

Производство и особенности применения сырья для получения технического углерода

М. С. Цеханович

МАРК СОЛОМОНОВИЧ ЦЕХАНОВИЧ — кандидат технических наук, доцент, заместитель директора Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН по научной работе. Область научных интересов: исследование и применение углеводородного сырья для производства углеродных материалов, синтез композиционных углеродных материалов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)56-16-21, факс (3812)56-02-11, E-mail mark@ihcp2.oscsbras.ru

Введение

В настоящее время годовая потребность в сырье для производства технического (дисперсного) углерода составляет в мире около 18 млн. тонн [1], в России — 1,2 млн. тонн. В общем балансе потребления углеводородного сырья на долю сырья для получения технического углерода приходится менее 1%. Однако только отдельные виды углеводородного сырья пригодны для получения технического углерода. Это обусловлено прежде всего специфичными требованиями к качеству данного сырья, а также конкурентным спросом на аналогичное сырье для производства электродного кокса, котельного топлива [2], масел для пропитки древесины [3–4].

Реальная структура сырьевой базы производства технического углерода может рассматриваться только во взаимосвязи и с учетом основных тенденций и направлений в развитии производств технического углерода и источников его сырья, базирующихся на процессах нефтепереработки, нефтехимии и переработки угля.

В настоящей статье рассматривается состояние и перспективы производства сырья для получения технического углерода, а также особенности применения углеводородного сырья в производстве технического углерода.

Требования к качеству сырья для производства технического углерода

Расширение ассортимента технического углерода, выпускаемого на отечественных предприятиях, и рост объема экспортируемой продукции, соответствующей международным стандартам качества, в промышленно развитые страны обуславливают ужесточение требований к качеству исходного сырья. Это связано с определяющим влиянием качества сырья (наряду с уровнем технологии производства) на свойства целевого продукта и технико-экономические показатели процесса его получения [5, 6].

Согласно современным требованиям, в сырье для получения технического углерода должно быть высокое содержание полициклических ароматических углеводородов.

По мнению большинства исследователей [7–10], предшественниками зародышей частиц дисперсного углерода являются конденсированные полициклические углеводороды.

Анализ группового химического состава типичных видов сырья для получения технического углерода [11] показывает (табл. 1), что в наиболее высококачественном сырье — антраценовой фракции — содержится до 70% трех- и четырехъядерных ароматических углеводородов. Их содержание в тяжелом газойле каталитического крекинга не превышает 60%. Что касается тяжелых пиролизных смол, то они преимущественно состоят из бициклических ароматических соединений (46,4%), а на долю трех- и четырехъядерных соединений приходится не более 21%.

На практике для оценки степени ароматизованности углеводородного сырья используют эмпирический показатель — индекс корреляции (ИК), определяемый по формуле [12]:

$$\text{ИК} = 437p^{20} - 456,8 + \frac{48640}{T_{\text{кип}}}$$

где p^{20} — плотность сырья при 20 °С, г/см³; $T_{\text{кип}}$ — среднеобъемная температура кипения углеводородов, К.

Сырье с индексом корреляции выше 120 считается пригодным для выпуска широкого ассортимента технического углерода. Оценивая степень ароматизации сырья, определяют выход технического углерода из сырья (см. рисунок).

Существует взаимосвязь между индексом корреляции и дисперсностью технического углерода (удельной поверхностью его частиц): чем больше индекс корреляции, тем выше дисперсность ($S_{\text{уд}}$) технического углерода — от 40 м²/г (для марки технического углерода N550) до 115 м²/г (N220). Поэтому для получе-

Групповой химический состав углеводородного сырья для производства технического углерода (в % масс.)
Данные хромато-масс-спектрометрического анализа [17]

Состав сырья	Виды сырья		
	тяжелая смола пиролиза	тяжелый газойль каталитического крекинга	антраценовая фракция
Парафино-нафтеновые углеводороды	7,0	8,3	11,5
Ароматические углеводороды, в том числе:	73	86,8	88,5
<i>моноциклические</i>	6,3	8,0	6,7
бензолы	2,3	1,2	1,3
нафтен-бензолы	4,0	6,8	5,4
<i>бициклические</i>	46,4	19,7	12,3
нафталины	20,0	4,6	7,3
аценафтены	10,7	7,3	3,2
флуорены	10,7	7,8	2,1
<i>трициклические</i>	14,2	28,5	46,0
антрацены	11,4	17,8	12,2
фенантрены	2,8	10,7	33,8
<i>тетрациклические</i>	6,1	30,6	23,5
пирены	2,2	12,5	4,2
хризены	0,8	5,8	1,1
флуорантен	3,1	12,3	18,2

ния высокодисперсных марок технического углерода ($S_{уд} > 100 \text{ м}^2/\text{г}$) и обеспечения экономически приемлемого выхода целевого продукта необходимо использовать сырье с высоким индексом корреляции (125—130) [13].

