

УДК 665.53:661.666

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ – ОСНОВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

© 2016 г. Т. Г. Польшисарян, В. М. Капустин

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

E-mail: zignet@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2015 г.

Изучены коллоидные свойства модельных и реальных видов сырья, способы их регулирования в производстве технического углерода (ТУ) и оценена роль поверхностных явлений в формировании свойств ТУ. Рассмотрены методы и предложены пути регулирования концентрации и размеров дисперсной фазы в сырье с помощью внешних воздействий. Установлены зависимости качества ТУ от коллоидных свойств сырья. Результаты работ реализованы в промышленных условиях.

Ключевые слова: технический углерод, сажа, подготовка сырья, внешние воздействия, ультразвук, присадка, дисперсная фаза, дисперсионная среда, асфальтены.

DOI: 10.7868/S0028242116040079

Термин “технический углерод” относится к отдельному классу промышленных углеродных продуктов, где углерод находится в модификации, не встречающейся в природных материалах. По способу производства ТУ подразделяются на термические, печные (реакторные), каналные и ацетиленовые марки. ТУ вводится в качестве наполнителя в эластомеры, пластмассы и краски для изменения их механических, электрических и оптических свойств, что, следовательно, определяет их применение в соответствующем секторе рынка. ТУ – полидисперсный порошкообразный материал черного цвета, образующийся в газовой фазе при термическом или термоокислительном разложении (неполном сгорании) углеродсодержащих веществ, преимущественно углеводородов. ТУ, производимый главным образом неполным сгоранием жидкого углеводородного сырья, является объектом, который, несмотря на свое распространенное использование на протяжении многих лет, все еще изучается академическими и прикладными исследовательскими лабораториями. В настоящее время ТУ – продукт процесса, основывающегося на новейших инженерных технологиях и методах контроля. Благодаря химической чистоте и строго определенной совокупности физико-химических свойств он не имеет ничего общего с сажей, образующейся в качестве побочного загрязнителя при сжигании угля, мазута и топлива в неотрегулированных двигателях внутреннего сгорания.

Агрегат ТУ – дискретная жесткая коллоидная единица гроздевидной формы, состоящая из полидисперсных частиц, в которых краевые атомы

углерода соединены вместе химическими (валентными) связями. Они обеспечивают высокую прочность первичных агрегатов, которые представляют собой наименьшую диспергируемую единицу ТУ, содержащую от нескольких десятков до нескольких сотен сплавившихся частиц. Агрегат представляет собой как бы “молекулу ТУ”. Размер и форма агрегатов, также как и размеры частиц, являются главными факторами, обуславливающими свойства ТУ как усиливающего наполнителя и пигмента [1].

Сегодня мощности производства ТУ в мире оцениваются в 15.5 млн т в год [2, 3]. В настоящее время наблюдается рост производства ТУ в России, около 50% которого экспортируется преимущественно в страны ЕС [4]. Потребление углеводородного сырья в мире в 2013 г. достигло 19.1 млн т. Это количество складывается, в основном, из углеводородных фракций нефтяного и каменноугольного происхождения. Ассортимент сырья для ТУ весьма разнообразен [3], определяется наличием его ресурсов в конкретном регионе и довольно тесно связан со стоимостью нефти на мировом рынке. Основное сырье, мас. %: фракции коксования каменных углей (35), декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга из США (25), декантированный тяжелый газойль каталитического крекинга других регионов (14), тяжелые смолы пиролиза (12); прочие виды углеводородного сырья (14).

Обеспечение высокого выхода целевой продукции и требуемого качества ТУ достигается применением тяжелых многокомпонентных композиций сырья, склонных в определенных условиях к формированию надмолекулярных струк-

