

Ташполотов Ы. , Асанов Р., Абдалиев У.К.

Физико-химические особенности получения водоугольного топлива

Развитие мировой экономики и устойчивая тенденция к росту цен на нефтепродукты приводит к интенсивным поискам новых технологий переработки углей, разведанные запасы которых более чем в 20 раз превышают запасы нефти. В настоящее время в таких странах, как КНР, Япония, Италия, США, Швеция, Россия особое внимание уделяется водоугольным суспензиям как реальной альтернативе жидким топливам из нефти[1,2]. В первую очередь это связано со значительным научным и техническим потенциалом, накопленным этими странами в области получения, транспортировки, хранения и сжигания водоугольного топлива (ВУТ) в котельных установках ТЭЦ, парогазовых и газовых турбинах.

В США при поддержке Министерства энергетики реализуется программа использования угля в промышленной и бытовой энергетике (программа «Чистый уголь») с общим объемом финансирования в 6 млрд. долларов на ближайшие 6-10 лет. По данным американских источников его широкое внедрение сдерживается относительно высокой стоимостью углеобогащения и ценовой политикой железнодорожных компаний, противодействующих прокладке магистральных углепроводов. При цене на нефть 35 долларов за баррель и более и снятия ограничений на строительство углепроводов прогнозируется начало интенсивного применения водоугольного топлива в различных областях промышленности США[1].

В КНР для технического руководства по внедрению водоугольного топлива создан Государственный центр водоугольных суспензий угольной промышленности. В 2001 г. в Китае таких суспензий потреблялось более 2,0 млн.т в год. Приготовление топлива велось на 8 заводах мощностью до 600 тыс.т в год. Потребителями стали ТЭЦ, ранее работавшие на мазуте, предприятия химической, металлургической, целлюлозно-бумажной и других отраслей промышленности. В ближайшие 20 лет планируется довести мощности по производству ВУТ до 100 млн.т в год[1].

Одним из путей увеличения выработки электрической и тепловой энергии топливно-энергетическим комплексом Кыргызстана является увеличение доли угля в сжигаемом сырье. В перспективе прирост генерирующих мощностей будет осуществлен и за счет тепловых электростанций на низкосортных углях Каракечинского угольного бассейна, объем потребления которых, ежегодно возрастет.

Увеличение доли угля в выработке тепловой и электрической энергии в Кыргызской Республике(КР), требует разработки энергетически и экологически совершенных технологий переработки и сжигания угля. Одним из наиболее экономически обоснованных и экологически целесообразных

топлив на крупных ТЭЦ страны и котельных является применение суспензионного водоугольного топлива.

В КР ежегодно образуется большое количество отходов угледобычи, являющихся отличным сырьем для получения ВУТ. Получаемое в настоящее время ВУТ уже сегодня конкурентоспособно как по отношению к потребляемому углю, так и по отношению к жидкому и газообразному топливам, применяемым при сжигании в ТЭЦ и котельных. Стоимость ВУТ, приготовленного из отходов угледобычи, в пересчёте на тонну условного топлива ниже стоимости мазута в 2-4 раза и не превышает 15-20% цены исходного угля на месте его добычи. Создание новых видов водоугольных топлив ВУТ сведет к минимуму затраты на переоснащение котлоагрегатов ТЭЦ и сделает его конкурентоспособным по отношению к мазуту и дизельному топливу при сжигании в котлоагрегатах ТЭЦ и котельных.

В настоящее время водоугольное топливо представляет собой дисперсную композиционную систему, состоящую из тонкоизмельченного угля (60-65 %), воды и реагента-пластификатора, приготовляемая из угля, углесодержащих отходов и угольных шламов. Основная масса угольных частиц в разработанных ВУТ имеет размер 10-200 мкм [1]. Такие ВУТ могут использоваться при сжигании в котлоагрегатах ТЭЦ.

В связи со значительным содержанием крупных частиц в ВУТ и наличием инертной водной фазы (до 60 %) требуется тепловая стабилизация зоны воспламенения таких ВУТ во время розжига, которая обеспечивается мазутным или газовым факелом, дугой плазмотрона или другими методами. Кроме того, присутствие минеральной части в ВУТ до 20-25% вызывает необходимость установки оборудования для золоулавливания и золоудаления, что требует серьезных капиталовложений на переоборудование котлов ТЭЦ. Эти причины и являются основным сдерживающим фактором широкого распространения ВУТ во многих странах.

