

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91>МОДИФИКАЦИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПО
БЕНЗ(А)ПИРЕНУ

Научная статья

Кузнецова Н.С.^{1,*}, Риккер Ю.О.², Кобылкин М.В.³, Дарбинян З.Г.⁴¹ ORCID : 0000-0003-0615-8928;² ORCID : 0000-0003-2376-6239;³ ORCID : 0000-0002-8020-9394;⁴ ORCID : 0009-0006-5316-2013;^{1, 2, 3, 4} Забайкальский государственный университет, Чита, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (kns2702[at]yandex.ru)

Аннотация

Были получены активированные термическим и химическим путем образцы цеолитов Шивыртуйского месторождения, изучено их строение и сорбционная емкость. Модификация цеолитов увеличивает поглотительную активность по бенз(а)пирену. Лучшие результаты по экстракции бенз(а)пирена при пробоподготовке цеолитов показало действие серной кислоты, обработка которой привела к снижению концентрации данного углеводорода в 7,5 раза по сравнению с исходным содержанием, при этом адсорбция из дымовых газов превысила начальное значение в 60,1 раза. Данную методику пробоподготовки можно использовать для природных цеолитсодержащих минералов с целью их предварительной активации и улучшения сорбции бенз(а)пирена при использовании в качестве сорбентов в воздухозаборных установках дымовых газов котельных агрегатов и последующего количественного анализа.

Ключевые слова: цеолит, модификация, сорбция, бенз(а)пирен, дымовые газы.

MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE TO IMPROVE SORPTION PROPERTIES FOR BENZ(A)PYRENE

Research article

Kuznetsova N.S.^{1,*}, Rikker Y.O.², Kobylkin M.V.³, Darbinyan Z.G.⁴¹ ORCID : 0000-0003-0615-8928;² ORCID : 0000-0003-2376-6239;³ ORCID : 0000-0002-8020-9394;⁴ ORCID : 0009-0006-5316-2013;^{1, 2, 3, 4} Transbaikal State University, Chita, Russian Federation

* Corresponding author (kns2702[at]yandex.ru)

Abstract

Thermally and chemically activated samples of zeolites from Shivyrtui deposit were obtained, their structure and sorption capacity were studied. Modification of zeolites increases the absorption activity for benz(a)pyrene. The best results on benz(a)pyrene extraction at sample preparation of zeolites were shown by the action of sulphuric acid, treatment of which led to decrease in concentration of this hydrocarbon in 7.5 times in comparison with the initial content, at the same time adsorption from flue gases exceeded the initial value in 60.1 times. This method of sample preparation can be used for natural zeolite-containing minerals with the purpose of their preliminary activation and improvement of benz(a)pyrene sorption when used as sorbents in air intake units of flue gases of boiler units and subsequent quantitative analysis.

Keywords: zeolite, modification, sorption, benz(a)pyrene, flue gases.**Введение**

В 2021 году в ходе послания Федеральному Собранию Президент России предложил распространить систему квотирования вредных выбросов на все города страны, где есть проблемы с качеством воздуха. В рамках эксперимента этот механизм внедрен в 12 самых неблагополучных с точки зрения качества воздуха городах, в которых поручено снизить объем выбросов не менее чем на 20% к 2026 году. Первый этап эксперимента до 2024 года признан успешным, и в настоящее время перечень городов, попадающих в систему квотирования, расширяется. В этот перечень входит и г. Чита.

В течение последних 10 лет по данным Росстата Чита является лидером по концентрации бенз(а)пирена (БП, C₂₀H₁₂) в атмосферном воздухе с пиковыми значениями превышающими 50 ПДК. Этот полициклический ароматический углеводород (ПАУ) образуется при сжигании традиционных видов органического топлива, имеет доказанный канцерогенный эффект и относится к токсикантам 1 класса опасности [1], [2].