Если широкий диапазон дисперсности технического углерода может быть достигнут путем варьирования параметров процесса, то показатель структурности технического углерода (измеряемый по адсорбции дибутилфталата) определяется содержанием в сырье три- и тетрациклических переконденсированных ароматических соединений.

Степень ароматизованности сырья оказывает также влияние на распределение (степень полидисперсно-

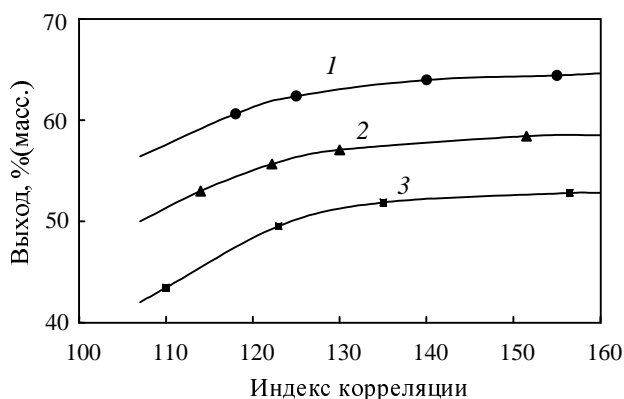


Рис. 1. Зависимость выхода технического углерода от индекса корреляции сырья.

Марка технического углерода: N550 (1), N330 (2), N220 (3)

Таблица 1

сти) частиц технического углерода и агрегатов частиц по размерам. Основываясь на результатах электронно-микроскопических исследований образцов технического углерода, полученных из сырья с различной степенью ароматизации, авторы работы [14] пришли к выводу, что для получения технического углерода с низкой степенью полидисперсности частиц и их агрегатов необходимо сырье, состоящее преимущественно из полициклических ароматических углеводородов.

Важной характеристикой сырья для получения технического углерода является показатель коксуюмости. Отметим, что до начала 1970 годов коксуюмость отечественного углеводородного сырья ограничивалась значением 1,5%, что сдерживало применение высокоароматизованного сырья с повышенной коксуюмостью в производстве технического углерода.

Существовало мнение [15], что с повышением коксуюмости сырья возрастает его склонность к коксообразованию в процессе получения технического углерода и это приводит к повышенному содержанию в целевом продукте коксовых частиц.

В работе [11], выполненной во ВНИИ технического углерода, было показано, что склонность сырья к коксообразованию определяется не абсолютной величиной

коксуюмости, а количеством и соотношением асфальтенов, гомологов нафталина и парафиновых углеводородов, содержащихся в сырье. При этом бициклические алкилароматические углеводороды, имеющие асимметричное строение и обладающие поверхностно-активными свойствами, снижают склонность сырья к коксообразованию при получении дисперсного углерода. Поэтому при использовании тяжелых пиролизных смол с высоким содержанием гомологов нафталина в производстве технического углерода не отмечено повышенного коксообразования в реакторах, несмотря на значительное содержание в них асфальтенов (6—8%) [16].

Как показали опытно-промышленные и промышленные исследования, факторами, определяющими интенсивность коксования сырья в реакторах, являются температурные условия и гидродинамические характеристики процесса получения технического углерода. С повышением температуры процесса и ростом скорости высокотемпературного потока продуктов горения в начале реакционной зоны интенсивность коксообразования снижается [11]. Результаты этих работ позволили осуществить промышленное внедрение высокоароматизованных тяжелых газойлей крекинга (коксуюмость 8—12%) и тяжелых газойлей крекинга (коксуюмость 4—8%) и за счет этого расширить сырьевую базу для производства технического углерода [17].