Таблица 1. Физико-химические свойства компонентов сырья

Показатели	Пиролизная смола	Асфальтены пентановые	Деасфальзат пиролизной смолы	Термогазойль	Газойль каталитического крекинга	Антраценовая фракция	Пековый дистиллят
Плотность, г/см ³	1.049	1.212	1.053	1.005	1.083	1.113	1.155
Коксуемость по Конрадсону, мас. %	10.93	58.12	2.54	2.53	1.52	1.14	0.92
Групповой углеводородный состав, мас. %:							
– парафино-нафтены	1.6	–	0.0	25.5	15.1	0.6	0.0
– ароматические,	83.8	–	92.5	71.4	79.2	90.1	85.0
в том числе:							
– легкие	1.2	–	0.2	4.0	6.8	4.3	2.1
– средние	5.4	–	18.1	21.3	18.2	15.6	16.2
– тяжелые	74.3	–	74.2	46.1	54.2	70.2	66.9
– смолы	6.0	–	7.5	2.8	3.1	7.2	13.8
– асфальтены	8.6	100	–	0.3	2.6	2.1	1.2
Фракционный состав:							
НК, °С	205	–	185	208	228	219	190
50 об. %	280	–	268	309	395	324	310
КК, °С	360	–	358	410	492	385	385
Вязкость кинематическая, при 50 °С, м ² /с	36.9	–	5.44	14.6	18.7	21.8	19.3
Индекс корреляции	127.2	–	131.9	103.8	130.9	155.2	175.2

тур. Кроме того, в связи с необходимостью получения права на участие в международном рынке в странах–членах ЕС, с 2010 г. все химические продукты должны проходить систему REACH и это требует применения сырья, обеспечивающего соответствующее качество ТУ.

Технологичность сырья, под которым подразумевается совокупность свойств, обеспечивающих нормальный процесс производства, во многом определяется его коллоидными свойствами. Присутствие в сырье неустойчивой дисперсной фазы (например, асфальтенов, антрацена) или их образование в процессе подготовки приводит к расслоению сырьевой композиции и ухудшению свойств ТУ. В процессе транспорта, хранения, компаундирования и предварительного подогрева сырьевых смесей наблюдаются такие нежелательные явления, как расслаивание сырья в резервуарах, коксование трубопроводов и змеевиков подогревателей. Серьезные осложнения возникают при диспергировании сырья и испарении капель, приводящих к закоксовыванию форсунок, реакторов и образующих пироуглеродных включений (грита), нарушающих процесс и снижающих качество ТУ. Для гарантирования качества и обеспечения постоянства свойств ТУ необходимо приготовление компози-

ций сырья с учетом принципов физико-химической механики [5, 6].

Цель настоящей работы – изучение влияния различных видов внешних воздействий на однородность (гомогенность) сырья и разработка методов оптимизации подготовки сырья в процессе получения ТУ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – компоненты промышленных видов сырья, реальные сырьевые композиции с заводов ТУ, модельные системы на основе гептана и толуола с добавками асфальтенов, извлеченных из смол пиролиза и остатков крекинга, использованных в качестве дисперсной фазы коллоидных систем (табл. 1). Оценку качества сырья, ТУ, кокса (грита) осуществляли методами ГОСТ-7885, ASTM-D1765 и [12], а также с помощью инструментальных методов (см. ниже), оценку однородности (гомогенности) сырьевых смесей – по фактору устойчивости, сущность которого заключается в определении флуктуации плотности сырьевых композиций в нескольких точках по высоте емкости. Групповой химический состав сырья определяли на хроматографе “Цвет-100”

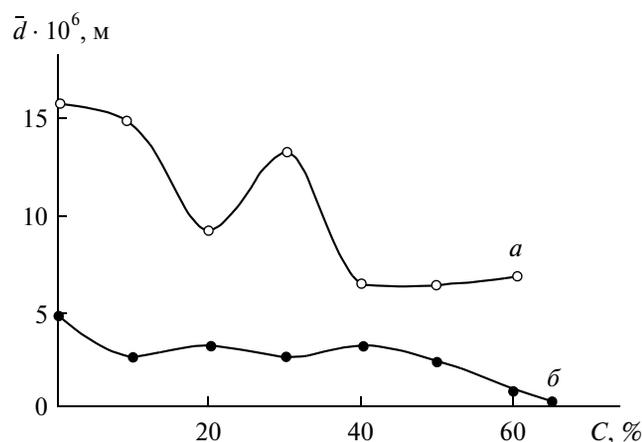


Рис. 1. Изменение среднего диаметра частиц (\bar{d}), дисперсной фазы (асфальтены 0.2 мас. %) от концентрации толуола (с, об. %) в смеси с н-гептаном: *a* – лазерный, *б* – седиментационный методы.

