

Комплексная переработка отходов катализаторов в композиционные материалы

© 2024. С. Л. Фукс, к. т. н., доцент,
С. В. Девятерикова, к. т. н., доцент,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: usr01730@vyatsu.ru

Применение гетерогенных катализаторов в химических технологиях при получении водорода из природного газа приводит к образованию крупнотоннажных отходов. Причиной является физический износ гранул и изменение состава поверхности за счёт её коксования (образования углеродного слоя), приводящего к дезактивации катализатора. В связи с этим разработка технологий извлечения и очистки компонентов отработанных катализаторов является актуальной задачей. Целью данной работы явилось изучение возможности утилизации отходов катализатора ГИАП–8 с использованием продуктов их переработки в качестве исходных материалов при изготовлении композитов. Исследования показали, что извлечённый порошок оксида алюминия можно применять для получения композиционного материала «пластмасса–оксид алюминия», имеющего высокую ударную прочность, а хлоридные и сульфатные соли никеля – для никелирования металлов электрохимическим способом. Кроме того, оба извлечённых компонента можно использовать для получения композиционного электрохимического покрытия «никель–оксид алюминия» при оптимальном содержании дисперсной фазы в электролите, равном 25 г/дм³, и плотности катодного тока 2–3 А/дм².

Ключевые слова: катализатор, отход, никель, оксид алюминия, композиционные материалы и покрытия.

Integrated recycling of catalyst waste into composite materials

© 2024. S. L. Fuchs ORCID: 0000-0002-9238-2944
S. V. Devyaterikova ORCID: 0000-0003-1863-1209
Vyatka State University,
36, Moscow St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr01730@vyatsu.ru

The steam conversion of natural gas produces carbon monoxide and hydrogen. Hydrogen is used in the synthesis of ammonia and nitric acid. These products are used to obtain ammonium nitrate, which is used as a nitrogen fertilizer and a base substance for explosives. Natural gas is decomposed on the nickel catalyst. Due to the reactions of methane and carbon monoxide reduction to carbon, the catalyst granules are covered with a layer of carbon. Finely dispersed carbon penetrates the pores of the carrier and forms a layer on its surface that shields the catalyst granules and reduces its efficiency. The catalyst must be replaced. In Russia, the most common catalysts are nickel-based aluminum oxide catalysts. Attempts to restore the catalyst waste to its original characteristics do not yield positive result. In this regard, an urgent task is the development of technologies for the extraction and purification of components of spent catalysts. The object of the research was cylindrical granules of spent GИАП–8 catalyst, consisting of a porous carrier $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with nickel oxide applied to its surface, covered with a layer of carbon. During the decomposition of GИАП–8 catalyst waste, three components were isolated: aluminum oxide, ultrafine carbon powder and nickel salts. Aluminum oxide was used to create plastic-based composites. The resulting plastic–aluminum oxide composite material has high impact strength, but is destroyed at a bending angle of 45–35 degrees. Therefore, its use can only be recommended for the manufacture of massive products. The nickel salts were used to prepare the plating electrolyte, aluminum oxide was used to obtain a coating of “nickel–aluminum oxide”. The maximum aluminum oxide content in the coating was achieved at 25 g/L dispersed phase concentration in the electrolyte. The optimal cathode current density was 2–3 A/dm².

Keywords: catalyst, waste, nickel, aluminum oxide, composite materials and coatings.

Включение твёрдых отходов в процесс рециклинга является актуальной задачей [1, 2]. В процессе паровой конверсии (риформинга) природного газа образуется оксид углерода и водород. Водород применяют в технологиях синтеза аммиака и азотной кислоты [3, 4]. Эти продукты используются для получения аммиачной селитры, используемой в качестве азотного удобрения и базового вещества для взрывчатых веществ [5–7].

В трубчатом реакторе, обогреваемом огневыми горелками, процесс разложения природного газа протекает с выделением тепла (+226 кДж/моль) на никелевом катализаторе при температуре 800–1000 °С [8, 9].