В исходном сырье содержание серы нормируется на уровне 2,0—2,5%, содержание серы в техническом углероде должно быть не более 1,1%. Допустимое содержание серы в сырье определяется из расчета перехода из сырья в технический углерод около 50%

серы. При этом необходимо учитывать, что при получении технического углерода с различным уровнем дисперсности из одного и того же сырья содержание серы в техническом углероде будет возрастать при повышении его дисперсности. Поэтому содержание серы в сырье, из которого производится высокодисперсные марки технического углерода (N110, N220), не должно превышать 2,0%, а для среднedisперсных марок (N550 и N330) — 2,5%.

В сырье для производства технического углерода ограничивается также содержание механических примесей и золы на уровне не более 0,05% (в техническом углероде лимитируются посторонние включения размером более 45 мкм). Основными механическими примесями в сырье являются коксовые частицы (преимущественно в тяжелых пиролизных смолах и коксохимическом сырье) и частицы катализатора, содержащиеся, как правило, в тяжелом газойле каталитического крекинга (0,02—0,1%). Для снижения содержания механических примесей зарубежные фирмы, поставляющие тяжелые газойли каталитического крекинга для производства технического углерода, подвергают их декантации, используя резервуары для длительного отстоя сырья после ввода химических добавок, способствующих флокуляции частиц примесей [18].

Еще одним требованием к сырью для производства технического углерода является ограничение вязкости (кинематическая вязкость не более 120 сСт при 50 °С), что связано с условиями слива сырья в нормативные сроки.

Сопоставление свойств сырья (табл. 2) показывает, что нефтяное сырье и фракции каменноугольной смо-

лы, используемые зарубежными фирмами и отечественными производителями технического углерода, близки по основным характеристикам.

Следует отметить, что тяжелый каталитический газойль зарубежных фирм имеет большие значения плотности и индекса корреляции. Это обусловлено как более высокой температурой начала кипения газойля, так и более жесткими условиями процесса крекинга.

Таким образом, в соответствии с современными требованиями сырье для производства технического углерода должно иметь высокую степень ароматизации (ИК > 120), определяющую выход и структурно-дисперсные характеристики технического углерода. При этом в сырье ограничивается содержание золы (не более 0,05%), серы (не более 2%), а также коксуемость (для отечественного сырья не более 12%).

Состояние и перспективы производства сырья для получения технического углерода

В России и за рубежом основным сырьем для производства технического углерода служат тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелые смолы производства этилена и высококипящие фракции переработки каменноугольной смолы. Большинство производителей технического углерода использует в качестве сырья смеси указанных продуктов. Таким образом, источниками производства сырья для получения технического углерода являются процессы нефтепереработки, нефтехимии и коксохимического производства.

Каталитический крекинг. За рубежом основным компонентом сырьевых смесей для производства технического углерода являются тяжелые га-

Таблица 2

Свойства сырья для получения технического углерода зарубежными фирмами и на отечественных заводах

В числителе — показатели качества зарубежного сырья, в знаменателе — отечественного сырья

Показатель	Тяжелый каталитический газойль	Тяжелая пиролизная смола	Антраценовая фракция	Требования к сырью
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,06 — 1,12	1,05 — 1,09	1,07 — 1,16	> 1,06
	1,04 — 1,08	1,05 — 1,06	1,10 — 1,16	> 1,05
Фракционный состав, т. кип. в °С				
	температура начала кипения	310 — 340 210 — 230	200 — 220 180 — 360	200 — 460 200 — 480
температура 50% отгона	370 — 430 360 — 400	260 — 290 240 — 260	290 — 370 340 — 370	—
	Содержание золы, %	0,02 — 0,10 0,03 — 0,10	0,01 — 0,02 0,02 — 0,06	0,01 — 0,05 0,01 — 0,05
Содержание асфальтенов, %	1—8	10—20	1—3	< 14
Содержание серы, %	0,7 — 4,5 1,2 — 3,5	0,05 — 0,1 0,02 — 0,1	0,1 — 0,7 0,5 — 0,7	< 2,0 < 2,0
	Кинематическая вязкость при 50 °С, сСт	— 20 — 70	— 15 — 25	— 4,8
Коксуемость, %	— 1,5 — 6,0	— 8 — 12	— 1,5 — 2,0	— < 12
	Индекс корреляции	115 — 140 120 — 130	110 — 130 120 — 135	140 — 160 140 — 160

зойли каталитического крекинга [19].