модели 104 методом линейного программирования. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q-1200 фирмы “МОН” системы F. и E. Paulik-L. Erdey. Масс-спектры образцов сырья получали на масс-спектрометре МХ 1303. Средний диаметр, число частиц и распределение по размерам дисперсной фазы определяли различными методами: в модельных системах использовали спектрофотометр ВЕСКМАН-7; в реальных видах сырья – седиментационный анализ, основанный на равновесном центрифугировании. Оценку коллоидных свойств сырья осуществляли на лазерном (He-Ne) приборе фирмы Malvern. Размер частиц дисперсной фазы рассчитывали с помощью модифицированного уравнения Стокса [7]. Механическое перемешивание осуществляли лопастной мешалкой. Ультразвуковую обработку производили при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-1 У4.2 с универсальным коническим излучателем (частота колебаний 22 кГц). Влияние ультразвуковой обработки на склонность сырья к коксообразованию изучали на горизонтальной проточной установке при температуре нагрева сырья до 420°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Большинство углеводородных фракций, используемых в качестве сырья, содержат значительное количество полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, карбенов и карбоидов, а также механических примесей, которые в определенных условиях могут являться дисперсной фазой коллоидных систем. Существенную роль в изменении размеров дисперсной фазы (асфальтенов) играет углеводородный состав дисперсионной среды (смесь гептана и толуола) (рис. 1).

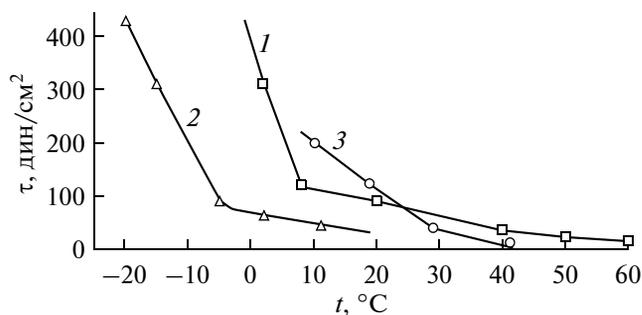


Рис. 2. Зависимость предельного напряжения сдвига от температуры: 1 – антраценовое масло, 2 – зеленое масло, 3 – смола пиролиза.

В случае реальных видов сырья картина усложняется. Пиролизные смолы и особенно их смеси с продуктами, содержащими парафиновые углеводороды, являются типичными коллоидными системами. Для обеспечения условий слива и хранения, смешения и распыления необходимо установить температурные пределы, как для перехода углеводородных смесей в аномально-вязкое или структурированное состояние, так и для улучшения вязкостно-температурных характеристик.

Изучение реологических характеристик компонентов сырья и их смесей в интервале температур от -20 до $+80^\circ\text{C}$, проведенное на ротационном вискозиметре “Реотест-2”, показало, что аномальные свойства проявляются при температурах выше температуры застывания продуктов. Энергия активации вязкого течения в изученном диапазоне температур не превышала 30–38 кДж/моль. На основе этих исследований была определена минимальная температура хранения сырья в резервуарах, обеспечивающая необходимую однородность сырья (рис. 2).

Использование композиционного сырья потребовало изучения взаимного влияния компонентов на однородность, устойчивость смеси, образование и выделение твердой фазы. С практической точки зрения интерес представляли данные по влиянию устойчивости и однородности сырья на содержание грига (кокса) в ТУ и коксование в реакторе, а также воздействие на дисперсно-морфологические характеристики ТУ.