Обычно синтез-газ получают при соотношении $H_2O/CH_4=1:3$ и $(H_2+CO_2)/(CO+CO_2)\approx 3$, пригодном для синтеза аммиака. В риформинг-печи часть метана диссоциирует на углерод и водород $CH_4\leftrightarrow C+2H_2$ [7]. При протекании побочных реакций взаимодействия CO и CH_4 с парами воды содержание CO_2 в синтез-газе несколько выше. Кроме того, возможны побочные реакции конверсии природного газа, продукты которых загрязняют водород и катализатор. При восстановлении монооксида углерода образуется некоторое количество углерода ($2CO\rightarrow C+CO_2$). За счёт реакций восстановления метана и оксида углерода до углерода гранулы катализатора покрываются слоем углерода. Мелкодисперсный углерод проникает в поры носителя и образует на его поверхности слой, экранирующий гранулы катализатора и снижающий эффективность его действия [10]. Требуется замена катализатора.

В России наиболее распространёнными катализаторами являются никелевые на основе оксида алюминия, созданные в Государственном институте азотной промышленности (ГИАП). Катализаторы марок ГИАП–3 ($\gamma-Al_2O_3$ – 95% и Ni – 5%) и ГИАП–8 ($\gamma-Al_2O_3$ – 90–94%, NiO 6–10%) предназначены для получения водорода конверсией природного газа.

Никель – дефицитный металл. Его содержание в литосфере составляет около 0,02 масс. %. Исчерпание разведанных месторождений привело к необходимости использования взамен бедных руд накоплений никельсодержащих отходов.

При длительном хранении на шламо-накопителях отходов катализаторов последние постепенно разрушаются. За счёт высокой влажности и повышенной кислотности атмос-

феры и почв происходит коррозия никеля и химическое растворение оксида никеля и его солей. Ионы никеля попадают в водные объекты и почвенные растворы. Присутствие в почве подвижных форм никеля опасно для биоты. Кроме того, в результате взаимодействия ионов никеля с загрязнённой атмосферой и ливневыми водами предприятия, производящего хлор и хлорпроизводные, возможно образование хлорида никеля, относящегося к 1-му классу опасности.

Несмотря на то, что компоненты отходов катализатора могут использоваться во многих отраслях промышленности, степень их извлечения низкая из-за сложности состава отходов и отсутствия технологий их переработки. В настоящее время также существуют методы частичного восстановления функций использованного катализатора ГИАП–8. Отработанный катализатор ГИАП–8 восстанавливают растворением NiO в азотной кислоте с последующей пропиткой раствором $Ni(NO_3)_2$ прокалённых гранул носителя ($T=1250-1300$ °С). Активность такого катализатора зависит от температуры его обработки и составляет 28,0–62,9% при содержании массовой доли метана в исходном газе 92%. Причиной низкой активности является загрязнение раствора $Ni(NO_3)_2$ примесями щелочных и щелочноземельных металлов, железа и серы. Для повышения активности катализатора требуется дополнительная очистка раствора $Ni(NO_3)_2$, что трудоёмко в производственных условиях и экономически не выгодно [11].

При окислении метана на Ni-содержащих катализаторах, полученных методом мокрой пропитки, показано, что можно получить 95%-ную конверсию CH_4 и почти 96%-ную селективность по H_2 при соотношении $CH_4/O_2=2$ при использовании воздуха в качестве окислителя при 1 атм и 800 °С. При нанесении никеля на носитель – термостабильный $\gamma-Al_2O_3$ наблюдается 98% конверсия метана. Однако при этом снижается концентрация диоксида углерода, увеличивается концентрация водорода и монооксида углерода в продуктах реакции [12].

Исходя из анализа работ [9–12] следует, что попытки восстановить отход катализатора до первичных характеристик не дают положительного результата, так как он состоит из загрязнённого инертного носителя ($\gamma-Al_2O_3$), никеля, его оксида и углерода, соотношение которых зависит от условий эксплуатации оборудования. В связи с этим необходима комплексная переработка этих материалов

для экономного расходования запасов минерального сырья и растущей потребности в продуктах конверсии природного газа для использования в производствах аммиака, азотных удобрений и взрывчатых веществ [6, 7] и в других современных технологиях [13, 14]. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологий извлечения и очистки компонентов отработанных катализаторов.

При разложении отходов катализаторов ГИАП образуется три компонента: оксид алюминия, порошок ультрадисперсного углерода и соли никеля.

Целью данной работы явилось изучение возможности разделения отходов катализатора ГИАП-8 с использованием продуктов их переработки в качестве исходных материалов при изготовлении композиционных материалов и покрытий, обладающих новыми физическими и химическими свойствами.