Мы считаем, что широкое применение ВУТ в качестве альтернативы жидким топливам из нефти (дизельному топливу (ДТ) и мазуту) в основном зависит от успешного решения нижеследующих физико-технологических задач[1,2]:

- измельчение исходного угольного сырья до уровня 10 мкм и ниже при энергозатратах ниже существующих (в настоящее время эти затраты составляют ~ 30-35 кВт/ м³);

- глубокая деминерализация угольной суспензии до содержания солей менее 2÷3%;

- получение на основе деминерализованной угольной дисперсии ВУТ с необходимыми технологическими(теплофизическими, реологическими) свойствами.

Решение поставленных задач позволит создать топливо для котельных, не требующее их переоборудования.

В [3], нами измельчение и фракционирование угольного сырья до уровня 10 мкм и ниже проводились с использованием гидродинамической

кавитации. В результате кавитации происходит механо-гидродинамическая деструкция и разрушения частиц угля. А использование воды в качестве энергоносителя позволяет реализовать высокую эффективность измельчения и низкие энергозатраты. Применение эффекта кавитации в переработке исходного сырья в результате возникающих в системе гидродинамических нагрузок и ударных волн приводит к разогреву вещества и возрастанию давления и тем самым это обуславливает эффективность метода.

Наряду с вышеуказанным, мы предлагаем совместить процесс тонкого измельчения с деминерализацией углей. Интенсивная гидродинамическая кавитация позволит одновременно проводить глубокую деминерализацию угля, эмульгирование водной фазы и введение пластифицирующих добавок.

Проведенные нами экспериментальные работы и литературные данные указывают на то, что интенсивная механическая и гидродинамическая обработка приводит к:

- активации углей вследствие разупорядочения структуры и образования дефектов;
- переходу угольных частиц в ультрадисперсное состояние, обладающее высокой реакционной способностью, что увеличивает скорости гетерогенных процессов и вызывает значительное изменение равновесных параметров, характеризующих реакционную способность вещества угля.

Предварительно осуществляемая глубокая деминерализация твердой фазы угольной суспензии методами флотации обеспечивает снижение зольности топлива до 3%. Согласно литературным данным[1], перевод деминерализованного угля в ВУТ с дисперсностью менее 10 мкм позволит снизить температуру воспламенения, которая у существующих ВУТ составляет ~ 500 °С. Перевод деминерализованного угля в ультрадисперсное состояние со средним размером частиц < 1 мкм позволит довести температуру воспламенения угольной дисперсии до температуры воспламенения дизельного топлива (~350 °С) и при этом получить реологические свойства ВУТ, близкие к ДТ. Это даёт основания предполагать, что водоугольная суспензия на основе угля в ультрадисперсном состоянии будет иметь потребительские характеристики, близкие к обычному дизельному топливу.

В качестве объекта исследования использовали угли Узгенского угольного бассейна(месторождения Кара-Добо), физико-химические свойства которых представлены в таблице 1:

Влажность,%	Летучесть,%	Зольность,%	Сера,%	Высшая теплота сгорания, ккал/кг
0,42	11,6	1,52	0,09	7896

Каменные угли месторождения Кара –Добо Узгенского угольного бассейна измельчались с помощью дробильных устройств и фракции с дисперсностью

более 50 мкм отсеивали на сите и полученные угольные порошки добавляли в активированную воду.

Из литературных данных[4,5] известно, что наличие в жидкости твердых частиц (низкоразмерных) определенного состава, числа, концентрации, формы, размера и других физико-химических, технологических параметров способно существенным образом изменять с одной стороны исходные свойства самой жидкости и с другой свойства наполнителя. В этом смысле суспензия представляет жидко-микротвердофазную квазиравновесную систему, имеющую все признаки классического композиционного материала.

Исходя из этого, суспензию можно условно классифицировать как специфический жидкофазный композиционный материал, обладающий широкими функционально-технологическими возможностями и физико-химическими и потребительскими свойствами [4,5].