Известно, что с увеличением коксуемости сырья и ростом содержания в нем асфальтенов, возрастает содержание грига в ТУ [8]. Установлено, что склонность сырья к образованию кокса в реакторе и грига в ТУ определяется не только общим содержанием асфальтенов, но и брутто характеристикой сырья – коксуемостью. Очевидно, следует учитывать пороговую концентрацию асфальтенов в растворе, условия наращивания их концентрации (температуру и продолжительность нагрева сырья перед поступлением в реактор). Эти явления, в известном приближении, могут оцениваться устой-

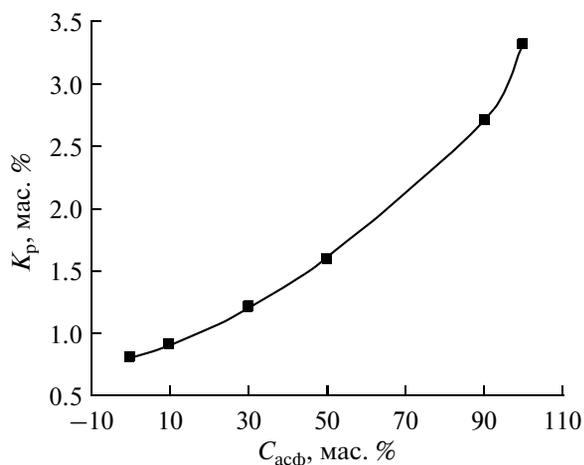


Рис. 3. Зависимость отложений кокса в реакторе от концентрации асфальтенов в смоле пиролиза.

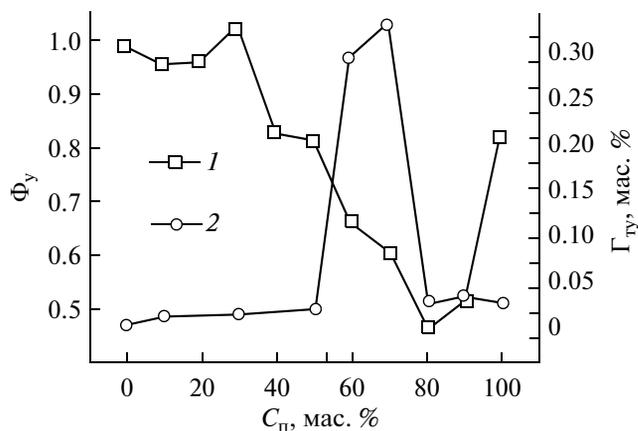


Рис. 4. Влияние концентрации смолы пиролиза в смеси с газойлем каталитического крекинга на фактор устойчивости сырья (1) и содержание грита в ТУ (2).

чивостью сырья к расслоению, которую можно принять как обобщенный показатель коллоидных свойств сырья в условиях производства ТУ. Эффективным методом регулирования коллоидных свойств сырья является направленное компаундирование и применение присадок [9, 10].

Увеличение концентрации смолы пиролиза (в смеси с газойлем), выраженный через фактор устойчивости, влияет на образование коксовых отложений в реакторе и на содержание грита в ТУ (рис. 3, 4), и имеет антибатный характер, подтверждая высказанные положения.

Отложения кокса в реакторе с увеличением содержания смолы пиролиза в смеси (с ростом коксуемости сырья) возрастают монотонно (рис. 3), а содержание грита носит более сложный, S-образный характер (рис. 4). При низких значениях коксуемости содержание грита растет медленно, что подтверждает правильность принятого ранее ре-

шения об ограничении коксуемости дистиллятного сырья (до 2 мас. %). При высоких значениях коксуемости (более 8 мас. %) скорость роста замедляется. Средний участок не совпадает с ранее известными данными, которые носили линейный характер в отличие от новых результатов. Очевидно, что коксуемость сырья по Конрадсону не полностью отражает склонность сырья к образованию грита, хотя и удовлетворительно описывает процесс коксообразования в реакторе. Это означает, что механизмы образования кокса и грита различны. Одна и та же величина коксуемости у различных видов сырья обусловлена различным сочетанием углеводородов, которые могут образовывать молекулярный или коллоидный раствор. Так, увеличение концентрации парафинонафтеновых углеводородов (табл. 1 и 2) повышает содержание грита, что вероятно связано с деасфальтирующим эффектом, приводящим к перехо-

Таблица 2. Влияние устойчивости и типа сырья на коксообразование и структурно-дисперсные характеристики ТУ

