Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№1) 2020 PP.56-66

НЕФТЯНЫЕ ПЕКИ ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ – ЭФФЕКТИВНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

И.О. Дошлов[1], М.Ш. Курбанов[2]

[1]Иркутский национальный исследовательский технический университет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования 664074, Иркутск, Россия

[2]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук РУз, 100125, Ташкент, Узбекистан; kurbanov@iplt.uz

(Получена 21.10.2019)

Рангли металлургияда боғловчи сифатида фойдаланадиган янги инновацион маҳсулот – нефт пекини, олиш бўйича ўтказилган тадқиқотлар натижалари келтирилган. Тадқиқотлар замонавий физико-химиявий усуллар – термогравиметрия, хромато-масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, электронография ва рентгенли спектрал таҳлил асосида ўтказилган. Олинган нефт пекининг характеристикалари А ва $Б_1$ маркали тош-кўмир пекларининг характеристикаларига мос келади.

Приведены результаты исследований разработанного нового инновационного продукта – нефтяного пека, используемого в качестве основного связующего в цветной металлургии. Исследования проведены современными физико-химическими методами: термогравиметрии, хромато-масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии, электронографии и рентгеновского спектрального анализа. Полученный нефтяной пек по своим характеристикам аналогичен каменноугольным пекам марки А и $Б_1$.

The results of investigation of the developed new innovative product – oil pitch, used as the main binder in non-ferrous metallurgy are presented. The studies were carried out by modern physical-chemical methods: thermogravimetry, chromatography-mass-spectrometry, NMR-spectroscopy, electron diffraction and X-ray spectral analysis. The resulting oil pitch is similar in its characteristics to the coal tar pitch of grade A and B_1.

I. ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольные пеки как связующие материалы для цветной металлургии являются морально устаревшим материалом. Они содержат большое количество канцерогенных веществ, полициклических ароматических углеводородов, и их использование создает большие экологические проблемы. Поиск альтернативных связующих привел к проблеме получения экологически чистых нефтяных пеков из тяжелых нефтяных остатков, которые лишены недостатков каменноугольных пеков. С конца 60-х годов 20-го века предпринимались многочисленные попытки получения нефтяных пеков взамен традиционному каменноугольному пеку [1-4]. Причин было несколько: отсутствие прогрессивных технологий, некондиционность нефтяных сырьевых ресурсов, организационные проблемы между производителями и потребителями, неудовлетворительные физико-химические показатели получаемых нефтяных пеков по сравнению с каменноугольными.

Нами совместно с группой компаний «Катализ-проект» (Ангарск, Россия) при поддержке Красноярского инженерного центра ОК «ПАО РУСАЛ» завершены многолетние лабораторные и укрупненные лабораторные испытания нового

инновационного импортозамещающего, экологически чистого нефтяного пека как электронного связующего, а в перспективе и пропитывающего нефтяного пека.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья для получения нефтяных пеков наиболее желательны остаточные нефтяные фракции, обладающие высокой плотностью, ароматичностью и малым содержанием серы. Объектом исследования для получения нефтяных пеков были выбраны тяжелые нефтяные остатки с установки КЖОК (группы компаний «Катализ», Ангарск, Россия).

На рис. 1 показана схема лабораторной установки получения нефтяного пека. В нефтяное сырье вводили специальную активирующую присадку (до 2%) при комнатной температуре (20–25ºС). Тщательно перемешивали. Затем вносили полученную смесь в заранее подогретый до 80ºС автоклав, после чего автоклав герметизировали, продували азотом и опрессовывали на 0.5 МПа. Управление нагревом осуществляли с помощью блока терморегуляции. Пары легких компонентов удаляли через верхний вентиль в холодильник, где они конденсировались и собирались в емкость. Избыточное давление в автоклаве регулировали вентилем, давление контролировали по манометру. После сброса давления подавали острый пар, обеспечивающий эффективное удаление летучих компонентов. Регулирование подачи пара осуществляли с помощью редуктора (мл/мин). По достижении температуры окисления в автоклав подавали воздух.

