

Технологические аспекты решения экологической проблемы кислых гудронов. Тонкослойный термический крекинг

© 2014. А. Д. Зорин, д.х.н., профессор, Е. Н. Каратаев, д.х.н., в.н.с., В. Ф. Занозина, к.х.н., зав. лабораторией, В. И. Фаерман, к.х.н., с.н.с., Е. В. Жебрыков, м.н.с., Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, e-mail: karat-ev@yandex.ru

Рассмотрены химические процессы, происходящие в прудах с кислыми гудронами (КГ), и их влияние на окружающую природную среду. Показано, что основной вклад в токсическую опасность КГ вносят сульфокислоты и продукты их гидролиза и окисления. Проведена оценка различных способов утилизации КГ, в том числе метод термического тонкослойного крекинга КГ, разработанный в Нижегородском госуниверситете. Изучен состав образцов продуктов тонкослойного крекинга КГ, полученных на пилотной установке при различных технологических режимах. С ростом температуры процесса тонкослойного крекинга КГ от 300°C до 500°C доля жидкого топлива достигает 70%. Методом термического тонкослойного крекинга КГ представляется возможным утилизировать КГ с получением жидкого топлива, битумного материала или кокса.

The chemical processes in the ponds with acid tars (AT) and their impact on the environment were considered. It was shown that the main contribution to the AT toxic hazard is made by sulfonic acids, and products of their hydrolysis and oxidation. Different ways to dispose the AT, including the method of thin-film thermal cracking, developed in NNSU, are shown. The composition of samples of the AT thin-layer cracking products, obtained in a pilot plant at different technological regimes was studied. While the process temperature increased from 300 to 500°C, the share of liquid fuel reached 70%. It was shown that it's possible to utilize acid tar getting liquid fuel, bitumen material or char with the method of thin-layer AT cracking.

Ключевые слова: экология, кислый гудрон, крекинг, анализ, битум, жидкое топливо.

Keywords: ecology, acid tars, cracking, analysis, bituminous materials, liquid fuel.

Впервые кислые гудроны (КГ) как отход нефтехимического производства были получены в России более 140 лет назад. КГ образуются на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в качестве побочного продукта при сернокислотной очистке масел, парафинов, жидкого топлива. В России КГ имеются возле каждого НПЗ, где существовала очистка нефтепродуктов с использованием серной кислоты. С тех пор несколько миллионов тонн КГ хранятся под открытым небом в земляных прудах-накопителях. Наиболее значимые с практической точки зрения запасы КГ сосредоточены в Нижегородской и Ярославской областях. В Нижегородской области КГ в количестве ~320 тыс. тонн складированы на трёх площадках: небольшой пруд, содержащий 10–15 тыс. тонн (срок заполнения 1947–1956 гг.) КГ, находится в Сорновском районе г. Нижнего Новгорода на территории ЗАО «АвиаТехМасс», второй пруд объёмом 50 тыс. тонн (1957–1963 гг.) находится в районе 394 км федеральной дороги Н. Новгород – Москва у пос. Берёзовая Пойма, а 250 тыс. тонн КГ заполняют 10 прудов-накопителей

(1964–1991 гг.) в Козинском лесничестве Балахнинского района [1].

В Ярославской области КГ в количестве около 500 тыс. тонн размещены возле НПЗ им. Д.И. Менделеева: пруды с КГ текущей выработки, пруды среднего срока хранения и пруды, заполненные КГ более 50 лет назад [2, 3].

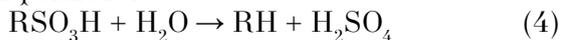
Состав и химические свойства КГ. Кислый гудрон представляет собой практически неразделимую смесь серной кислоты, воды, сульфокислот и органических веществ. В КГ непрерывно протекают химические реакции основных компонентов: сульфокислот RSO_3H , серной кислоты, воды и углеводородов RH_1 с образованием:



Кроме того, происходят окислительно-восстановительные реакции сульфокислот с органическими компонентами реакционной смеси, в которых серная кислота выполняет функцию катализатора (2, 3) [4–6].