Объекты и методы исследования

Объектом исследований являлись цилиндрические гранулы отработанного катализатора марки ГИАП-8, состоящие из пористого носителя – γ - Al_2O_3 с нанесённым на его поверхность оксидом никеля, покрытые слоем углерода.

Углерод с поверхности гранул удаляли механически, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 105 °С в сушилке марки SNOL 58/350 LSP11 (AB UMEGA-GROUP, Литва). Гранулы без углерода измельчали помолом вручную в металлической ступке металлическим пестиком до размера 10–20 мкм и обрабатывали 20%-ной серной кислотой в течение 60 мин при $T=20$ °С. Полученный раствор сульфата никеля фильтровали через бумажные фильтры, а оксид алюминия высушивали при температуре 105 °С до постоянной массы в сушилке марки SNOL 58/350 LSP11 и использовали в качестве дисперсной фазы для получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП).

Для нанесения никеля и КЭП использовали электрохимическую систему с выпрямителем Matrix DC Power Supply, к клеммам которого последовательно присоединяли необходимое количество ячеек с никелевыми анодами по краям и катодом из латуни марки Л85 в центре. Каждую ячейку заполняли постоянным объёмом электролита, причём в одной из ячеек дисперсной фазы не было, а в других оно было различным. После электро-

лиза определяли массу полученных покрытий ($m_{пр1}$ – это масса никелевого покрытия, $m_{пр2}$ – это масса КЭП). В соответствии с законом Фарадея рассчитывали теоретическую массу покрытия ($m_{теор}$). Выход по току никеля ($ВТ_{Ni}$, %) определяли по уравнению $ВТ_{Ni} = (m_{пр1} / m_{теор}) \cdot 100\%$. Массу дисперсной фазы в КЭП Ni– Al_2O_3 принимали как разность между массой КЭП, полученного при электролизе ($m_{пр2}$), и массой никеля ($m_{пр1}$), то есть $m_{дисперсной\ фазы} = m_{пр2} - m_{пр1}$. С учётом полученных результатов рассчитывали долю дисперсной фазы в КЭП Ni– Al_2O_3 , деля массу дисперсной фазы на массу КЭП.

Извлечённый из отработанного катализатора порошок Al_2O_3 перемешивали с расплавленной при температуре 180–230 °С пластмассой, представляющей собой смесь отходов полиэтилена высокого давления, парафина и стеарата кальция в соотношении 2:1:0,01 соответственно. Из смеси готовили отливки различной формы. Для выяснения оптимального состава композиционного материала использовали соотношения пластмассы и Al_2O_3 5:1 и 5:0,3.

Механические свойства полученных композиционных материалов изучали методом свободнопадающего груза (ГОСТ Р 53655.1–2009) и методом изгиба плоских образцов в виде пластин толщиной 2–3 мм (ГОСТ Р 56810–2015).

Результаты и обсуждение

Измельчённый оксид алюминия применяли для создания композитов на основе отходов пластмасс [15], а также в качестве дисперсной фазы для КЭП Ni– Al_2O_3 [16–20]. Никельсодержащие растворы использовали для приготовления электролита при получении КЭП. Состав электролита приведён в таблице 1.

Кислотность электролита не превышала 3,0–3,6. Плотность катодного тока составляла 2,0–4,0 А/дм². Время осаждения – 30 мин.

Результаты переработки отходов катализатора ГИАП-8 приведены в таблице 2.

Единовременная загрузка катализатора ГИАП-8 в риформинг-печь составляет 2 т. Замена происходит через 6 месяцев эксплуатации в соответствии с технологическим регламентом производства. Следовательно, ежегодное удаление на шламонакопитель отходов катализатора из одного аппарата составляет 4 т. Количество оксида никеля, извлечённого из этих отходов, может составлять до 141,2 кг.