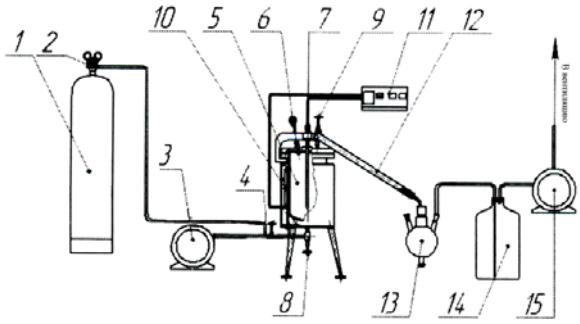


Рис. 1. Схема опытной лабораторной установки получения нефтяного пека: 1 – баллон с воздухом; 2 – редуктор; 3 – паронагреватель; 4 – тройник-вентиль; 5 – автоклав; 6 – манометр; 7 – термодатчик; 8 – нижний вентиль; 9 – верхний вентиль; 10 – рубашка автоклава; 11 – блок терморегуляции; 12 – теплообменник; 13 – приемная емкость; 14 – каплеотбойник; 15 – газовые часы.



Рис. 2. Образец нефтяного пека (гранулированный).

Протекала реакция поликонденсации. Контроль расхода воздуха проводили по реометру. При заданных условиях продолжали проводить процесс окисления, пока промежуточная проба не начинала скалываться. Изучали процесс термолиза нефтяного сырья в герметичном автоклаве при варьировании температуры, давления и продолжительности процесса. Термолиз проводили при температурах

от 420–450°С, давлении от 1–2 МПа и времени термообработки на стадии растворения 5–20 мин. При этом α-фракция (коксовый остаток) преобразуется из низкомолекулярной фракции нефтяных остатков в относительно высокомолекулярную фракцию. Эта реакция протекает с большей скоростью при постепенном нагревании исходной смеси. После проведения эксперимента автоклав постепенно охлаждали при непрерывном перемешивании смеси до температуры 260°С. Охлажденный нефтяной пек выгружали из автоклава.

Несмотря на обилие литературы [3-6], посвященной получению нефтяного пека, в ней практически отсутствуют четкие научные критерии, которые позволили бы по результатам лабораторного анализа оценить пригодность нефтяных остатков в качестве сырья. В связи с этим были затруднены подходы к разработке технологии получения нефтяного пека (рис. 2) из тяжелых нефтяных остатков.

Согласно литературным данным [7-9], проблема управления качеством получения нефтяного пека заключается в нахождении оптимальных технологических решений, позволяющих повышать содержание α-фракции в нефтяном пеке без значительного изменения содержания α_1-фракции (вещества, нерастворимые в хинолине) и температуры размягчения. Останавливая процесс на любой стадии, т.е. регулируя степень превращения тяжелых нефтяных остатков, были получены продукты требуемой степени ароматизации и уплотнения, с определенным содержанием смол, асфальтенов, карбенов и карбоидов.

III. ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Оценку качества опытных образцов нефтяного пека проводили по показателям технического регламента ОК «РУСАЛ» [10]. К стандартным показателям качества пека относятся температура размягчения, выход летучих веществ, коксовый остаток, содержание серы, натрия, содержание канцерогенов, зольность, количество веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине. Эти характеристики определяли стандартными методами, приведёнными в табл. 1.

Оценку опытных образцов проб нефтяных пеков проводили по показателям, нормирующим характеристики каменноугольного пека (ГОСТ 10200-83). Из табл. 1 видно, что во всех образцах нефтяных пеков отсутствуют бенз(а)пирены, что указывает на экологичность пека. Содержание серы и золы было минимально.

Дополнительно исследовали термогравиметрические показатели образца нефтяного пека и данные по качественному составу газов, выделяющихся при нагревании в окислительной атмосфере. Исследования проведены с использованием следующих методов:

– *синхронный термический анализ* (СТА) – исследование тепловых эффектов и изменение веса образца в процессе нагрева и плавления;

– *масс-спектрометрические исследования* количественного состава газовых продуктов при проведении термогравиметрических исследований.