Среди непредельных алканов, нафтенов и ароматических углеводородов протекают раз-

личные реакции изомеризации, уплотнения, поликонденсации. Активно идёт взаимодействие компонентов поверхностного слоя КГ с атмосферными осадками и воздухом. В этом случае основной реакцией является гидролиз сульфокислот:



и окисление непредельных и ароматических углеводов.

С глубиной пруда увеличивается плотность КГ, содержание серной кислоты и сульфокислот. На рисунке 1 по данным [6, 7] приведены графики изменения содержания сульфокислот и серной кислоты в КГ от времени их хранения в пруду-накопителе. В таблице 1 приведён типичный состав КГ.

Оценка химического воздействия прудов с КГ на окружающую природную среду. Пруды с кислыми гудронами являются источниками загрязнения воздуха, почвы и

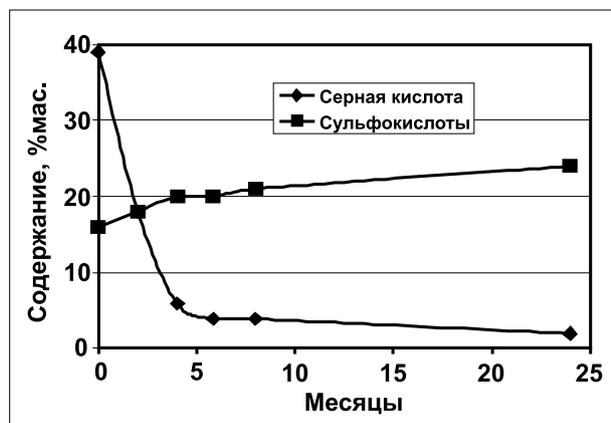


Рис. 1. Изменение содержания сульфокислот и серной кислоты в КГ от времени их хранения в пруду-накопителе

подземных вод и относятся к отходам второго класса опасности для окружающей природной среды [1, 8]. Об этом имеется обширная литература, в основном публицистического характера. Следует рассмотреть экологическую опасность КГ с химической точки зрения, т.е. взаимодействия основных компонентов КГ с окружающей природной средой: воздухом, почвой, подземными водами.

Загрязнение воздушной среды КГ. Компоненты КГ: серная кислота, сульфокислоты, масла, смолы, асфальтены имеют низкое давление пара и не могут быть непосредственными источниками загрязнения атмосферного воздуха. Но при взаимодействии сульфокислот с водой протекает реакция гидролиза (4) и в воздух могут поступать летучие ароматические углеводороды. Кроме того, в воздух постоянно поступает двуокись серы (реакции 2, 3). В таблице 2 приведён состав летучих продуктов гидролиза сульфокислот, образующихся при обычных условиях.

Естественно, концентрация ароматических углеводородов в воздухе над прудом с КГ зависит от температуры, присутствия воды на поверхности пруда, но однозначно в летний

Таблица 2
Состав продуктов гидролиза сульфокислот в КГ

| № п.п. | Компонент | Содержание, % мас. | ПДК ^{а.р.} мг/м ³ | Класс опасности |
|--------|------------------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | Бензол | 22,08 | 0,1 | 2 |
| 2 | Толуол | 69,4 | 0,6 | 3 |
| 3 | Алкилбензолы и ксилолы | 5,92 | 0,2 | 3 |
| 4 | Нафталины | 1,68 | 0,007 | 4 |
| 5 | Прочие углеводороды | 0,3 | - | - |

Таблица 1

Групповой состав органической части образцов КГ, мас. %

| Компонент | Пруд ЗАО «Авиатехмас», глубина 0,5 м | Пруд 394 км Московского шоссе, глубина 0,8 м | | |
|--|--------------------------------------|--|------------------|--------------|
| | | с поверхности | на глубине 0,8 м | 0,2 м от дна |
| 1. Парафино-нафтенновые углеводороды | 15,2 | 14,0 | | |
| 2. Ароматические углеводороды | 9,3 | | | |
| 3. Смолы | 36,0 | 11,0 | | |
| 4. Асфальтены | 31,4 | 26 | | |
| 5. Органические кислоты: | карбоновые | 3,2 | - | |
| | сульфокислоты | 12,1 | 7,0 | |
| 6. Карбены, карбоиды | 2,8 | 5,0 | | |
| 7. Содержание водорастворимых соединений, % мас. от органической части | 3-5 | с поверхности | на глубине 0,8 м | 0,2 м от дна |
| | | 3-5 | 34 | 30 |
| 8. Серная кислота | 3,4 | 0,5 | 2,0 | 5 |
| Плотность, г/см ³ | 1,17 | - | 1,04 | - |

период превышает ПДК в атмосферном воздухе. Однако пруды с КГ не имеют санитарно-защитной зоны, и поэтому часто вблизи прудов с КГ расположены садовые участки и населённые пункты (рис. 2.)