Так, крупнейшие производители технического углерода в США фирмы «Cabot», «Continental», «Degussa» используют сырьевые смеси, содержащие до 95% тяжелого каталитического газойля с индексом корреляции 125—140. Широкое применение зарубежными фирмами каталитических газойлей обусловлено высоким уровнем развития процессов каталитического крекинга, на долю которого в США приходится 35,9% от объемов первичной переработки нефти [20]. Кроме того, как правило, зарубежные установки каталитического крекинга, производящие высокооктановые компоненты бензина, работают в жестком режиме с использованием высокоактивных катализаторов, что обеспечивает получение высокоароматизованных тяжелых газойлей с ИК = 120—140 ед.

В России каталитический крекинг получил гораздо меньшее развитие. Доля процессов каталитического крекинга в общем объеме переработки нефти в России составляет 5,9% [21]. Из находящихся в настоящее время в эксплуатации 22 установок каталитического крекинга высокоароматизованные тяжелые газойли реально могут вырабатываться только на шести установках второго и третьего поколений (табл. 3).

Суммарная поставка тяжелого газойля в качестве сырья для производства технического углерода заводами, указанными в табл. 3, в 2006 году составила около 300 тыс. тонн. Большая часть тяжелых газойлей, выработанных на Омском, Уфимском, Московском и Рязанском НПЗ, была направлена на получение электродного кокса и котельного топлива.

Пиролиз углеводородов. Тяжелые смолы пиролиза бензина и газойлей являются высокоароматизованным и малосернистым сырьем для производства технического углерода.

Объем потребления тяжелых пиролизных смол зарубежными производителями технического углерода оценивается на уровне 2,2 млн. тонн в год [1].

Объемы производства тяжелых газойлей на установках каталитического крекинга в России.

Данные 2006 г.

Нефтеперерабатывающий завод	Тип установки	Ресурсы тяжелых газойлей, тыс. т/год	Потенциальный объем поставки (оценочно), тыс. т/год
ОАО «Газпромнефть — Омский НПЗ»	КТ-1 43—103 М	250—300	120—150
ОАО «Уфимский НПЗ»	Г-43 107 М	200—250	50—100
ОАО «ТАИФ — НК»	Г-43 107	80—100	80—100
ОАО «Славнефть — Ярославнефтеоргсинтез»	1А/1М	90—100	90—100
ЗАО «Рязанский НПК»	АББ	80—100	6070
ОАО «Московский НПЗ»	Г-43 107	200—250	—
Итого		900—1100	400—520

Таблица 4

Объемы производства тяжелых смол пиролиза на установках для получения этилена в России

Нефтеперерабатывающий завод	Тип установки	Ресурсы тяжелых смол пиролиза, тыс. т/год	Потенциальный объем поставки, тыс. т/год
ОАО «Нижекамский НПЗ»	ЭП-450	70—80	70—80
ОАО «Томский НХЗ»	ЭП-300	35—40	30—40
ОАО «Ангарская НХК»	ЭП-300	35—40	10—20
ОАО «Ставролен» (г. Будёновск)	ЭП-50	20—30	20—30
ОАО «Салаватнефтеоргсинтез»	ЭП-300	35—40	20—30
ОАО «Сибур-Нефтехим» (г. Кстово)	ЭП-300	35—40	10—20
Итого		230—270	160—220

По мере ввода в эксплуатацию отечественных крупнотоннажных этиленовых производств ЭП-450, ЭП-300 и ЭП-250 ресурсы тяжелых пиролизных смол, пригодных для получения технического углерода, составили к концу 80-х годов (с учетом Украины) около 300 тыс. тонн в год [22]. В настоящее время в России находится в эксплуатации шесть крупнотоннажных установок производства этилена с суммарным объемом производства тяжелых смол на уровне 230—270 тыс. тонн в год (табл. 4).

Для производства технического углерода в 2006 году было поставлено около 160 тыс. тонн тяжелых смол пиролиза, остальные ресурсы смол использовались как компонент сырья для производства кокса и котельного топлива.