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter. Контроль качественного и количественного составов газовых продуктов термолиза осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 C Aeolos. Данный комплекс позволяет во время нагрева образца одновременно получать данные по изменению веса образца и скорости изменения массы по тепловым эффектам в системе и составу выделяющейся газовой фазы.

Таблица 1. Показатели качества образцов нефтяного пека, полученного из тяжелых нефтяных остатков.

Наименование показателя ОК РУСАЛ	Требование ТР	Метод испытания	Даты получения образцов нефтяного пека			
			№1 19.09.17	№2 21.11.17	№3 25.01.18	№4 29.05.18
1. Температура размягчения, °С (Меттлер)	110-117	ASTMD 3104-99	110.4	115.7	113.1	116.3
2. Температура размягчения, ºС	85-92	ГОСТ 9950	88	91	91	91
3. Вязкость при 155ºС, сПз	1500-5000	ASTMD 4402-87	2924	4525	4149	4216
4. Вязкость при 185ºС, сПз	300-550	ASTMD 4402-87	380	345	423	394
5. Коксовый остаток, не менее, %	55.0	ISO6998	56.5	56.6	56.8	56.3
6. Выход летучих веществ,%	53.0-59.0	ГОСТ 9951	55.4	55.0	56.9	57.1
7. Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция), %, не менее	29.0	ГОСТ 7847	36.9	38.0	35.3	33.0
8. Зольность, %, не более	0.3	ГОСТ 7846	0.2	0.2	0.2	0.1
9. Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, (α_1-фракция), %	5-12	ГОСТ 10200	5,0	5.0	5.0	9.0
10. Действительная плотность, г/см^3	1.35	СТО 9.38-2013	1.145	1.206	1.200	1.173
11. Сера, не более %	0.7	ГОСТ 8606-93	0.22	0,36	0.24	0.18
12. Натрий, не более %	0.022	СТО 9.54-2012	0.0025	0.002	0.0026	0.002
13. Содержание бенз(а)пиренов, мл/г	3.5	Хроматография	следы	следы	следы	следы
14. Содержание воды, %	4.0		0	0	0	0

Навеску нефтяного пека массой 21.85 мг клали в корундовый тигель, помещали в печь и равномерно нагревали со скоростью 10 градусов в минуту до 1000°С. Одновременно с этим в печь подавали воздух со скоростью 70 мл/мин и аргон со скоростью 10 мл/мин. Аргон препятствовал поступлению продуктов окисления в весовую часть прибора, а воздух обеспечивал полное сжигание органической части пробы. В течение времени непрерывно фиксировали убыль массы образца и тепловые эффекты. Характерная термограмма, представленная на рис. 3, показывает изменение массы навески и тепловые эффекты реакции окисления в зависимости от температуры.

Анализ кривых, приведенных на рис. 3, позволяет судить о том, что процесс термического разложения нефтяного пека в окислительной среде протекает в четыре стадии:

– в интервале температур 325–415°С проходит первая стадия окисления исследуемого образца. Данная стадия сопровождается сдвоенным эндотермическим эффектом с максимумом при 396°С. При этом убыль массы составляет 17.44%. Данный процесс обусловлен разрывом слабых химических связей с образованием низкомолекулярных продуктов, что подтверждают представленные масс-спектры;

– в интервале температур 415–525°C проходит вторая стадия окисления исследуемого образца. Данная стадия сопровождается экзотермическим эффектом. При этом убыль массы составляет 18.10%. Этот процесс обусловлен разрывом более сильных химических связей с образованием низкомолекулярных продуктов, что подтверждают представленные масс-спектры.

– в интервале температур 525–800°C проходит третья стадия окисления исследуемого образца. Эта стадия сопровождается экзотермическим эффектом. При этом убыль массы составляет 66.43%. Данный процесс обусловлен разрывом сильных химических связей (в том числе C-C) с образованием в основном CO_2 и H_2O (рис. 4).

