задерживают оксиды азо-

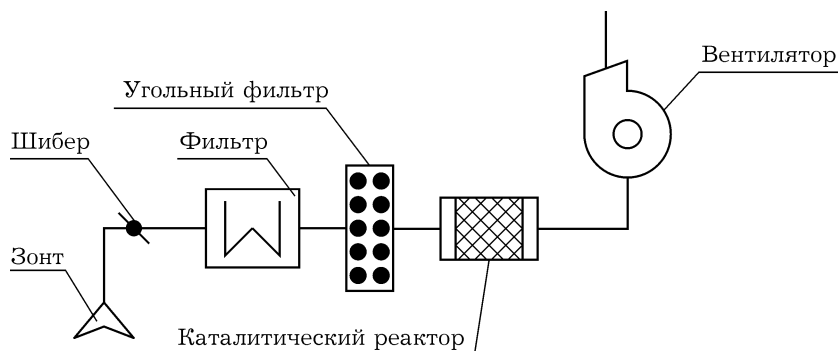


Рис. 5. Технологическая схема очистки продуктов сгорания после термической обработки взрывчатых веществ.

ТАБЛИЦА 2

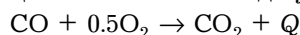
Основные технические параметры реактора

Параметр	Значение
Концентрация СО в газе на входе в реактор, мг/м ³	200
Расход газа в реакторе м ³ /ч	2000
Рабочая температура в реакторе, °С	200
Сечение реактора, мм	700 × 700
Высота реактора в сборе, мм	3000
Загрузка Pt-Pd катализатора, м ³	0.2
Концентрация СО на выходе из установки, мг/м ³ , не более	3

та, серы, сероводород и органические вещества, в том числе содержащие хлор, серу и фосфор, однако угольные фильтры плохо адсорбируют оксид углерода СО, и для удаления данного компонента необходимо использовать катализатор окисления.

После очистки газов от твердых частиц и основных загрязнителей газ, содержащий СО, направляется в секцию нагрева каталитического реактора, где он нагревается до необхо-

димой температуры (200 °С) ТЭНами в секции нагрева, затем газовый поток поступает на катализатор. В результате реакции окисления на выходе из катализатора концентрация СО снижается до уровня ПДК.



Реактор (рис. 6) представляет собой цилиндрическую или прямоугольную емкость с решеткой, на которую загружают Pt-Pd-катализатор окисления СО. Нижняя секция реактора перед катализатором служит для подогрева газа до необходимой температуры ТЭНами.

Основные технические параметры каталитического реактора приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ экологических проблем термической переработки боеприпасов. Изучена возможность очистки вентиляционных выбросов печи термической переработки с использованием сорбента и катализатора дожигания. Исследована активность ряда катализаторов. На основе проведенных исследований выбран наиболее активный катализатор Pt-Pd/5 % CeO₂-Al₂O₃. Предложена технология и разработана установка для обезвреживания вентиляционных выбросов термической переработки некондиционных боеприпасов (патронов, гильз, капсулей стрелкового оружия) в электропечи с внутренним шнеком. Технология предусматривает очистку газов от паров ртути, свинца, оксидов азота и других неорганических примесей на сорбенте и каталитическое окисление СО на твердом катализаторе. В настоящее время на предприятии

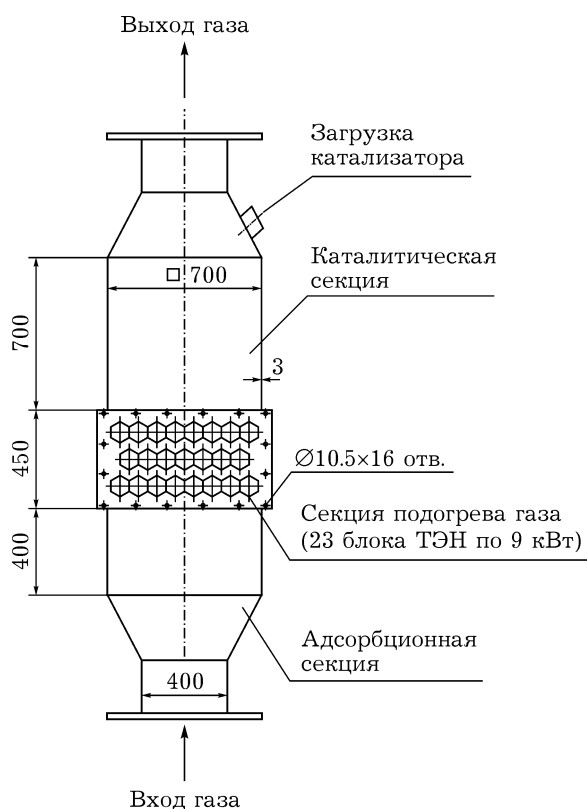


Рис. 6. Каталитический реактор.