Результаты исследований механических свойств полученных композиционных материалов методом свободно падающего груза по-

Таблица 1 / Table 1

Состав электролита никелирования / Nickel plating electrolyte composition

Компоненты электролита Electrolyte components	Химическая формула Chemical formula	Концентрация, г/л Concentration, g/L
Сульфат никеля семиводный Nickel sulfate heptahydrate	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200
Хлорид никеля шестиводный Nickel chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75
Борная кислота / Boric acid	H_3BO_3	40
Оксид алюминия / Aluminum Oxide	Al_2O_3	15–117

Таблица 2 / Table 2

Материальный баланс переработки отхода катализатора ГИАП–8
Material balance of GIAP–8 catalyst waste processing

Расход / Expenditure		Приход / Coming		
Количество гранул, шт Number of granules, pcs	Масса гранул, г Granule weight, g	Масса компонентов, г Weight of components, g		Содержание, % Content, %
100	422±21	Алюминия оксид Aluminum oxide	378±19	89,66
		Углерод / Carbon	28,7±1,4	6,81
		Никеля оксид / Nickel oxide	14,9±0,8	3,53
Итого / Total	422	Итого / Total	422	100

Таблица 3 / Table 3

Характеристика композиционного электрохимического покрытия Ni–Al₂O₃
Characteristics of Ni–Al₂O₃ composite electrochemical coating

Содержание дисперсной фазы в электролите, г/л Dispersed phase content in the electrolyte, g/L	Масса образцов до электролиза, г Weight of samples before electrolysis, g	Масса образцов после электролиза, г Weight of samples after electrolysis, g	$m_{пр}$, г m_{pr} , g	Масса дисперсной фазы в покрытии, г Weight of dispersed phase in the coating, g	Содержание дисперсной фазы в покрытии, % Dispersed phase content in the coating, %
0	2,2133	2,3517	0,1384	0	0
15	3,2521	3,5385	0,2864	0,1480	51,68
25	3,1295	3,5966	0,4671	0,3287	70,37
50	2,0640	2,3818	0,3178	0,1794	56,45
117	2,1387	2,4038	0,2651	0,1267	47,79

казали, что при массе падающего груза 0,1 кг разрушения изделий из композитов размером 45×45×18 мм не наблюдается, то есть материалы имеют высокую ударную прочность.

Результаты исследований механических свойств полученных композиционных материалов методом изгиба плоских образцов показали, что они разрушаются при величине угла изгиба 45–35 град, то есть имеют низкую механическую прочность. Следовательно, можно рекомендовать применение композиционного материала пластмасса–Al₂O₃ только для изготовления массивных изделий.

Результаты нанесения никеля и КЭП Ni–Al₂O₃ на образцы латуни марки Л85 при катодной плотности тока 3 А/дм² приведены в таблице 3 и на рисунке 1. Погрешность эксперимента составляла 5%.

Из приведённых в таблице 3 результатов видно, что состав КЭП Ni–Al₂O₃ зависит от концентрации дисперсной фазы в электролите.

Из результатов, приведённых в таблице 3 и на рисунке 1, следует, что содержание Al₂O₃ в КЭП максимально при концентрации дисперсной фазы в электролите 25 г/дм³. При дальнейшем увеличении концентрации Al₂O₃