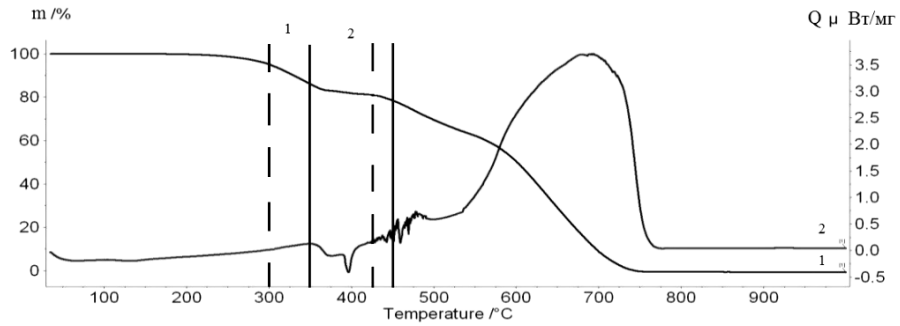


Рис. 3. Изменение массы образца (*m*) и тепловые эффекты (*Q*) реакции окисления. Кривая 1 – потеря массы образца, кривая 2 – тепловые эффекты.

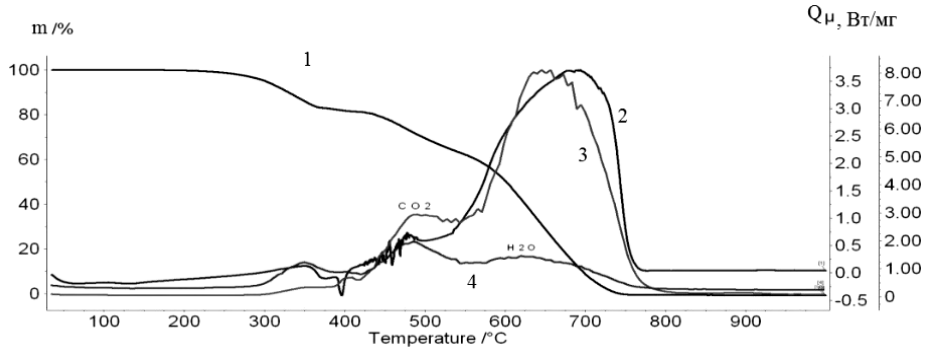


Рис. 4. Потери массы образца *m* (кривая 1), тепловые эффекты *Q* реакции окисления (кривая 2), масс-спектры CO_2 (кривая 3), масс-спектры H_2O (кривая 4).

В процессе окисления представленного образца в интервале температур 290–800°C происходит разложение серосодержащих соединений с образованием SO_2. Количество образованного SO_2 составляет 5 моль. При пересчете на элемент с учетом массы навески количество серы в образце составляет 0.15%. Данный процесс также проходит в три стадии. Сравнительный анализ нефтяных и каменноугольных пеков проводили методами ЯМР спектроскопии ^1H и ^{13}C. По спектрам ЯМР ^1H и ^{13}C, снятых на приборе «спектрометр ЯМР Bruker DPX250», получены сравнительные данные по распределению атомов водорода и углерода по различным углеводородным структурам в каменноугольных и нефтяных пеках.

Анализу подвергали фракцию, растворимую в $CdCl_3$. Из-за сложности химического состава пеки обычно характеризуют групповым составом его фракций, обладающих различной растворимостью в изооктане (петролейном эфире), толуоле и хинолине. По селективности растворения пеки разделяют на следующие фракции:

– γ-фракция, вещества, растворимые в петролейном эфире. Это соединения ароматического и гетероциклического ряда. При повышении температуры γ-фракция переходит в изотропную жидкость и определяет пропиточные свойства пека;

– β-фракция – соединения, растворимые в толуоле, но не растворимые в петролейном эфире. Является фракцией, содержащей высокомолекулярные ароматические соединения, и определяет связующие свойства пека;

– α-фракция – вещества, нерастворимые в толуоле, разделяют на две группы:

– α_2-фракция – вещества, растворимые в хинолине, но не растворимые в толуоле. Нерастворимая часть проявляет свойства, типичные для кристаллографита (кокс).

α_1-фракция – вещества, нерастворимые в хинолине. Имеет свойства полимера, но с двумя температурными переходами, т.е. представляет собой набор высокомолекулярных соединений, определяет возможность образования мезофазы и отвечает за графитирующие свойства пека.