Общественное мнение возлагает ответственность за сложившуюся неблагоприятную обстановку на предприятия энергетики, 90% которых в Забайкальском крае используют угольное топливо, однако исследований по уровню выбросов бенз(а)пирена котельными не проводилось.

Для решения данной экологической проблемы необходимо установить основные источники загрязнения, оценить их вклад и далее внедрять меры по улучшению ситуации. Однако мониторинг выбросов бенз(а)пирена от промышленных объектов осложняется особенностями методики отбора проб. Поскольку для данного вещества не

существует портативных газоаналитических приборов, основным методом отбора проб остается аспирационный метод с осаждением частиц бенз(а)пирена на фильтр. В качестве фильтров рекомендуется использовать материалы типа АФА-ВП (ХП), недостатком которых является низкая термическая стойкость (до 60 °С) приводящая к нарушению целостности в условиях высоких температур промышленных выбросов, в связи с чем, ведутся изыскания альтернативных способов. В этом аспекте привлекают внимание природные цеолиты – алюмосиликатные минералы с уникальным строением и свойствами [3], [4] 72 % российских суммарных запасов и прогнозных ресурсов которых (около 22 млрд т.) сосредоточены в Забайкальском крае [5], но в настоящее время их добыча и переработка законсервирована.

Цеолиты с повышенной избирательной емкостью по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам представляют большой практический интерес при внедрении сорбционных технологий для определения содержания бенз(а)пирена в воздухе и уходящих газах угольных котельных установок. Еще одним несомненным преимуществом неорганических адсорбентов является более высокая (до 700 °С), чем у органических аналогов, термостойкость [3], что важно при отборе проб горячих дымовых газов.

Цель работы – получение сорбентов с улучшенными свойствами на основе природных цеолитов для поглощения бенз(а)пирена.

Методы и принципы исследования

Пробоподготовка включала измельчение (длительностью 2 минуты), промывание, высушивание образцов цеолитов Шивыртуйского месторождения Забайкальского края (ШЦ) в сушильном шкафу, проведение ситового анализа и отбор фракции $r = 0,5-1,0$ мм. Модификацию цеолитов проводили разными способами:

- 1) нативный цеолит (Ц), на который не оказывали воздействие;
- 2) цеолит, промытый дистиллированной водой, прокаленный в лабораторной муфельной печи при 400 °С в течение 2 часов (Цв);
- 3) цеолит, находившийся 24 часа в растворе серной кислоты $C_m = 2$ моль/л (Цк);
- 4) цеолит, подвергнутый действию толуола (C_7H_8) в течение 24 часов (Цт).

После химического воздействия пробы отмывали до нейтральной реакции, высушивали.

Выбор модификаторов был основан на литературных данных, согласно которым кислотная активация цеолита повышает удельную поверхность, пористость и размер пор [3], [5], [6]. Кроме того, так как бенз(а)пирен растворяется в серной кислоте и толуоле, то данные вещества, вероятно, обеспечат наибольшую эффективность его удаления из образцов, что позволит снизить погрешность в определении истинной концентрации данного ПАУ в воздухе и дымовых газах. Известно, что образцы ШЦ (руда, товарный продукт, респираторная пыль) содержат значительные количества БП (до 4,5 мкг/кг) [7]. Также в эксперименте было показано, что шивыртуин обладает канцерогенной активностью и генотоксичностью, что, вероятно обусловлено адсорбированным в нем бенз(а)пиреном [7]. В связи вышеперечисленным подбор подходящего растворителя и удаление данного ПАУ из образцов цеолитов является необходимым этапом пробоподготовки.

Определение концентрации бенз(а)пирена проводили на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония, с флуориметрическим детектором RF-10AXL, колонка «Luna 5u C18(2)», элюент – ацетонитрил/вода (4:1), экстрагент – гексан, компьютерная хроматографическая программа «Мультихром» версии 3.0 Россия) согласно МУК 4.1.1273-03 [8].