Загрязнение почвы и подземных вод. Загрязнение почвы компонентами КГ происходит чаще всего в результате переливов водной массы пруда в весенний период КГ на рельеф местности. Яркий пример – пруд объёмом 50 тыс. тонн в районе 394 км федеральной дороги Н.Новгород – Москва (рис. 2). На фотографии чётко видно следы потока загрязнителей по лесной местности.

Следует различать два фактора воздействия компонентов КГ на почву. Первое – это поверхностное загрязнение почвы и растительности нефтепродуктами, которые со временем под воздействием кислорода воздуха и света окисляются, полимеризуются и, в определённой степени, подвергаются биодеградации.

Если с переполнением прудов с КГ можно бороться путём откачки водного слоя и нейтрализации (способ реализован на Ярославских прудах) или увеличения высоты обваловки прудов (Балахнинские пруды, рис. 3), то исключить фильтрацию водорастворимых

компонентов КГ в почву через дефекты гидроизоляции не представляется возможным.

Наибольшую опасность для почвы представляют водорастворимые сульфокислоты. Проникая все глубже с атмосферными осадками в почву, сульфокислоты достигают водоносных горизонтов. В этом случае уже ничто не препятствует распространению по направлению движения подземных вод.

По указанной выше причине в настоящее время вокруг Балахнинских прудов сложилась критическая ситуация. Загрязнение подземных вод компонентами КГ уже почти достигло границы санитарно-защитной зоны Тепловского источника подземных вод, из которого снабжается питьевой водой г. Дзержинск (рис. 4) [9]. Основными загрязнителями, которые обнаружены в наблюдательных скважинах вокруг прудов с КГ, являются ароматические углеводороды – продукты гидролиза и окисления сульфокислот, например, фенол, ксилолы и эфиры сульфокислот, формальдегид, а также кальциевые соли сульфокислот. Последние образуются в результате реакции сульфокислот с карбонатными породами.

Технологические аспекты утилизации КГ. Проблема утилизации прудовых КГ в России существует с момента их возникновения.



Рис. 2. Пруд с КГ в районе 394 км федеральной дороги Н.Новгород – Москва, снимок 26 июля 2010 г.



Рис. 3. Пруды с КГ и полигон промышленных отходов ОАО «Корунд» на территории Балахнинского района Нижегородской обл., снимок 26 июля 2010.



Рис. 4. Пруды с КГ на территории Балахнинского района Нижегородской обл.

Предложены десятки способов переработки КГ [2, 3, 5, 7, 8 10–15], которые можно классифицировать по направлениям:

- нейтрализация соединениями кальция и захоронение (реализовано в Европе, США, НПЗ им. Д.И. Менделеева в Ярославской области);

- получение вяжущего для асфальтобетона путём нейтрализации и смешения с отходами производства пластмасс, химико-термическая обработка с серой и резиной, электрохимическая нейтрализация и др.;

- сжигание КГ в котельных совместно с бурым углём, горючими сланцами и торфом (реализованы в Европе, США, С.-Петербурге);

- термическое с получением жидкого топлива и кокса.

КГ всегда рассматривались как потенциальный источник топлива и получения разного рода полезных углеводородсодержащих продуктов, но в России в настоящее время не используется ни один из перечисленных способов переработки КГ, кроме нейтрализации и захоронения.

Перспективным методом получения товарных продуктов из КГ, по-видимому, является метод термического тонкослойного крекинга (ТСК), разработанный в Нижегородском госуниверситете им. Н.И. Лобачевского [3, 15]. Способ получения жидкого (печного) топлива и кокса, жидкого топлива и битумного вяжущего материала, а также конструкция аппарата для проведения крекинга запатентованы [16–18].