Компонентный состав сырья, об. % ГКК : СП *	Фактор устойчивости при 20°C	Количество коксовых отложений, мас. %	Свойства ТУ			
			содержание грита, мас. %	удельная поверхность, м ² /г	абсорбция Дибугилфталата, мл/100 г	коэффициент полидисперсности
100 : 0	0.98	0.8	0.012	56.8	98	1.29
90 : 10	0.95	0.9	0.016	56.5	100	
70 : 30	0.99	1.1	0.017	57.4	102	1.26
50 : 50	0.81	1.5	0.026	57.7	104	
10 : 90	0.55	2.6	0.037	57.1	103	1.36
0 : 100	0.82	3.2	0.031	58.3	106	1.21
АФ	0.98	1.0	0.015	58.9	107	1.17

* ГКК – газойль каталитического крекинга, СП – смола пиролиза.

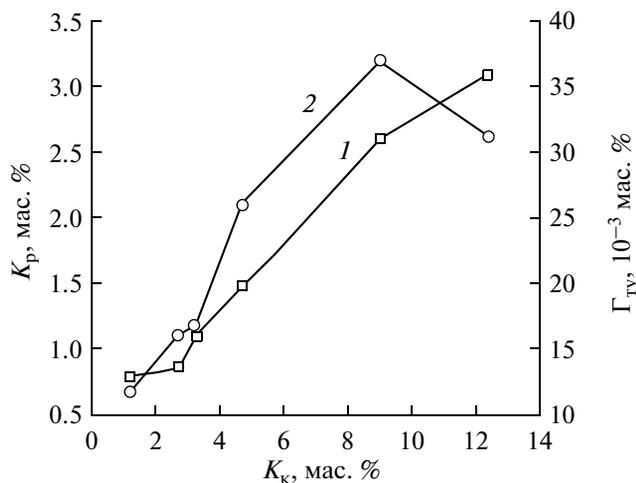


Рис. 5. Зависимость количества коксовых отложений в реакторе (1) и содержания грита в ТУ (2) от коксемости сырья.

ду асфальтенов из раствора в осадок. Это отчетливо видно на рис. 4 при концентрации смолы пиролиза от 50 до 70%. Дальнейшее их повышение уменьшает, а затем и стабилизирует содержание грита, очевидно, вследствие снижения концентрации асфальтенов в растворе и увеличения удерживающей способности дисперсионной среды. Увеличение концентрации асфальтенов до 8.6% в смоле пиролиза (табл. 1) приводит к повышению содержания грита в несколько раз (рис. 5).

Коллоидные свойства сырья, оцениваемые фактором устойчивости, оказывают влияние на дисперсные характеристики ТУ (табл. 2). В частности, на его полидисперсность, оцениваемую по Данненбергу [13]. Чем выше однородность сырья, тем меньше коэффициент полидисперсности и тем выше геометрическая однородность ТУ. Тогда при максимальной устойчивости и однородности сырья следует ожидать некоторого предельного значения однородности ТУ, однако на практике, даже при использовании индивидуальных углеводородов этого не происходит, хотя фактор устойчивости равен единице. Очевидно, что данный фактор не отражает всей совокупности процессов

формирования ТУ, хотя и дает некоторую дополнительную информацию для регулирования соотношения фаз в сырье, которую можно использовать для влияния на качество продукции путем создания благоприятных условий подготовки сырья на заводах-потребителях.

При определении стабильности свойств сырьевых композиций существенное значение имеет определение коэффициента диффузии и диаметра частиц дисперсной фазы. Диффузия в определенной степени препятствует седиментации, и препятствие это тем больше, чем меньше размер частиц дисперсной фазы и чем больше коэффициент диффузии. Уравнение Эйнштейна—Смолуховского позволяет вычислить радиус сферических частиц дисперсной фазы. Абсолютные значения коэффициента диффузии и средний размер частиц зависят от компонентного состава сырья (табл. 3) и изменяются примерно в 1,5 раза, что еще раз подтверждает сложность процесса смешения сырья и его гомогенизации.