Пробоотбор воздуха и уходящих газов модельной установки котла, работающего на буром угле, проводился по технологии, разработанной ранее [9] и адаптированной к условиям высоких температур. Система включает отбор воздуха или горячих дымовых газов из газохода (продолжительность – 15 минут, расход 10-20 л/мин.), прокачивание через фильтр с сорбентом, фильтр-конденсатоотводчик и аспиратор ПУ 4Э содержащий расходомер и компрессор (рис. 1).

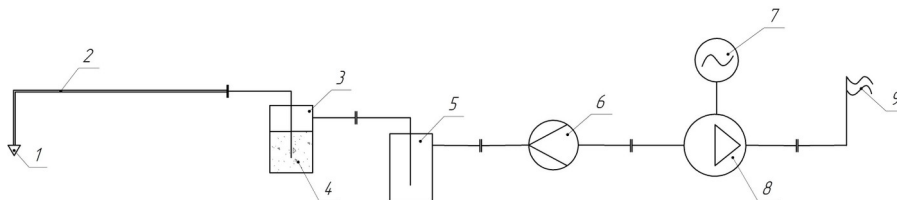


Рисунок 1 - Схема прибор для отбора проб:

- 1 – сменный наконечник; 2 – газозаборная трубка; 3 – фильтр; 4 – сорбент; 5 – фильтр-конденсатоотводчик; 6 – расходомер; 7 – электропривод; 8 – компрессор; 9 – вывод газов в атмосферу

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91.1>

При исследовании «проскока» бенз(а)пирена через цеолитовые фильтры фильтр-конденсатоотводчик из системы заменялся аллонжем с АФА фильтром.

Обработку результатов проводили с использованием программ Microsoft Excel 2021.

Основные результаты и обсуждение

Бенз(а)пирен обнаружен во всех образцах до и после исследования, однако динамика его концентрации существенно отличалась в зависимости от способа пробоподготовки. На рисунке 2 представлены типичные хроматограммы проанализированных образцов.

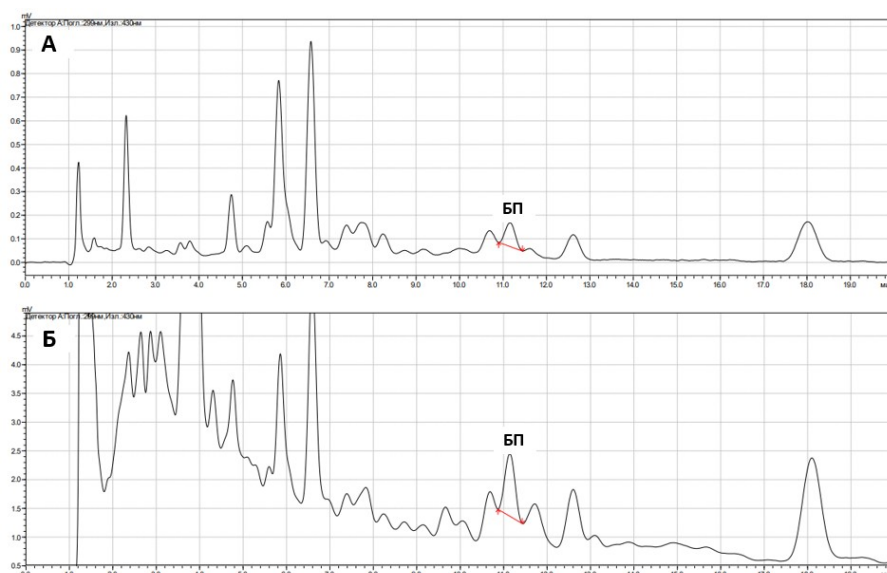


Рисунок 2 - Хроматограммы образцов нативного цеолита (а) и обработанного серной кислотой (б)
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91.2>

На рисунке 3 приведены результаты определения концентрации БП в пробах цеолитов до и после сорбции дымовых газов при отборе из модельной котельной топки.