Термический тонкослойный крекинг КГ: физико-химические основы. Тонкослойный крекинг – это высокотемпературный крекинг углеводородов, протекающий с высокой скоростью в кинетической области по реакции первого порядка в тонком слое жидкой фазы.

По результатам кинетических и термических исследований крекинг КГ можно представить как непрерывный процесс превращения нескольких групп веществ, содержащихся в КГ, таких как серная кислота, бензо- и полиароматические сульфокислоты, масла, смолы и асфальтены в интервале температуры от 100 до 450°C с образованием в конечном итоге жидкого топлива, битумных материалов (кокса) и газообразных углеводородов [14, 19, 20]. При крекинге КГ имеют место три достаточно выраженных температурных интервала. В каждом из них протекают характерные химические реакции.

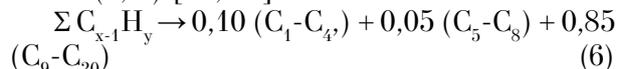
I. Известно, что система сульфокислота – вода – ароматическое соединение – серная

кислота находится в динамическом равновесии [4]. Поэтому при нагревании КГ (обезвоживании) от 100 до 120°C вместе с водяным паром отгоняются продукты гидролиза сульфокислот (4), преимущественно бензол и толуол.

II. Выше 120°C в КГ протекают реакции десульфирования сульфокислот. В первую очередь разлагаются низкомолекулярные бензосульфокислоты (150–220°C), затем сульфокислоты нафталинового ряда (200–300°C) и т. д. Серная кислота в КГ участвует в окислительно-восстановительных реакциях с компонентами реакционной смеси (1), а также выполняет функцию катализатора (3) [4, 5]. В присутствии серной кислоты крекинг сульфокислот сопровождается образованием двуокиси серы, воды и смол (2) [5]. В отсутствие серной кислоты образующиеся при крекинге сульфокислот оксиды серы восстанавливаются углеводородами до элементарной серы и сероводорода:



III. При температуре выше 350°C начинается крекинг высокомолекулярных углеводородов, масел и асфальтенов с образованием газообразных и жидких углеводородов, смол, карбенов и в конечном итоге (выше 500°C) – кокса (6, 7) [21, 22].



Крекинг высокомолекулярных углеводородов в тонкослойном варианте заключается в следующем. Сырьё в разогретом состоянии подаётся тонким слоем на нагретую выше температуры крекинга плоскую рабочую поверхность реактора. На горячей поверхности происходит энергичный нагрев этого слоя. По существу, углеводороды испытывают термический удар. При этом протекают деструктивные процессы: высокомолекулярные углеводороды распадаются на легколетучие углеводороды, битумный материал и в меньшей степени на коксообразные компоненты. Через короткое время битумный материал удаляется из реакционной зоны и процесс повторяется. Технически ТСК осуществляется в непрерывном варианте в оригинальном реакторе при атмосферном давлении. Степень превращения высокомолекулярных углеводородов представляется возможным регулировать толщиной слоя сырья, температурой и временем контакта вещества с горячей рабочей поверхностью реактора.

Например, при прочих равных технологических параметрах в диапазоне температуры

370–420°C продуктами ТСК КГ являются жидкое топливо (20–25%) и вязущий битумный материал (70–75%), а выше 450°C – жидкое топливо (60–65%) и кокс (25–30%).

Объекты и методы исследования

Продукты ТСК КГ были получены на пилотной установке производительностью 10 кг/час. В экспериментах использовались два образца КГ, отличающиеся содержанием сульфокислот.

Образец 1. КГ взят из пруда с 394 км Московского шоссе с глубины 0,8 м. Образец содержал кроме углеводородной части 1,58 мас.%. серной кислоты и 34% водорастворимых сульфокислот, общее кислотное число составляло 108 мг/г КОН. Перед крекингом проба высушивалась при температуре 120°C.

Образец 2. КГ извлечён из пруда, расположенного на территории ЗАО «АвиаТехМас», с глубины 0,5 м. Образец содержал незначительное количество серной кислоты и растворимых сульфокислот, от которых был отмыт водой до нейтральной реакции и высушен при 120°C.