Этот метод пригоден для определения размеров частиц в реальных системах [11], но полученные данные являются приближенными, поскольку метод предложен для определения размеров шарообразных частиц. Для изучения реальных углеводородных систем более пригоден седиментационный метод, основанный на равновесном центрифугировании. Влияние состава сырьевой смеси на коллоидные свойства оценивались с помощью коэффициента Тракслера, представляющего собой отношение суммы ароматических углеводородов к сумме парафино-нафтеновых углеводородов и асфальтенов в исследуемой композиции сырья (табл. 4). С повышением содержания смолы пиролиза в системе (ростом растворяющей способности сырья — РСС) количество частиц дисперсной фазы снижается, а их средний размер увеличивается.

Подобный эффект может быть результатом нескольких актов. С ростом РСС определенная доля частиц (преимущественно малого размера) переходит в молекулярное состояние. С другой стороны, часть высокомолекулярных соединений увеличивает толщину сольватной оболочки вокруг частиц дисперсной фазы и, тем самым, увеличи-

Таблица 3. Результаты измерений коэффициента диффузии и диаметров частиц реальных видов сырья в термогазойле

Диффундирующий компонент	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость при 20 °С, м ² /с	Коэффициент диффузии, м ² /с × 10 ¹¹	Диаметр частиц компонента, м × 10 ⁻⁹
Смола пиролиза	1.066	80.7	2.15	1.67
Экстракт газойля	1.009	10.2	2.73	1.36
Термомасло	1.056	47.5	2.33	1.52
Антраценовое масло	1.108	66.0	3.12	1.16
Антраценовая фракция	1.133	7.0	3.17	1.24

Таблица 4. Коллидно-химические свойства сырьевых композиций

Композиция АФ + Г + СП, об. %*	$d \times 10^5$, м	$V \times 10^6$, м ³	$N \times 10^{-7}$, шт	τ , мин	n , 1/мин	$\varphi \times 10^{-3}$	K_g
25 : 75 : 0	3.18	16.4	97.4	1	1500	1.5	6.38
25 : 52.5 : 22.5	8.5	16.4	5.1	2	2500	5.0	6.67
25 : 37.5 : 37.5	10.76	9.78	1.5	2	1500	3.0	6.88
25 : 22.5 : 52.5	10.6	12.08	1.94	2	2000	4.0	7.03
25 : 0 : 75	13.1	18.56	1.57	2	4000	8.0	7.38

* АФ – антраценовая фракция, Г – экстракт каталитического газойля, СП – смола пиролиза; d – средний диаметр частиц дисперсной фазы, м; V – объем осадка в 50 мл сырьевой смеси, м³; N – число частиц дисперсной фазы в 50 мл, штук; коэффициент однородности, ($\varphi = \tau n$); n – число оборотов центрифуги, 1/мин; τ – время центрифугирования, мин; K_g – коэффициент Тракслера.

вается общий размер сложной структурной единицы (ССЕ). Кроме того, увеличение концентрации асфальтенов в системе, с добавкой смолы пиролиза, возможно, уменьшает “длину свободного пробега” частиц дисперсной фазы и способствует коагуляции, что также снижает их общее число (N) и увеличивает диаметр частиц (d). В реальных условиях, вероятно, имеют место все рассмотренные акты, и полученные данные являются суммарным результатом. Результирующий эффект направлен на уменьшение числа и увеличение размеров частиц (рис. 6-1).

При постоянном составе композиции сырья РСС, толщина оболочки и концентрация частиц являются, если не постоянными величинами, то, во всяком случае, мало изменяемыми при отсутствии внешнего воздействия. Ультразвуковое воздействие (УЗ) может оказывать незначительное влияние на РСС, толщину сольватного слоя, в то время как на концентрацию коагулированных частиц оказывает существенное воздействие (рис. 6-2).