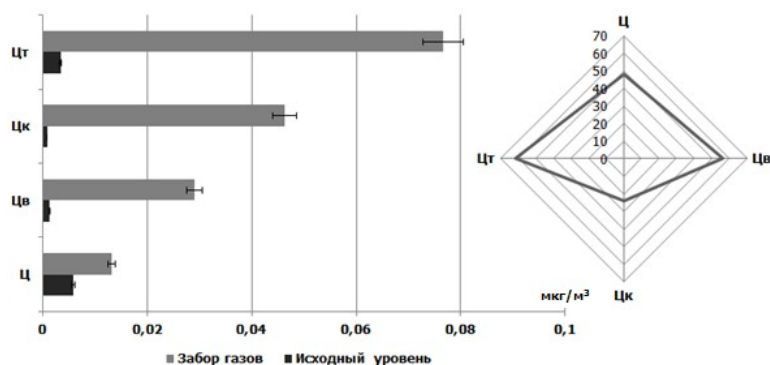


Рисунок 3 - Концентрация бенз(а)пирена в образцах цеолитов до и после пробоотбора дымовых газов (линейчатая диаграмма) и на АФА-фильтрах (лестничная диаграмма)
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91.3>

Все исходные образцы содержали БП, химическая и термическая обработка не позволяет полностью его экстрагировать. Как видно на рисунке 3 лучшие результаты по экстракции бенз(а)пирена при пробоподготовке цеолитов показало действие серной кислоты, которая позволила снизить содержание ПАУ в 7,5 раза, промывка водой и термическое воздействие способствовало уменьшению концентрации БП в 4,7 раза, толуола – в 1,7 раза по сравнению с исходным уровнем.

В процессе пробоотбора дымовых газов с использованием в качестве сорбентов исследуемых образцов цеолитов максимальное поглощение БП обеспечил образец, обработанный толуолом, однако при сравнительном анализе уровня бенз(а)пирена с учетом его исходной величины в пробе, наилучший результат показал образец Цк, – адсорбция ПАУ превышала исходное значение в 60,1 раза, у сорбентов, подготовленных термически и с помощью толуола в 23,4 и 22,6 раза соответственно, тогда как нативный цеолит демонстрировал рост показателя в 2,3 раза относительно начальных значений. Таким образом, термическая и химическая активация минерала способствует улучшению сорбционной емкости по БП.

При дальнейшем анализе «проскока» бенз(а)пирена через цеолитовые фильтры, проведено определение его концентрации на АФА-фильтрах, которые были установлены после колбы с сорбентом при газозаборе (рисунок 1, обозначение 5). Поскольку исследование «проскока» сопряжено с физическим моделированием процессов горения твердого топлива, которые отличаются сложной стабилизацией, то для получения объективных сведений о точности проводимых испытаний необходимо было увеличить объем испытаний. Принято 4 повторения для каждого типа цеолитового фильтра.

Оценка точности произведена по ГОСТ Р 8.736-2011 с допущением о том, что полученная выборка являются группой результатов измерений величин и ее распределение соответствует нормальному. Результаты оценки сведены в таблицу 1 в обозначениях, соответствующих ГОСТу, где: $x_1 \dots x_4$ – результаты исследования концентрации бенз(а)пирена в каждом повторении, \bar{x} – среднее значение результатов исследований, S – среднее квадратическое отклонение, $S_{\bar{x}}$ – среднее квадратическое отклонение среднего арифметического, ε – доверительный интервал.