Условия ТСК КГ. Процесс ТСК КГ проведён в трёх температурных диапазонах: в режиме получения жидкого топлива и битумного материала при температурах 350°C и 400°C, а также при 500°C с образованием кокса; давление – атмосферное, газовая среда – азот, время крекинга – 120 сек.

Анализ продуктов ТСК КГ. Битумный материал. Групповой состав КГ и битумного материала определялся по ГОСТ 22245-90 и методикам, приведёнными в работе [23].

Жидкое топливо и газы. Жидкое топливо разделялось на фракции на аппарате АФС-1 по ГОСТ 2177-82.

Анализ состава газов и фракций жидкого топлива проводился на хромато-масс-спектрометре FOCUS DSQ/TRCE GC. Разделение компонентов проб осуществлялось на хроматографической капиллярной колонке TR 5 длиной 60 м, диаметром 0,25 мм в режиме программирования температуры от 60 до 300°C со скоростью 10 град./мин. Скорость газа-носителя гелия составляла 1,2 мл/мин. Масс-спектрограмма регистрировалась в диапазоне массовых чисел 20–300. Идентификация веществ осуществлялась с помощью библиотеки масс-спектров NIST 05. Расчёт концентраций компонентов в пробе проводился по площадям соответствующих им пиков на масс-спектрограмме в режиме регистрации полных ионных токов.

Результаты исследований и их обсуждение

Наиболее существенным фактором, влияющим на состав продуктов ТСК КГ, является температура процесса. Состав продуктов ТСК КГ и содержания в них общей серы, полученных при температуре 350, 400 и 500°C, представлены в таблицах 3-4. Жидкое топливо было разделено на более узкие фракции на аппарате АФС-1. Групповой состав наиболее характерной фракции жидких углеводородов с температурой кипения в диапазоне $T_{кип.}$ 200–250°C, полученных из образцов КГ 1 и 2, приведён в таблице 5.

Жидкое топливо. До 350°C практически завершается крекинг сульфокислот, содержащихся в КГ, в то же время термораспад углеводородов, смол, асфальтенов ещё незначителен. Компонентами жидкого топлива в основном является углеводородная часть сульфокислот. При температуре процесса 400°C жидкое топливо в заметной степени обогащается предельными и непредельными углеводородами, а также полиалкилнафтенами – продуктами крекинга высокомолекулярных углеводородов (табл. 5).

В интервале температуры 400–500°C принципиально изменяется механизм крекинга КГ. Наступает глубокий крекинг углеводородов с образованием значительного количества жидкого топлива и газообразных углеводородов. Так, в газах процесса ТСК КГ при 350 и 400°C практически отсутствуют углеводороды, а двуокись серы является продуктом десульфи-

Таблица 3
Состав продуктов тонкослойного крекинга КГ

| Показатель | Образец 1 | | Образец 2 |
|---|-----------|-------|-----------|
| | 350 | 400 | 500 |
| Температура крекинга, °C | | | |
| Состав продуктов ТСК, мас.% | | | |
| Кокс | - | - | 18 |
| Битумный материал | 65-70 | 65-70 | - |
| Жидкое топливо | 20-25 | 20-25 | 73 |
| Газы, в т.ч., % мас. | 5-10 | 5-10 | 9 |
| 1. Двуокись серы | 99,5 | 99,2 | <0,1 |
| 2. Сероводород | <0,1 | 0,2 | 3,2 |
| 3. Метан | - | - | 24,7 |
| 4. Этан | - | - | 34,2 |
| 5. Этилен | - | - | 24,2 |
| 6. Пропан | - | - | 8,8 |
| 7. Бутан | - | - | 4,9 |
| 8. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) | 0,5 | 0,6 | - |

Таблица 4

Содержание общей серы в продуктах крекинга КГ

| Продукт крекинга КГ | Образец 1 (350–400°C) | | Образец 2 (500°C) | |
|---------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------|------------------------|
| | Распределение, % | Содержание, мас. % | Распределение, % | Содержание, мас. % |
| Кокс | - | - | 11 | 0,5 |
| Битумный материал | 18 | 0,8-0,9 | - | - |
| Жидкие углеводороды | 7 | 0,8-1,0 | 55 | 0,6 |
| Газы | 75 | 99 (SO ₂) | 34 | 3,2 (H ₂ S) |