Не вызывает возражения то, что при воздействии УЗ наряду с диспергированием агломератов, имеет место и коагуляция вновь образовавшихся частиц. Поэтому этот процесс для стабилизации требует определенного индукционного периода, после которого система может вернуться в состояние, близкое к первоначальному. Однако, если в систему ввести диспергирующую присадку (рис. 6-3), которая может стабилизировать систему, то может быть получен эффект более глубокой гомогенизации, т.е. образуется система с большим числом частиц дисперсной фазы и меньшим диаметром (рис. 6-4). После УЗ-обработки определенная доля частиц дисперсной фазы снова коагулирует в результате процессов седиментации и диффузии; после введения присадки вокруг частиц дисперсной фазы образуется новая сольватная оболочка, в состав которой входят молекулы присадки, препятствующие коагуляции этих частиц. Таким образом, после введения присадки увеличивается количество сложных структурных единиц в системе, но их размер меняется незначительно,

поскольку одновременно увеличивается и упрочняется толщина сольватной оболочки. Заметное влияние на процесс диспергирования оказывает концентрация присадки, причем для конкретных систем она может быть различной; при этом зависимость носит экстремальный характер.

В процессе подготовки сырья на современных заводах определенное время находится под воздействием относительно высоких температур (до 300°С), приводящих к необратимым изменениям: увеличению содержания ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, а также повышению содержания и увеличению диаметра частиц асфальтенов. Суммарный эффект этих процессов влияет на коллоидные свойства сырья и требует оценки его термической устойчивости. Учитывая, что эти изменения в зависимости от продолжительности термообработки носят экспоненциальный характер, а от воздействия температуры – линейный, очевидно, что подготовку сырья целесообразно осуществлять при повышенных температурах и малой продолжительности нагрева, препятствуя реакциям полимеризации и конденсации. Именно поэтому рекомендовано сократить время пребывания сырья в зоне подогрева. С этой целью создаются энерготехнологические агрегаты, использующие тепло отходящих газов в непосредственной близости от реактора и обеспечивающие подогрев материальных потоков процесса получения ТУ [14, 15]. Результаты исследований позволили создать так называемую идеограмму внешних воздействий на коллоидные свойства сырья, позволяющая прогнозировать поведение сырья в процессе подготовки на заводах по производству ТУ.

Таким образом, изучена роль коллоидных и реологических свойств углеводородных фракций в процессе подготовки сырья в производстве ТУ. Предложены методы регулирования качества ТУ сырьевыми факторами.