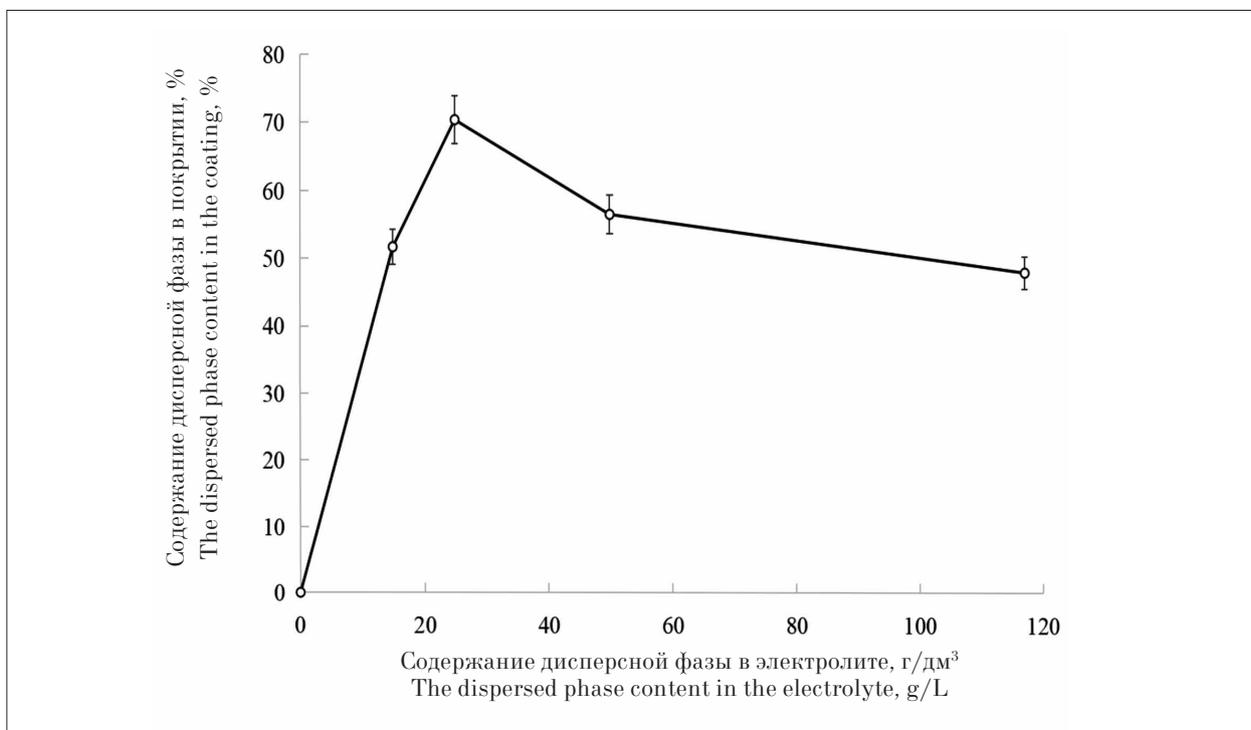


Рис. 1. Зависимость доли дисперсной фазы в КЭП Ni – Al₂O₃ от её концентрации в электролите никелирования
Fig. 1. Dependence of the dispersed phase fraction in Ni – Al₂O₃ composite electrochemical coating on its concentration in the nickel plating electrolyte