Таблица 5

Групповой состав жидких углеводородов (фракция T_{кип.} 200–250°C)

| Компонент | Содержание в % мас. | | |
|--|---------------------|------|-----------|
| | Образец 1 | | Образец 2 |
| Температура крекинга, °C | 350 | 400 | 500 |
| 1. Предельные, непредельные углеводороды и полиалкилнафены | 4,9 | 15,4 | 52,8 |
| 2. Полиалкилбензолы | 3,3 | 15,1 | 9,5 |
| 3. Алкилнафталины | 39,5 | 30,2 | 21,9 |
| 4. Флюорены, фенантрены и антрацены | 50,8 | 36,0 | 3,9 |
| 5. Прочие ароматические углеводороды | 1,5 | 3,3 | 11,9 |

рования сульфокислот и разложения серной кислоты (табл. 3); можно видеть, что газы, образующиеся при температуре крекинга КГ 500°C, состоят из лёгких углеводородов, а сера присутствует в виде сероводорода.

Кокс. Если при температуре ТСК КГ 400°C основным продуктом является битумный материал и 20–25% жидкое топливо, то крекинг КГ, образец 2, при 500°C увеличивает долю жидкого топлива до 70%, а остатком является кокс (табл. 3). Более глубокий крекинг углеводородов КГ при температуре 500°C приводит не только к увеличению выхода жидкого топлива, но и его обогащению (табл. 5), высококипящими компонентами. Такое топливо по своим физико-химическим свойствам ближе к печному топливу.

По данным элементного анализа, кокс из КГ представляет собой чешуйчатый материал следующего состава: углерод – 90–96, водород – 4–9 и сера 0,4–0,6% мас. – и мало чем отличается от нефтяного кокса [21].

Битумный материал. С повышением температуры ТСК КГ от 350 до 400°C изменяется групповой состав битумного материала (табл. 6): увеличивается доля смол и уменьшается содержание карбенов и карбоидов. Но по такому основному показателю, как пенетрация, качество битумного материала с ростом температуры крекинга КГ не улучшается. Заметное

увеличение пенетрации наблюдается при добавлении в битумный материал фракции жидкого топлива, с температурой кипения выше 350°C. В патенте [17] рекомендуется смешивать битумный материал с высококипящей частью жидкого топлива, выходящей из дифференциального конденсатора реактора. В результате такого рода технологических приёмов улучшается качество битумного материала.

Таблица 6

Групповой состав битумного материала, полученного из КГ (образец 1), % мас.

| Компонент | Температура тонкослойного крекинга, °C | | |
|----------------------|--|------|-------|
| | 350 | 400 | 400* |
| 1. Углеводороды | 25,5 | 33,7 | 62 |
| 2. Смолы | 13,8 | | |
| 3. Асфальтены | 27,6 | 47,9 | 15,6 |
| 4. Карбены, карбоиды | 33,1 | 18,4 | 17,6 |
| Пенетрация, 0,1 мм | 3 | 3 | 38-41 |

Примечание: * – битумный материал с примесью высококипящих компонентов жидкого топлива.

Заключение

Впервые проведена оценка химического воздействия прудов с КГ на окружающую природную среду. Показано, что основной вклад в токсическую опасность КГ вносят сульфокислоты и продукты их гидролиза и окисления.

Среди многочисленных известных методов утилизации прудовых КГ наиболее приемлемы с экологической стороны методы, преобразующие сульфокислоты в углеводороды. Метод термического тонкослойного крекинга КГ с получением жидкого топлива и битумных материалов наиболее близок к комплексному решению экологической проблемы прудов с КГ.

На пилотной установке исследован состав газов, жидкого топлива и битумных материалов, полученных в различных условиях ТСК КГ.