Таблица 1 - Статистические параметры разных вариантов пробоподготовки образцов

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91.4>

Статистический параметр, мкг/м ³	Вариант пробоподготовки			
	Ц	Цв	Цк	Цт
x_1	54,05	56,71	24,04	58,64
x_2	41,38	46,90	25,44	73,47
x_3	51,09	66,53	26,07	59,83
x_4	45,00	54,78	19,29	55,38
\bar{x}	47,88	56,23	23,71	61,83
S	5,74	8,07	3,07	7,98
$S_{\bar{x}}$	2,87	4,04	1,53	3,99
ε	9,14	12,84	4,88	12,70

Доверительный интервал оценен при рекомендованной доверительной вероятности $P=0,95$. Средняя относительная погрешность в испытаниях составила 20%.

Статистическая значимость полученных данных относительно нативного цеолита оценена с помощью t-критерия Стьюдента. Для этого оценена дисперсия между группами данных Ц-Цв, Ц-Цк, Ц-Цт и определен контрольный t-критерий, который составил для группы Ц-Цв 1,685, для группы Ц-Цк 7,427, для Ц-Цт 2,836. При 6 степенях свободы объединенной выборки контрольный t-критерий для уровня значимости 0,95 должен превышать 2,447 для выявления отличий в эффективности модификации. Таким образом, можно заключить, что в проведенном исследовании модификация Цв статистически слабо отличима от нативного цеолита, модификация Цт имеет обычный уровень значимости близкий к предельному. Наилучший результат показывает модификация Цк.

Результаты средних значений, представленные на рисунке 3 (лепестковая диаграмма), также демонстрируют приоритет кислотной модификации – «проскок» БП минимальный, ниже, чем у нативного образца на 50,5%. У проб, подготовленных термически и с помощью толуола, наблюдалось превышение значений по сравнению с природным цеолитом, что, возможно, связано с особенностями нестационарного горения угля, сложностью протекающих физико-химических реакций и их кинетикой [10], [11].

Полученные данные подтверждают известные исследования, – показано, что максимальная степень извлечения бенз(а)пирена наблюдается в кислой среде [10]. Жигачева И.В. и соавт. [12] установили снижение концентрации БП в искусственной газовой смеси, имитирующей воздух промышленной зоны при пропускании ее через клиноптилолит, импрегнированный производным тиокарбамида в 3,7 раза.

Данные, представленные в таблице 2, подтверждают преимущество кислотной модификации Шивыртуйских цеолитов – сорбционная емкость и степень извлечения БП при такой обработке превосходит другие способы.

Таблица 2 - Сорбционная емкость (А) и степень извлечения (α) бенз(а)пирена модифицированными образцами цеолитовDOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.144.91.5>

Образец	А, мкг/г	α , %
Цв	$4,56 \cdot 10^{-8}$	78,62
Цк	$5,03 \cdot 10^{-8}$	86,72
Цт	$2,41 \cdot 10^{-8}$	41,38

На следующем этапе исследований сорбции бенз(а)пирена цеолитами из дымовых газов планируется детальное изучение химического аспекта – построение изотерм сорбции и их описание, с помощью кинетических моделей с использованием уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядка анализ механизма сорбционного взаимодействия, установление лимитирующей стадии адсорбции для установления оптимальных условий осуществления процессов пробоотбора газов и пробоподготовки образцов.

Кроме того, в работах Пылева Л.Н. и соавт. [7] описано канцерогенное воздействие ШЦ на живые организмы (опухоли плевры, гемобластозы), что авторы связали с адсорбированным в туфе БП. Данный факт ставит вопрос об обязательной оценке содержания ПАУ в цеолитах и при необходимости очистки перед их практическим применением, особенно в области медицины, фармакологии и экологии.