Коксохимическое производство. Фракции (температура начала кипения выше 200 °С) переработки каменноугольной смолы, содержащие конденсированные ароматические углеводороды, — уникальное сырье для производства технического углерода. Повышенное содержание полициклических ароматических углеводородов в каменноугольной смоле обусловлено жесткими условиями коксования углей (1100—1200 °С) в процессе получения металлургического кокса [23].

В мире перерабатывается около 600 млн. тонн в год коксующихся углей [24], при этом выход каменноугольной смолы составляет 3—4%.

В настоящее время российская коксохимическая отрасль представлена двенадцатью коксохимическими предприятиями. Выработка каменноугольной смолы, получаемой при коксовании углей из коксового газа, составляет около 1,5 млн. тонн в год. Сырье коксохимического производства для получения технического углерода представляет собой смесь антраценовой, нафталиновой и поглочительной фракций, выделяемых при фракционировании каменноуголь-

ной смолы. Выход указанных фракций из каменноугольной смолы составляет 42—44%, потенциальные ресурсы сырья для производства технического углерода оцениваются в настоящее время на уровне 630—650 тыс. тонн в год. Если учесть, что 30—50 тыс. тонн поглотительной фракции используется для улавливания бензола непосредственно на коксохимических заводах, а около 100 тыс. тонн всех трех указанных фракций — в производстве масел для пропитки древесины, то реальные ресурсы коксохимического сырья для получения технического углерода составят около 500 тыс. тонн в год.

В 2006 году в производстве технического углерода в России было использовано около 480 тыс. тонн коксохимического сырья, в том числе около 40 тыс. тонн поставленного заводами Украины.

Термический крекинг. В 60—80 годах прошлого столетия основным «поставщиком» нефтяного сырья для производства технического углерода на отечественных заводах были установки термического крекинга. Тяжелые газойли, получаемые на этих установках (термогазойль), имеют низкую степень ароматизации (ИК = 90—100) и высокое содержание серы (2,5—3,5%) [25]. Для получения рабочих сырьевых смесей требуемого качества термогазойль смешивали с коксохимическим сырьем.

Реконструкция ряда установок термического крекинга по схеме повторного крекинга термогазойля позволила в 1970 годах организовать крупнотоннажное производство (до 300 тыс. тонн в год) качественного сырья (ИК = 120—125) — термомасла [26]. Однако в дальнейшем по мере износа и вывода из эксплуатации ряда установок термического крекинга и ввода в строй новых крупнотоннажных установок каталитического крекинга и пиролиза бензина производство термомасла было прекращено. В настоящее время существующие установки термического крекинга на Пермском, Волгоградском и Ново-Уфимском НПЗ не рассматриваются как источники сырья для производства технического углерода.

Коксование нефтяных остатков. При коксовании дистиллятных крекинг-остатков процессов термического и каталитического крекингов, тяжелых пиролизных смол возможно получение тяжелого газойля (фракция 250—480 °С) с индексом корреляции 110—115 [27]. Однако на практике для обеспечения полной загрузки установок коксования в исходное сырье вводят прямогонные остатки (гудрон), при этом индекс корреляции коксового газойля снижается до 80—90, что исключает возможность его применения в качестве сырья для производства технического углерода.

Экстракция каталитических газойлей. Тяжелые газойли, получаемые ранее на установках каталитического крекинга первого поколения (шариковый аморфный катализатор), имели низкий индекс корреляции (80—90) и не могли использоваться в производстве технического углерода. В 70-х годах прошлого столетия во ВНИИ НП был разработан процесс экстракции фурфуролом ароматических соединений из тяжелых газойлей каталитического крекинга [28]. Процесс был реализован на Ярославском НПЗ, однако из-за потребности дорогостоящего экстрагента и необходимости концентрирования в экстрактах механических примесей и серы он не нашел применения.

Таким образом, в настоящее время высокоароматизованное сырье для получения технического углерода производится на современных установках каталитического крекинга, пиролиза бензина и установках переработки каменноугольной смолы.

В отношении будущего развития сырьевой базы производства технического углерода в России вероятным представляется следующее положение. Наиболее перспективным и крупнотоннажным видом сырья следует рассматривать тяжелые газойли каталитического крекинга с ИК > 120. Это подтверждается состоянием развития процессов каталитического крекинга в России. Если учесть, что объемы производства технического углерода на ближайшие пять лет смогут наращиваться в основном за счет неиспользуемых в настоящее время мощностей Волгоградского завода технического углерода (потенциально около 100 тыс. тонн в год), то общая потребность отрасли в нефтяном сырье к 2010 году может быть оценена на уровне 600 тыс. тонн в год.