Литература

1. Состояние окружающей среды и природных ресурсов Нижегородской области в 2008 году. Государственный доклад. Н.Новгород. Министерство экологии и природных ресурсов Нижегородской обл. 2009. 298 с.
2. Мещеряков С.В., Спиркин В.Г., Хлебинская О.А., Люшин М.М. Переработка и утилизация кислых гудронов // Химия и нефтехимия. 2008. № 2. С. 4–6.
3. Филиппова О.П., Соколов Э.М., Володин Н.И. Утилизация отходов производства и потребления – Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2006. 390 с.
4. Брукс Б.Т., Куртц С.С., Бурд С.Е., Шмерлинг Л. Химия углеводородов нефти. Т. 3 М.: НГТЛ, 1959. С. 522.
5. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г., Жарких В.А., Мазгаров А.М., Неяглов А.В. Термическое разложение кислого гудрона в углеводородной среде // Нефтехимия. 1993. Т. 33. № 3. С. 271–276.
6. Денисова Т.А., Фролов А.Ф., Аминов А.Н., Новосельцев С.П. Седиментация серной кислоты в кислых гудронах текущей выработки // Химия и технология топлив и масел. 1987. № 1. С. 9–11.
7. Филиппова О.П. Комплексная утилизация кислых гудронов – крупнотоннажного процесса получения нефтяных масел: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Иваново, 2008.
8. Колмаков Г.А., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д., Занозина В.Ф. Экологический аспект складирования кислых гудронов и их утилизация в товарные нефтепродукты // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 411–422.
9. Гидрогеологическое заключение о состоянии подземных вод в зоне влияния свалки промышленных не утилизируемых отходов и карт кислых гудронов, расположенных в 82 квартале Козинского лесничества Балахнинского района Нижегородской области // Отчет Приволжского регионального центра государственного мониторинга состояния недр. Н. Новгород. 2008.
10. Пархоменко В.Е. Кислый гудрон как технологическое сырьё. М.: Гостехиздат, 1947. 94 с.
11. Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н., Кондаков Д.И. Исследование продуктов термического разложения кислых гудронов очистки масел. // Изв. высш. учеб. заведений. Нефть и газ. 1975. № 10. С. 53–56.
12. Фролов А.Ф., Аминов А.Н., Веселов А.Н., Лысенко Б.Г., Тимрот С.Д. Получение дорожного битума из кислого гудрона // Химия и технология топлив и масел. 1980. № 9. С. 8–9.
13. Албул Ф.П., Кельман И.В., Костенко А.С. Опыт переработки кислого гудрона методом высокотемпературного расщепления // Нефтепереработка и нефтехимия. 1981. № 6. С. 38–40.
14. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. Термический крекинг кислых гудронов в битумы как способ утилизации отходов нефтехимических производств // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 414–418.
15. Дворянинов Н.А., Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Занозина В.Ф. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов и нефтешламов в товарные нефтепродукты // Рециклинг отходов. 2007. № 4 (10). С. 12–15.
16. Патент РФ № 2232179 Реактор для выделения жидкого топлива из некондиционных коксующихся продуктов и отходов нефтепереработки / Смирнов Ю.А., Зорин А.Д., Каратаев Е.Н., Волгина О.Г. Б.И. 2004. № 19.
17. Патент № 2287550 Способ получения битума / Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Сидоров Ю.В., Колмаков Г.А. Б.И. 2006. №32.
18. Патент № 2315079 Реактор для переработки коксующихся отходов нефтепереработки в жидкое топливо и кокс / Зорин А.Д., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Смирнов Ю.А. Б.И. 2008. №2.
19. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Иванов П.С., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. Кинетика термического разложения кислого гудрона // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 2. С. 139–142.
20. Яблоков В.А., Колмаков Г.А., Митрофанова С.В., Занозина В.Ф., Каратаев Е.Н., Зорин А.Д., Гришин Д.Ф. Кинетика термического разложения кислого гудрона // Нефтехимия. 2010 Т. 50. № 3. С. 247–251.
21. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. Деструктивная переработки нефти и газа. М.: Химия, 1968. С. 37.
22. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125
23. Колмаков Г.А., Занозина В.Ф., Хмельова М.В., Охлопков А.С., Гришин Д.Ф., Зорин А.Д. Групповой анализ кислых гудронов // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 3. С. 19–24.