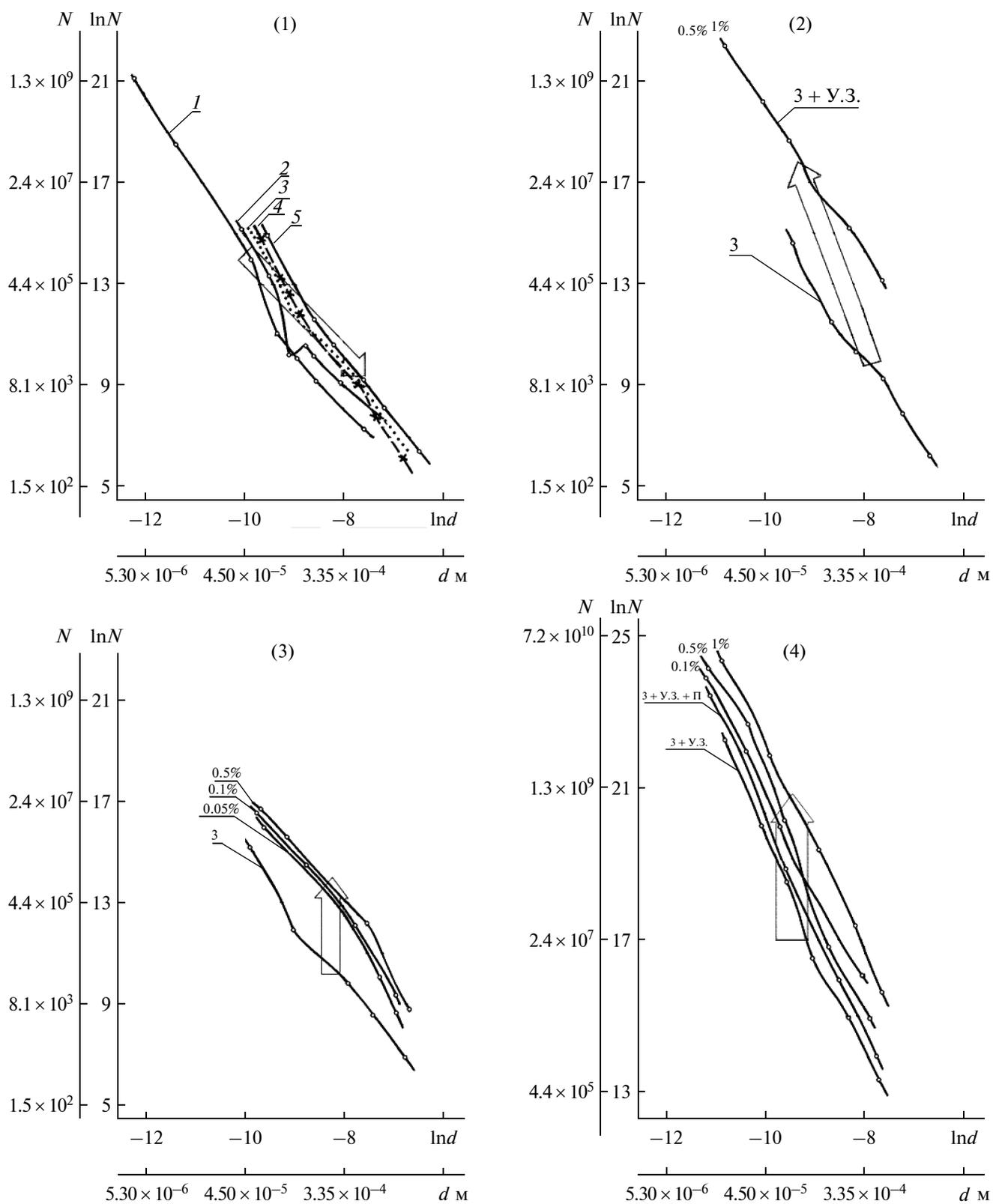


Рис. 6. Влияние внешних воздействий на коллоидные свойства сырьевых композиций: 1 – композиционного состава (РСС); 2 – УЗ-обработки; 3 – присадки (П); 4 – совместного действия УЗ и присадки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большой справочник резинщика. В 2-х частях. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты. М.: ООО “Издательский центр “Техинформ” МАИ”, 2012. 744 с.
2. Carbon Black World 2012. USA. San-Diego, California.
3. Carbon Black Asia Pacific Conference. November 2013, Taipei.
4. Гольмисарян Т.Г., Левенберг И.П. //Мир нефтепродуктов. 2008. № 7. С. 6.
5. Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии/ Под ред. Сафиевой Р.З. и Сюняева Р.З. М.: Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2007. 580 с.
6. Технология переработки нефти. Ч.1. Под ред. Глаголевой О.Ф. и Капустина В.М. М.: Химия, Колосс. 2005. 400 с.
7. Исаев С.И. Термодинамика. М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. 416 с.
8. Гольмисарян Т.Г., Левенберг И.П., Гольмисарян А.Т., Лапшин М.П. / Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 44.
9. Гольмисарян Т.Г., Капустин В.М., Киташов Ю.Н., Мурадов А.В. //Мир нефтепродуктов. 2011. № 1. С. 18.
10. Гольмисарян Т.Г., Вайлов А.В. Нефтепереработка и нефтехимия. Технико-экономические аспекты прогрессивных технологий. Материалы научно-практической конференции 4–7 апреля 2005 г. С-Петербург. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 208 с.
11. Исследования строения, теплового движения и свойств жидкости. / Под ред. Шахпаронова М.И. М.: Изд. МГУ. 1986.
12. Гольмисарян Т.Г., Гилязетдинов Л.П.. Сырье для производства печных углеродных саж. М.: Химия, 1975.
13. Dannenberg E.M., Opie W.H. Rubber World. 1968. № 6. 137. p. 849–863.
14. Анисимов С.А., Иваницкий М.А, Гольмисарян Т.Г. Роль энерготехнологических аспектов в стабилизации качественных параметров полуактивного технического углерода. Технологии нефти и газа. 2006. № 3, с. 75–80.
15. Гольмисарян Т.Г. Энерготехнологический аспект в совершенствовании производства технического углерода. Технологии нефти и газа. № 6, 2010, с. 17–23