смонтирована установка, произведена загрузка катализатора и начаты испытания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Колеров А. С., Ватутин Н. М. // Актуальные проблемы утилизации ракет и боеприпасов. Безопасность. Ресурсосбережение. Экология. X Юбилейная междунар. науч.-практ. конф., 24–26 августа 2015 г., Республика Бурятия, г. Улан-Удэ. С. 201–214.
- Державец А. С., Салько А. Е., Адулов В. К., Марковец Л. Б. // Взрыв. дело. 2014. № 69. С. 235–239.
- Хусаинова Р. З., Чуйков Ю. С. // Астрахан. вестн. экол. образов. 2013. Т. 24, № 2. С. 156–169.
- Пат. 2083590 РФ, 1997.
- Пат. 2106368 РФ, 1998.
- Пат. 2092493 РФ, 1997.
- Пат. 81855 UA, 2008.
- Пат. 2000266331 JP, 2000.
- Пат. 2413174 РФ, 2011.
- Пат. 104033910 CN, 2014.
- Заявка PCT (WO) 2016105117, 2016.
- Каляженков А. Н. Взрывчатые вещества и пороха: учеб. пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014. 140 с.
- Бубнов П. Ф. Иницирующие взрывчатые вещества. ОИХФ АН СССР, 1979. 323 с.
- Боресков Г. К., Левицкий Э. А., Исмагилов З. Р. // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1984. Т. 29, № 3. С. 379–385.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // Catal. Rev. Sci. Eng. 1990. Vol. 32, No. 1–2. P. 51–103.
- Parmon V. N., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. // Perspectives in Catalysis. Blackwell, 1992. P. 337–357.
- Ismagilov Z. R., Шкрабина Р. А., Баранник Г. Б., Добрынкин Н. М., Сазонов В. А., Керженцев М. А., Кириченко О. А., Александров В. Ю. // Рос. хим. журн. 1993. Т. 3, Вып. 4. С. 48–55.
- Ismagilov Z. R., Shkrabina R. A., Barannik G. B., Kerzhentsev M. A. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 55, No 2. P. 489–499.
- Prokudina N. A., Sazonov V. A., Ismagilov Z. R., Boldyreva N. N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. Vol. 60, No. 2. P. 251–258.
- Ismagilov Z. R., Шкрабина Р. А., Арендарский Д. А., Шикина Н. В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 653–656.
- Ismagilov Z. R., Шкрабина Р. А., Керженцев М. А., Ушаков В. А., Шикина Н. В., Арендарский Д. А., Овсянникова И. А., Рудина Н. А., Островский Ю. В., Заборцев Г. М. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39, № 5. С. 665–669.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Sazonov V. A., Tsikoza L. T., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Ushakov V. A., Mishanin S. V., Kozhukhar N. G., Russo G., Deutschmann O. // Korean J. Chem. Eng. 2003. Vol. 20. P. 461–467.
- Ismagilov Z. R., Шикина Н. В., Яшник С. А., Загоруйко А. Н., Хайрулин С. Р., Керженцев М. А., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Брайнин Б. И., Захаров В. М., Фаворский О. Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49, № 6. С. 922–935.
- Yashnik S. A., Shikina N. V., Ismagilov Z. R., Zagoruiko A. N., Kerzhentsev M. A., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favorski O. N., Gumerov A. M. // Catal. Today. 2009. Vol. 147S. P. S237–S243.
- Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Yashnik S. A., Zagoruiko A. N., Kerzhentsev M. A., Ushakov V. A., Sazonov V. A., Parmon V. N., Zakharov V. M., Braynin B. I., Favorski O. N. // Catal. Today. 2010. Vol. 155. P. 33–44.
- Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Яшник С. А., Шикина Н. В. // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 11–12. С. 32–34.
- Гаврилова А. А., Шикина Н. В., Ушаков В. А., Ищенко А. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 3. С. 15–24.
- Yashnik S. A., Ushakov V. V., Leonov N. I., Ismagilov Z. R. // Euras. Chem.-Techn. J. 2015. Vol. 17, No. 2. P. 145–158.
- Yashnik S. A., Denisov S. P., Danchenko N. M., Ismagilov Z. R. // Appl. Catal. B: Environ. 2016. Vol. 185. P. 322–336.
- Гаврилова А. А., Яшник С. А., Шикина Н. В., Теряева Т. Н., Исмагилов З. Р. // Вестн. КузГТУ. 2016. № 1(113). С. 164–172.
- Яшник С. А., Суровцова Т. А., Ищенко А. В., Каичев В. В., Исмагилов З. Р. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 535–547.
- Яшник С. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 4. P. 529–543.
- Yashnik S. A., Ishchenko A. V., Dovlitova L. S., Ismagilov Z. R. // Topics in Catal. 2017. Vol. 60, No. 1–2. P. 52–72.
- Яшник С. А., Гаврилова А. А., Суровцова Т. А., Шикина Н. В. // Вестн. Том. гос. ун-та. Сер. Химия. 2017. № 10. С. 45–57.
- Яшник С. А., Винокуров З. С., Сальников А. В., Ищенко А. В., Каичев В. В., Исмагилов З. Р. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59, № 1. С. 92–104.
- Шикина Н. В., Яшник С. А., Гаврилова А. А., Довлитова Л. С., Хайрулин С. Р., Козлова Г. С., Исмагилов З. Р. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59, № 4. С. 517–528.
- Ismagilov Z. R., Журавлева Н. В., Керженцев М. А., Яшник С. А., Матус Е. В., Подъячева О. Ю., Хайрулин С. Р., Шикина Н. В., Исмагилов И. З., Козлов А. П., Смирнов В. Г. // Химия уст. разв. 2018. Т. 26, № 3. С. 241–260.