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C позволяют оценивать состав пеков без разделения на фракции, что в сочетании с точностью метода и скоростью записи спектров ЯМР ^{1}H повышают экспрессность такого метода анализа.

Исследованию подвергали образцы нефтяного пека из разного сырья и для сравнения образцы каменноугольного пека двух производителей. Образцы 1 – пек нефтяной КЖОК, 2 – пек из тяжелой смолы пиролиза этиленового производства, полученный методом КЖОК, 3 – пек каменноугольный (Запорожье), 4 – пек каменноугольный (Россия). Анализ полученных спектров ЯМР ^{13}C позволяет отметить качественные особенности строения компонентов пеков 1-4. В первую очередь, это отсутствие сигналов в диапазоне 150–200 м.д. Этот факт позволяет с уверенностью установить отсутствие в структурах компонентов пеков карбонил- и карбоксил-содержащих фрагментов. Также можно утверждать об отсутствии О-алкил и О-арил функциональных групп, для которых характерны сигналы в области спектра 50–60 м.д. и 145–160 м.д. соответственно (рис. 5).

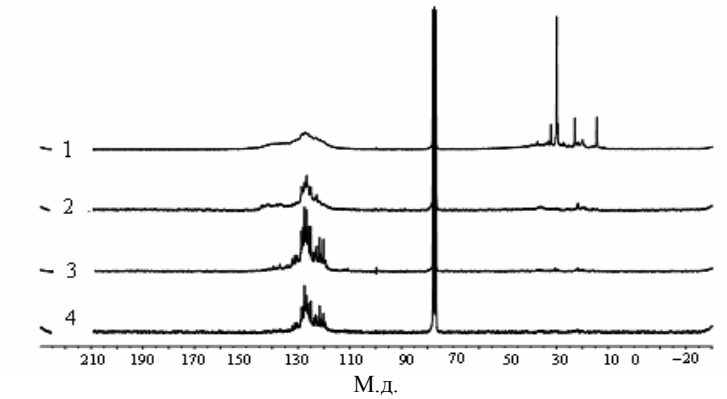


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{13}C образцов пеков 1-4. Интенсивный сигнал при 77 м.д. принадлежит растворителю.

Для нефтяного пека 1 в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются узкие интенсивные сигналы в диапазоне 10–30 м.д., характерные для насыщенных линейных алифатических цепей. По данным относительной интегральной интенсивности этих сигналов длину таких фрагментов можно оценить в 7–8 углеродных атомов. Интегральные интенсивности всех сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C были нормированы на 100 единиц и приведены в табл. 2. Для нефтяных пеков 1 и 2 наблюдается больший вклад сигналов спектра ^{13}C в области 130–150 м.д. по сравнению с угольными пеками. Эта область спектра отвечает резонансам четвертичных атомов ароматических структур, непосредственно связанных с алифатическими фрагментами (С ар-алкил группы).

Так же, как и протонные спектры, спектры ЯМР ^{13}C угольных пеков 3–4 более разрешены, что дополнительно может указывать на более простой состав компонентов пека, не подверженных полимеризации.

Таким образом, сравнение данных в спектрах ЯМР ^{13}C для нефтяных и каменноугольных пеков, приведённых в табл. 2, позволило обнаружить существенную разницу в содержании ароматических и алифатических углеводородов в составе пеков. Отношение $C_{ар}/C_{ал}$ образца позволяет количественно оценить долю соответствующих ароматических и алифатических фрагментов в их смеси.

Рентгенодифракционный анализ образцов нефтяного пека для определения примеси проводили на дифрактометре ShimadzuXRD-7000 на трубке с медным анодом Cu и Kα-излучением. Препараты для съемки готовили набивкой измельченных образцов в кюветы диаметром 25 мм. Дифрактограммы снимали со скоростью 1 градус в минуту с шагом 0.02 градуса в диапазоне углов 5–70°. Идентификацию фазового состава осуществляли в программе ИПС ФИ.

Результаты анализа: содержание натрия – 28 ppm, железа – 182 ppm, ванадия – 270 ppm, других элементов суммарно 164 ppm.