Пиролизные смолы также следует рассматривать как перспективный крупнотоннажный компонент сырья для производства технического углерода. Преимущества пиролизных смол перед тяжелыми каталитическими газойлями заключаются в практическом отсутствии серы и в низкой температуре застывания, что, однако, не делает их более предпочтительным сырьем по сравнению с каталитическими газойлями.

Сырье коксохимического производства остается самым высококачественным сырьем для получения технического углерода. В ближайшем будущем объемы производства [29] и потребления этого вида сырья сохранятся на уровне 500 тыс. тонн в год. В отдаленной перспективе возможно существенное сокращение ресурсов коксохимического сырья в связи с новыми тенденциями в развитии технологий глубокой переработки угля и изменения технологии коксования углей [30].

Из анализа перспектив развития производства технического углерода и процессов получения сырья для него в России, можно заключить, что в ближайшие годы соотношение основных видов сырья для получения технического углерода будет следующим: тяжелые каталитические газойли, 38—42 %; фракции переработки каменноугольной смолы, 35—38%; тяжелые пиролизные смолы, 15—19%.

Существенное влияние на изменение структуры потребления сырья для производства технического углерода будет оказывать конъюнктура потребления указанных продуктов в производстве кокса и котельного топлива.

Особенности применения высокоароматизованного углеводородного сырья в производстве технического углерода

Для эффективного использования сырья на заводах технического углерода требуется оптимизация состава рабочих смесей сырья, которая позволяет минимизировать затраты на сырье, зависящие от выхода целевого продукта и стоимости сырья. Как было показано выше, максимальный выход технического углерода достигается при использовании сырья с наибольшим индексом корреляции, т.е. фракции переработки каменноугольной смолы. Однако при оценке эффектив-

ности применения антраценовой фракции необходимо учитывать показатели, характеризующие технологичность коксохимического производства. Так, антраценовая фракция содержит полициклические ароматические углеводороды (антрацен, фенантрен) с высокой температурой кристаллизации, что вызывает образование труднорастворимого осадка при транспортировке ее в цистернах. В этом случае повышаются энергозатраты на слив сырья и на очистку цистерн от осадка. Кроме того, при сливе антраценовой фракции из цистерн возможен выброс в атмосферу токсичных паров. Чтобы избежать этого, требуется специальная технология, обеспечивающая герметизацию узла слива сырья и улавливание отходящих паров углеводородов.

Применение тяжелых пиролизных смол в производстве технического углерода имеет свои особенности. Так как ароматические соединения пиролизных смол представлены преимущественно бициклическими структурами, снижающими показатель структурности технического углерода, применение пиролизных смол в производстве высокоструктурных марок технического углерода (адсорбция дибутилфталата более 115 мл/100 г) ограничена. В производстве указанных марок технического углерода используют продукты переработки каменноугольной смолы, содержащие до 70% три- и тетрациклических ароматических соединений и его смеси с тяжелым газойлем каталитического крекинга [31].

Высокоароматизованные тяжелые газойли каталитического крекинга могут иметь высокую вязкость (до 120 сСт при 50 °С), что также затрудняет их слив из цистерн в холодное время года. Кроме того, тяжелые каталитические газойли имеют повышенное содержание механических примесей (частиц катализатора), поэтому необходим дополнительный отстой сырья в резервуарах хранения перед подачей в производство.

В целом оптимизация состава рабочих смесей сырья на заводах технического углерода должна производиться с учетом реальных ресурсов сырья; специфики свойств сырья от конкретных поставщиков; ассортимента выпускаемой продукции; стоимости компонентов рабочей смеси сырья с учетом их доставки; возможности максимального использования ресурсов сырья, поставляемого по трубопроводам.

Закключение

Планируемое развитие процессов каталитического крекинга и пиролиза является основой устойчивого обеспечения высококачественным сырьем отечественного производства технического углерода на ближайшую и отдаленную перспективу.