Заключение

Таким образом, шивиртуйские цеолиты являются хорошими сорбентами бенз(а)пирена, их предварительная термическая и химическая модификация значительно улучшают сорбционную активность. Наилучший эффект достигается при обработке серной кислотой, что позволяет предложить данный способ для внедрения при пробоподготовке цеолитов и дальнейшего их применения в качестве сорбентов в пробоотборных установках воздуха и горячих дымовых газов котельных агрегатов в аналитической химии бенз(а)пирена, мониторинга загрязненности атмосферы.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Иваницкий М.С. Физико-химические процессы механизмов образования бенз(а)пирена при сжигании углеводородного топлива / М.С. Иваницкий, С.А. Грига, Г.Н. Злотин // Вестник Волгоградского архитектурно-строительного университета. — 2012. — № 27 (46). — С. 28–33.
2. Borrás E. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry / E. Borrás, L. A. Tortajada-Genaro // *Analytica Chimica Acta*. — 2007. — Vol. 583. — P. 266–276.
3. Зонхоева Э.Л. Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение / Э.Л. Зонхоева; отв. ред. А.М. Плюсин. — Улан-Удэ: Издание БНЦ СО РАН, 2018. — 192 с.
4. Батухтин А.Г. Применение цеолитосодержащих пород Восточного Забайкалья для снижения антропогенного воздействия ТЭС на окружающую среду / А.Г. Батухтин, М.С. Басс, Ю.В. Дорфман [и др.] — Чита: ЧитГУ, 2011. — 160 с.
5. Размахнин К.К. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения / К.К. Размахнин, А.Н. Хатькова // ГИАБ. — 2011. — № 4. — С. 246-252.
6. Christidis G.E. Chemical and thermal modification of natural HEUtype zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan // *Appl. Clay Sci.* — 2003. — Vol. 24. — P. 79-91.
7. Пылев Л.Н. О канцерогенной активности цеолитсодержащих туфов Шивиртуйского и Чугуевского месторождений / Л.Н. Пылев, И.Е. Валамина // *Медико-биологические исследования в сельском хозяйстве*. — 1992. — № 64. — С. 47-49.
8. Измерение массовой концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе и в воздухе рабочей зоны методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с флуориметрическим детектированием: МУК 4.1.1273-03. — Введ. 01.09.2003. — Москва: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. — 24 с.
9. Риккер Ю.О. Использование цеолита в качестве фильтра в установке для определения концентрации бенз(а)пирена / Ю.О. Риккер [и др.] // *Вестник ГГНТУ. Технические науки: научно-технический журнал*. — 2023. — Т. XIX. — № 4 (34). — С. 58-66.
10. Грига А.Д. Определение содержания бенз(а)пирена в дымовых газах котельных установок малой мощности / А.Д. Грига, М.С. Иваницкий // *Альтернативная энергетика и экология*. — 2013. — № 14 (136). — С. 67-70.
11. Askarova A. 3D-Modeling of Heat and Mass Transfer during Combustion of Solid Fuel in BKZ-420-140-7C Combustion Chamber of Kazakhstan / A. Askarova [et al.] // *Journal of Applied Fluid Mechanics*. — 2016. — Vol. 9. — № 2. — P. 699-709.
12. Жигачева И.В. Новый кремнийорганический адсорбент для очистки газовоздушных смесей / И.В. Жигачева, Л.С. Евсеенко, Е.Б. Бурлакова // *Катализ в промышленности*. — 2011. — № 2. — С. 41-46.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Ivanickij M.S. Fiziko-himicheskie processy mehanizmov obrazovanija benz(a)pirena pri szhiganii uglevodorodnogo topliva [Physico-chemical processes of the formation mechanisms of benzo(a)pyrene during the combustion of hydrocarbon fuels] / M.S. Ivanickij, S.A. Griga, G.N. Zlotin // *Vestnik Volgogradskogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Volgograd University of Architecture and Civil Engineering]. — 2012. — № 27 (46). — P. 28–33. [in Russian]
2. Borrás E. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography-mass spectrometry / E. Borrás, L. A. Tortajada-Genaro // *Analytica Chimica Acta*. — 2007. — Vol. 583. — P. 266–276.
3. Zonhoeva Je.L. Prirodnye ceolity Zabajkal'ja: svojtva i primenenie [Natural zeolites of Transbaikalia: properties and application] / Je.L. Zonhoeva; ed. by A.M. Pljusnin. — Ulan-Ude: Publication of the BSC SB RAS, 2018. — 192 p. [in Russian]
4. Batuhtin A.G. Primenenie ceolitsoderzhashhih porod Vostochnogo Zabajkal'ja dlja snizhenija antropogennogo vozdejstvija TJeS na okruzhajushuju sredu [Application of zeolite-containing rocks of Eastern Transbaikalia to reduce the anthropogenic impact of thermal power plants on the environment] / A.G. Batuhtin, M.S. Bass, Ju.V. Dorfman [et al.] — Chita: ChitSU, 2011. — 160 p. [in Russian]