Таблица 2. Вклады спектральных интенсивностей сигналов от различных диапазонов (в %) по данным спектров ЯМР ^{13}C.

Образец	Спектральный диапазон, м.д.				$\Sigma C_{ал}$	Спектральный		$\Sigma C_{ар}$	$C_{ар}/C_{ал}$
	0-17	17-25	25-41	41-60		90-133	133–160		
1	4.1	8.2	23.5	5.2	41	43	16	59	1.44
2	0.7	4.2	7.9	3.2	16	61.5	22.5	84	5.25
3	0.7	1.5	2.6	1.2	6	84.5	9.5	94	15.67
4	1.6	2.5	2.6	2.3	9	87.1	3.9	91	10.11

Электроннографические исследования проводили для определения влияния добавок на изменение его структуры и реологических свойств. Электронные микрофотографии поверхности нефтяных пеков, полученные из тяжелых нефтяных остатков с применением модифицирующих добавок, были получены на растровом электронном микроскопе «Tesla BS-242E» с максимальным увеличением до 1500 раз. Как видно из снимков (рис. 6), введение различных модифицирующих добавок существенно изменяет поверхность нефтяного пека. На всех снимках четко прослеживается образование частиц кокса.

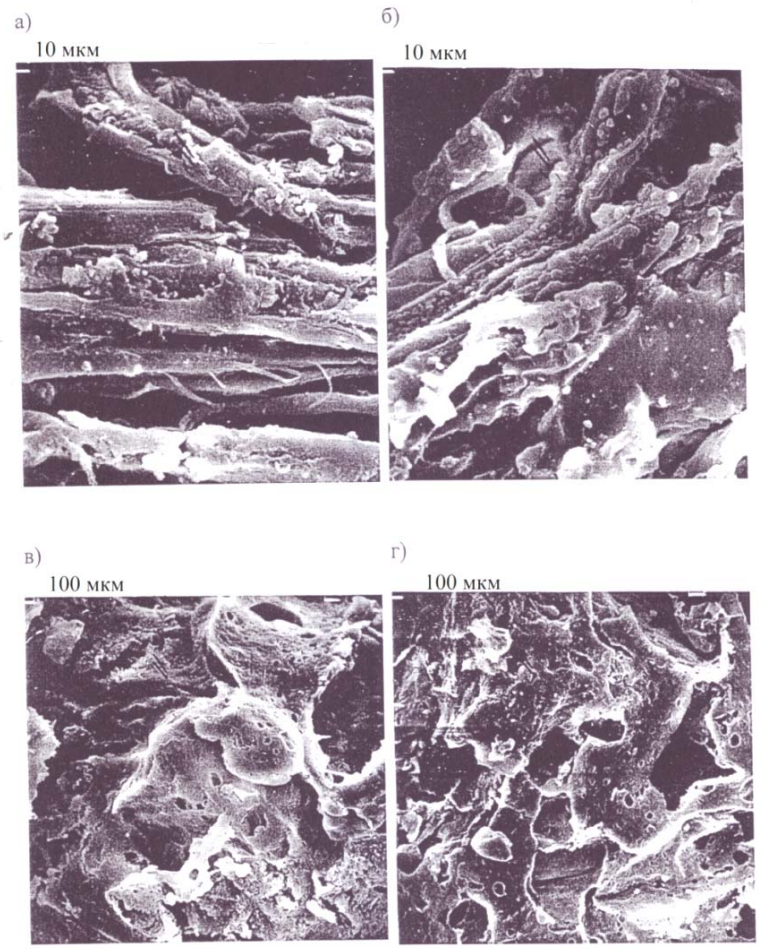


Рис. 6. Электронные микрофотографии в растровом электронном микроскопе с разрешением ×1500 поверхностей нефтяных пеков, полученных из тяжелых нефтяных остатков: а) фталевый ангидрид (1%), б) уротропин (0.1%), в) бензойная кислота (1%), г) тяжелая смола пиролиза (5%).