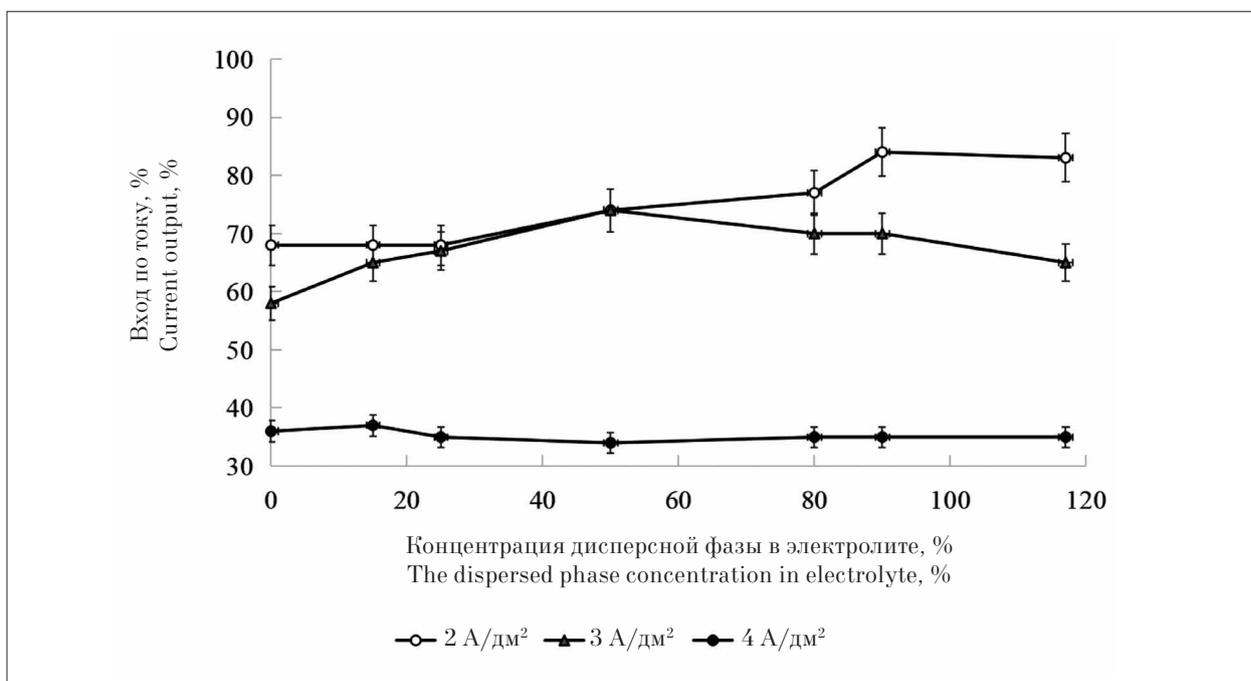


Рис. 2. Зависимость выхода по току никеля от концентрации дисперсной фазы в электролите никелирования при плотности тока, А/дм²:
 ● – 2,0, ○ – 3,0, ▲ – 4,0
Fig. 2. Nickel current output dependence on the dispersed phase concentration in the nickel plating electrolyte at current density, A/dm²:
 ● – 2.0, ○ – 3.0, ▲ – 4.0

в электролите доля дисперсной фазы в покрытии снижается. Нелинейный ход зависимости обусловлен влиянием частиц дисперсной фазы, находящихся в приэлектродном слое, на процесс восстановления гидратированных ионов Ni^{2+} [15]. Подвод частиц $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ к поверхности катода при постоянной плотности тока зависит от их диффузии через слой Al_2O_3 . Процесс восстановления Ni^{2+} происходит как на поверхности катода, так и на частицах Al_2O_3 , сорбированных катодом. Кроме того, происходит захват частиц дисперсной фазы слоем восстановленного никеля [16, 17]. При увеличении концентрации Al_2O_3 в электролите диффузия ионов никеля в виде $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ осложняется более плотным слоем дисперсной фазы у поверхности катода. Масса частиц Al_2O_3 , участвующих в формировании на катоде слоя $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$, постепенно снижается до предельного значения, соответствующего равновесию процессов подвода ионов никеля в зону реакции и скорости формирования пролицируемого слоя дисперсной фазы [18].

Следовательно, для получения КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с максимальным содержанием оксида алюминия процесс осаждения необходимо осуществлять при концентрации дисперсной фазы 25 г/дм^3 .

Результаты зависимости выхода по току никеля от содержания дисперсной фазы приведены на рисунке 2.

Выход по току никеля минимален при плотности тока 4 А/дм^2 . Следовательно, для получения КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ с максимальным количеством дисперсной фазы необходимо использовать плотность катодного тока в интервале $2-3 \text{ А/дм}^2$ при концентрации дисперсной фазы в электролите $15-80 \text{ г/дм}^3$.

Качество поверхности КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при использовании различных концентраций Al_2O_3 в электролите отличается. На поверхности покрытия, полученного из электролита без добавки Al_2O_3 , имеются дефекты в виде питтинга. Это обусловлено незначительным загрязнением никельсодержащих солей, полученных из отходов катализатора и кислот растворимыми примесями. Нанесение КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ на блестящую поверхность латунных образцов показало, что поверхность КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ равномерная, матовая, с включением в никель оксида алюминия в виде более светлых участков, распределённых по поверхности образца. Места внедрения оксида алюминия более выражены при осаждении КЭП из электролита, содержащего Al_2O_3 в количестве 117 г/дм^3 . Повышение качества поверхности

обусловлено адсорбцией растворимых примесей частицами дисперсной фазы.

Таким образом, рекомендуется использование переработанных отходов катализаторов для получения КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ без дополнительной очистки солей и дисперсной фазы от растворимых примесей.

Заключение

В результате работы механически очищенные гранулы катализатора, измельчённые и подвергнутые химической обработке, разделены на три составляющие: ультрадисперсный углерод, порошок оксида алюминия, а также хлоридные и сульфатные соли никеля.

Исследования показали, что порошок оксида алюминия можно применять для получения композиционного материала пластмасса- Al_2O_3 при изготовлении изделий сложной формы, а хлоридные и сульфатные соли никеля – для никелирования металлов электрохимическим способом.

Установлено, что при совместном использовании порошка Al_2O_3 и солей никеля образуется электролит-суспензия, применение которой позволяет получать КЭП $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$, состав и качество которых зависят от концентрации дисперсной фазы и плотности тока на катодах.