Повышение эффективности применения высокоароматизованного сырья на заводах технического углерода должно обеспечиваться за счет как совершенствования технологии получения дисперсного углерода, так и повышения качества углеводородного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Guersio V. J.* Carbon black world-2006, Budapest.
2. *Глаголева О.Ф.* Химия и технология топлив и масел, 2005, № 3, с. 20–23.
3. *Долматов Л.В., Ахметов А.Ф., Серковский Г.С.* Там же, 2005, № 4, с. 53–55.
4. Патент РФ, № 2243089, 2004.
5. *Цеханович М.С., Суловикин В.Ф.* Нефтепереработка и нефтехимия, 1974, № 6, с. 4–7.
6. *Цеханович М.С., Суловикин В.Ф.* В сб.: Проблемы получения и эффективного использования сырья для производства техуглерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, с. 3–9.
7. *Homann K.H., Wagner H.G.* Combust. Sci. Technol., 1996, v. 2, p. 151–184.
8. *Richter H., Howard J.B.* Prog. Energy Combust. Sci., 2000, v. 26, p. 565–608.
9. *Frenklach M. J.* Phys. Chem., 2002, v. 4, p. 2027–2037.
10. *Stein S.E., Fank A.* Ibid., 1985, v. 89, p. 3714–3725.
11. *Цеханович М.С., Суловикин В.Ф., Понугаев Ю.И., Смахтина А.З.* Химия и технология топлив и масел, 1973, № 2, с. 23–25.
12. *Smith H.M.* U.S. Bureau of Mines. Techn. Paper, 1940, № 610, p. 3–16.
13. *Суловикин В.Ф., Сажин Г.В., Рогов А.В. и др.* В сб.: Проблемы получения и эффективного использования сырья для производства техуглерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, с. 70–84.
14. *Цеханович М.С., Климанова Л.А., Никитин Ю.В., Шуплецов В.Г.* В сб.: Современное состояние и перспективы обеспечения промышленности технического углерода высококачественным сырьем. М., 1979, с. 118–120.
15. *Гульмисарян Т.Г., Гулязетдинов Л.П.* Сырье для производства углеродных печных саж. М.: Химия, 1975, 159 с.
16. *Цеханович М.С., Суловикин В.Ф., Палина Л.А., Смидович А.З., Галиакбаров М.Ф.* Химия и технология топлив и масел, 1976, № 4, с. 79–82.
17. *Харламова Н.И., Цеханович М.С.* В сб.: Проблемы получения и эффективного использования сырья для производства техуглерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991, с. 85–91.
18. *Frank W. Dnison.* In: Carbon black world-2000, Texas.
19. *Vincent J. Guersio.* In: Carbon black world-2000, Texas.
20. *Баженов В.П.* Химия и технология топлив и масел, 2002, № 2, с. 3–8.
21. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Жарков Б.Б., Шакун А.Н.* Технологии нефти и газа, 2005, № 1, с. 3–9.
22. *Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.М.* Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985, с. 28–31.
23. *Сухоруков В.И., Швецов В.И.* Кокс и химия, 2005, № 3, с. 40–42.
24. *Петраков Ю.Ф.* Химия в интересах устойчивости развития, 2005, № 13, с. 581–588.
25. *Агафонов А.В., Абаева Б.Т., Окиниевич Н.А., Андреева А.С., Морозов В.И.* Химия и технология топлив и масел, 1964, № 5, с. 13–16.
26. *Фомин В.Ф., Якименко Е.В., Цеханович М.С.* Нефтепереработка и нефтехимия, 1979, № 2, с. 5–7.
27. *Теляшев Г.Г., Усманов Р.М., Махов А.С., Вафин И.А.* В сб.: Качество и эффективное использование углеводородного сырья в производстве технического углерода. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1984, с. 36–38.
28. *Андреева А.С., Кушнер Б.Э., Еркин В.Н.* Там же, 1984, с. 13–15.
29. *Рудыка В.И., Малина В.П., Ковалёв Е.Т.* Кокс и химия, 2000, № 11, с. 17–18.
30. *Посохов М.Ю., Сухоруков В.И., Рытников П.Э.* Там же, 2001, № 3, с. 10–12.
31. *Орлов В.Ю., Комаров А.М., Лапина Л.А.* Производство и использование техуглерода для резин. Ярославль, 2002, 285 с.