Хромато-масс-спектрометрия: при исследовании нефтяных пеков, полученных из тяжелых нефтяных остатков, впервые была применена методика определения 3.4-бензпиренов и полициклических ароматических углеводородов методом низковольтовой масс-спектрометрии. Известно, что потенциал ионизации углеводородов, входящих в состав нефти, имеет различные значения, так для арены 7-9,24 эВ, алканы с 13 эВ и выше, нафтеновые углеводороды более 11 эВ, поэтому используем диапазон ионизирующих электронов от 9 эВ и ниже. В масс-спектре будут оставаться только пики молекулярных ионов ароматических соединений. На рис. 7 и 8 приведены хромато-масс-спектры каменноугольных и нефтяных пеков, из которых отчетливо видно, что молекулярный ион, соответствующий массе 252 М/е (3,4-бензпирен), в каменноугольном пеке составляет до 30% интенсивности, в то время как в нефтяном пеке его содержание менее 1% интенсивности. Энергия ионизирующих ионов составляет 11.5 эВ.

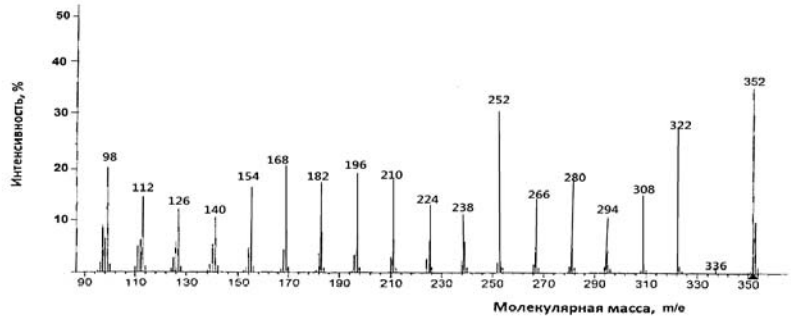


Рис. 7. Хромато-масс-спектр каменноугольного пека (Запорожье). Молекулярный пик 252 – 3,4-бензпирен.

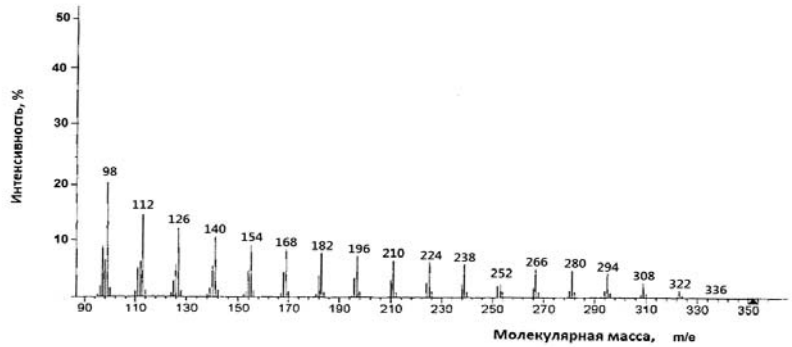


Рис. 8. Хромато-масс-спектр нефтяного пека из тяжелых нефтяных остатков.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен нефтяной пек с высокими физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, сравнимыми или превосходящими показатели каменноугольных пеков марок А и $Б_1$. Опытные образцы были исследованы и испытаны в лаборатории ИТЦ ОК РУСАЛ (Красноярск) с положительными результатами как самого нефтяного пека, так и получения на его основе анодной массы.

Характеристики нефтяных пеков наглядно свидетельствуют о принципиальной возможности получения экологически чистого нефтяного пека (полное отсутствие бенз[а]пирена, с минимальным содержанием серы). Применение этого нефтяного пека не требует модернизации и реконструкции технологических линий алюминиевых заводов, работающих по технологии Содерберга (самообщигающиеся аноды).

В нефтяном пеке пониженная зольность, минимальное содержание механических примесей и полное отсутствие содержания воды.

Содержание кристаллического натрия по сравнению с каменноугольным пеком минимальное. Большое содержание натрия всегда приводит к повышенному расходу анодов при производстве алюминия.

Процесс получения нефтяного пека по сравнению с каменноугольным пеком более технологичен и экологичен.