References

1. Fuchs S.L., Devyaterikova S.V. Recycling of waste from primary chemical power sources // *Theoretical and Applied Ecology*. 2022. No. 4. P. 119–123 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-4-119-123
2. Fuks S.L., Devyaterikova S.V. Utilization of industrial wastes for sorption of toxic gases // *Theoretical and Applied Ecology*. 2023. No. 4. P. 110–117 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-4-110-117
3. Demchenko V.G. Preliminary conversion of methane with recirculation gases // *Modern science: research, ideas, results, technologies*. 2010. No. 2 (4). P. 201–205 (in Russian).
4. Ammonia production / Ed. V.P. Semenov. Moskva: Chemistry, 1985. 368 p. (in Russian).
5. Atroshchenko V.I., Kargin S.I. Nitric acid technology. Moskva: State Scientific and Technical Publishing House of Chemical Literature, 1962. 515 p. (in Russian).
6. Chernyshev A.K., Levin B.V., Tutolukov A.V., Ogarkov A.A., Ilyin V.A. Ammonium nitrate: properties, production, application. Moskva: ZAO "Infohim", 2009. 512 p. (in Russian).
7. Kolganov E.V., Sosnin V.A. Status and development prospects of explosives in Russia and abroad // *Vzryvnoe delo*. 2008. No. 100-57. P. 20–33 (in Russian).

8. Tarasov A.L., Kustov A.L., Kalenchuk A.N., Sokolovskii P.V., Bogdanov V.N., Gilyadov I.G. Steam conversion of methane on fechral // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. No. 9. P. 1962–1964. doi: 10.31857/S0044453720090289
9. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. Moskva: Akademkniga, 2004. 680 p. (in Russian).
10. Krylov O.V. Carbon dioxide conversion of methane into synthesis gas // *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2000. V. 44. No. 1. P. 19–33 (in Russian).
11. Özdemir H., Faruk Örs zömer M.A., Ali Cürkaynak M. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition // *Int. J. Hydrogen*. 2010. V. 35. No. 22. P. 12147–12160. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.091
12. Dadahodzhaev A.T., Mamataliev N.N. Methods of nickel extraction from production waste and its application // *Universum. Tehnicheskie nauki*. 2019. No. 4 (61). P. 27–32 (in Russian).
13. Dossumov K., Myltykbaeva L., Ergazieva G. Nickel-containing catalysts for methane oxidation to synthesis gas // *Chemical Bulletin of Kazakh National University*. 2014. V. 76. No. 4. P. 24–28 (in Kazakh). doi: 10.15328/chemb_2014_424-28
14. Zhan S., Tian Y., Cui Y., Wu H., Wang Y., Ye S., Chen Y. Effect of process conditions on the synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane // HYPERLINK “<https://www.sciencedirect.com/journal/china-particuology>” *China Particuology*. 2007. HYPERLINK “<https://www.sciencedirect.com/journal/china-particuology/vol/5/issue/3>” V. 5. No. 3. P. 213–219. doi: 10.1016/j.cpart.2007.03.004
15. Kerber M.L. Polymer composite materials: structure, properties, technology. Sankt-Peterburg: TsOP Professiya, 2014. 592 p. (in Russian).
16. Nilov A.S., Galinskaya O.O., Krasnov V.I. Analysis of technological features manufacture of three-layer structures with space filler made from composite materials with reactoplastic matrix // *Aerospace Engineering and Technology*. 2024. V. 2. No. 2. P. 24–51 (in Russian). doi: 10.52467/2949-401X-2024-2-2-24-51
17. Talalaeva G., Paznikova S. Modern composite materials: prospects and risks of application in the field of integrated security and civil defense // *Civil Security Technology*. 2023. V. 20. No. 1 (75). P. 107–114 (in Russian). doi: 10.54234/CST.19968493.2023. 20.1.75
18. Erdey-Grúz T. Transport phenomena in aqueous solutions. London: Adam Hilger Ltd., 1974. 512 p.
19. Saifullin R.S. Composite electrochemical coatings (development and results over 30 years) // *Electrodeposition of metals and alloys* / Ed. V.N. Kudryavtsev. Moskva: Izdatelstvo MKhTI im. D.I. Mendeleeva, 1991. P. 133–144 (in Russian).
20. Saifullin R.S. Combined electrochemical coatings and materials. Moskva: Khimiya, 1972. 167 p. (in Russian).