5. Razmahnin K.K. Modifikacija svojstv ceolitov s cel'ju rasshirenija oblastej ih primenenija [Modification of the properties of zeolites in order to expand their areas of application] / K.K. Razmahnin, A.N. Hat'kova // GIAB. — 2011. — № 4. — P. 246-252. [in Russian]
6. Christidis G.E. Chemical and thermal modification of natural HEUtype zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G.E. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyanyan // Appl. Clay Sci. — 2003. — Vol. 24. — P. 79-91.
7. Pylev L.N. O kancerogennoj aktivnosti ceolitsoderzhashhij tufov Shivirtujskogo i Chuguevskogo mestorozhdenij [On the carcinogenic activity of zeolite-containing tuffs of the Shivirtui and Chuguev deposits] / L.N. Pylev, I.E. Valamina // Mediko-biologicheskie issledovanija v sel'skom hozjajstve [Medico-biol. research in rural areas household]. — 1992. — № 64. — P. 47-49. [in Russian]
8. Izmerenie massovoj koncentracii benz(a)pirena v atmosfernom vozduhe i v vozduhe rabochej zony metodom vysokojeffektivnoj zhidkostnoj hromatografii s fluorometricheskimi detektirovanijem [Measurement of mass concentration of benzo(a)pyrene in atmospheric air and in the air of the working area using high-performance liquid chromatography with fluorometric detection]: MUK 4.1.1273-03. — Intr. 01.09.2003. — Moscow: Federal Center for State Sanitary and Epidemiological Surveillance of the Ministry of Health of Russia, 2003. — 24 p. [in Russian]
9. Rikker Yu.O. Ispol'zovanie ceolita v kachestve fil'tra v ustanovke dlja opredelenija koncentracii benz(a)pirena [The use of zeolite as a filter in an installation for determining the concentration of benzo(a)pyrene] / Yu.O. Rikker [et al.] // Vestnik GGNTU. Tehnicheskie nauki [Bulletin of GGNTU. Technical sciences]. — 2023. — Vol. XIX. — № 4 (34). — P. 58-66. [in Russian]
10. Griga A.D. Opredelenie sodержaniya benz(a)pirena v dymovyh gazah kotel'nyh ustanovok maloj moshhnosti [Determination of benzo(a)pyrene content in flue gases of low-power boiler plants] / A.D. Griga, M.S. Ivanickij // Al'ternativnaja jenergetika i jekologija [Alternative energy and ecology]. — 2013. — № 14 (136). — P. 67-70. [in Russian]
11. Askarova A. 3D-Modeling of Heat and Mass Transfer during Combustion of Solid Fuel in BKZ-420-140-7C Combustion Chamber of Kazakhstan / A. Askarova [et al.] // Journal of Applied Fluid Mechanics. — 2016. — Vol. 9. — № 2. — P. 699-709.
12. Zhigacheva I.V. Novyj kremnijorganicheskiy adsorbent dlja ochistki gazovozdushnyh smesej [New organosilicon adsorbent for cleaning gas-air mixtures] / I.V. Zhigacheva, L.S. Evseenko, E.B. Burlakova // Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry]. — 2011. — № 2. — P. 41-46. [in Russian]