При установлении структуры нефтяных пеков были использованы современные инструментальные методы: термогравиметрия, ЯМР-спектроскопия, рентгенодифракционный и рентгенографический анализ, хромато-масс-спектрометрия.

Разработана методика качественного и количественного экспресс анализа 3-4-бенз(а)пиренов, а так же полициклических ароматических углеводородов в нефтяных и каменноугольных пеках, которая основана на использовании молекулярной масс-спектрометрии с низкими энергиями ионизирующих электронов.

Технология производства нефтяного пека имеет очевидные преимущества перед остальными аналогичными технологиями производства нефтяных связующих материалов за счет своей простоты и эффективности.

Процесс обеспечивает постоянство физико-химического состава и стабильность эксплуатационных характеристик полученного нефтяного пека.

Нефтяной пек возможно использовать в жидком или гранулированном виде.

Организация производства нефтяного пека значительно повысит эффективность использования нефтяного кокса и мобилизацию дополнительных резервов качества и эксплуатационной стойкости изделий за счет применения наполнителя и связующего одной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. З.И. Сюняев. Нефтяной углерод (Москва, Химия, 1980).
2. И.Р. Хайрудинов. Опыт производства и применения нефтяных пеков (БашНИИ НП, 1994).
3. Л.В. Долматов, Химия и технология топлив и масел №7, 8-9 (1987).
4. И.О. Дошлов, Н.П. Коновалов. Адгезия и адгезивы. Монография (Германия, 2017).
5. У.М. Смакова, М.В. Федосеева, В.А. Будник, Нефтехимия и нефтепереработка №1, 19-22 (2019).
6. I. Doshlov. International Conference on Aviamechanical Engineering and Transport, Advances in Engineering Research **158**, 94-99 (AviaENT, 2018).
7. Д.Ф. Варфоломеев и др. Перспективы производства и применения НСД при получении металлургического кокса из шихт с повышенным содержанием слабоспекающихся и неспекающихся углей (Москва, ЦНИИТ Энефтехим, 1990).
8. Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт, Е.А. Селина, Техника и технологии №5 (Журнал Сибирского федерального университета, 2012).
9. И.Е. Кузора, О.И. Дошлов, В.М. Моисеев, И.О. Дошлов, Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний №5, 14-20 (2015).
10. В.В. Супрунов. Получение спекающих материалов из тяжелых остатков нефтей. Автореф. дис. канд. техн. наук (Свердловск, 1969).
11. Межгосударственный стандарт ГОСТ 10200-83 Пек каменноугольный электродный. Технические условия (утв. постановлением Госстандарта СССР от 28 декабря 1983 г. N 6487).
12. Б.В. Щербаков, И.О. Дошлов, И.В. Лубинский, И.П. Лебедева, К.И. Чижик, Д.Г. Лазарев и др. Патент № 2415972 РФ, МПК C25C3/12, C25C3/06 Ингибитор для анодной массы самообжигающегося анода алюминиевого электролизера № 2009106900/02, заявл. 26.02.2009; опубл. 10.04.2011, Бюл. №10.
13. И.Р. Хайрудинов и др. Кокс и химия № 9, 11-12 (1988).

14. Л.В. Долматов, И.Р. Хайрудинов, Р.Г. Галеев, Химия и технология топлив и масел №1, 4-6 (1988).
15. И.О. Дошлов. В сборнике: 72-я Международная молодёжная научная конференция «Нефть и газ 2018». Сборник трудов РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина 110-120 (2018).
16. V. Mann. The Soderberg Technology: Problems or Advantages in the Future. Light Metals, 181-183 (2006).
17. Патент № 2397276 РФ, МПК C25C3/12 Анодная масса для формирования самообжигающегося анода алюминиевого электролизера. Ёлшин Н.А., Дошлов И.О., Осипов Д.И., Лубинский И.В., Лебедева И.П., Лазарев Д.Г. и др. № 2009106902/02, заявл. 26.02.2009; опубл. 20.08.2010.
18. И.О. Дошлов, И.А. Ушаков, И.А. Баторова, В.А. Кузнецова. В сборнике научных трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий «Переработка природного и техногенного сырья», 128-132 (2018).