В известных способах процесс приготовления различных суспензий, состоящих из механической смеси жидкой фазы (наполнителя), разделен по времени. При этом фракционирование и диспергирование твердого продукта осуществляется механически, а затем происходит его смешивание с жидкой матрицей. При этом процесс смешивания может сочетаться с измельчением наполнителя, сепарацией и другими процессами. Такая последовательность действий снижает эффективность активации жидкофазной матрицы частицами твердого наполнителя[4].

В наших экспериментах получения микросуспензий, совмещался процессом фракционирования угольных частиц с дальнейшим процессом образования жидко-микротвердофазной суспензии.

Суть нашей методологии состоит в том, что струя ультрадисперсных угольных частиц после прохождения сопла Лавая, направлялся на преграду, с которой после динамического взаимодействия с поверхностью стеклянной емкости происходит микроразрушение с отделением от поверхности микро- и ультрачастицы угля (макро частицы угля оседают на дно емкости). Отделившиеся относительно мелкие угольные частицы далее смешиваются с воздухом и переходят во вторую емкость, где взаимодействуют также с ее поверхностью. Во второй емкости происходят такие же процессы как и в первом, т.е. относительно крупные частицы угля оседают на дно емкости, а высокодисперсные смешиваются с воздухом и попадает в третью емкость и т.д. После многократного фракционирования угольных частиц высокодисперсные попадают в емкость с жидкостью и смешиваются с ней. В емкости с жидкостью оседание высокодисперсных частиц угля не происходит из-за их низкоразмерности. Наши исследования показали, что размер угольных частиц, многократно отделившихся от поверхности материала емкости, имеет микро- и ультраразмеры, причем ультрачастицы угля полностью растворяются в рабочей жидкости[3].

Такая гидроударная технология многократного фракционирования является новым способом активации жидкостей и получения высокодисперсных частиц угля и жидко-микро(ультра)твердофазной

суспензии. Основными факторами, приводящими к активации и лежащими в основе технологии получения жидко-ультратвердофазной суспензии данным методом, являются: многократный гидроудар частицы угля о преграду емкости и их диспергирование, а также фракционирование угольных частиц[3].

Управление функциональной активностью различных жидкостей может осуществляться варьированием давления потока с частицами, размера емкости для фракционирования, количества каскада фракционирования, диаметра сопла для микрогетерогенной фазы и других технологических параметров всего процесса[3,6]. Таким образом, гидроударная, многокаскадная фракционная технология позволяет обеспечить совмещение процессов образования высокодисперсной твердой фазы и суспензии в целом, повысить функциональную активность последней.

К положительным параметрам предлагаемого способа получения активированных угольных суспензий следует отнести легкую управляемость процессом, получение суспензий в промышленных масштабах, отсутствие ограничений на прочностные характеристики твердой фазы.

К основным активирующим факторам предлагаемого гидроударного способа получения активированных суспензий на основе высокодисперсных частиц углей необходимо отнести следующее:

- образование высокодисперсных частиц угля после многократного фракционирования непосредственно внутри жидкой матрицы;
- развитую (большую) поверхность частичек угля;
- воздействие на жидкость механо-химических, физических и других процессов, происходящих после соприкосновения с высокодисперсными частицами угля.

К таким процессам относятся многоразовое гидродинамическое, ударно-акустическое воздействие и др. на поверхность емкости, приводящее, как известно, к активации самой жидкой матрицы (к возможности проявления синергетических[7] эффектов активации). Это объясняется тем, что гидроударная активация жидкости в сочетании со сверхактивными частицами угля(наполнителя) может привести к появлению нелинейных эффектов в функциональных свойствах конечного продукта, которыми не обладали его исходные элементы (компоненты). Другими словами, классическое правило «смесей» может не выполняться, т.е. создаются все необходимые и достаточные условия для проявления синергизма в свойствах активированной по предлагаемому способу суспензии.

Полученную суспензию в жидкой матрице также обрабатывали с помощью электрического и магнитного полей[8] с целью исследования их влияния на структуру водоугольной суспензии.

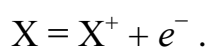
Гидродинамическое диспергирование анизотропных частиц угля в жидкой матрице и дальнейшая обработка суспензии с помощью электрического и магнитного полей дают возможности получения водоугольной суспензии с новыми технологическими свойствами. Вместе с

этим это дает возможность управления свойствами ВУТ(суспензии) в электрических и магнитных полях.

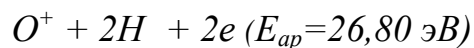
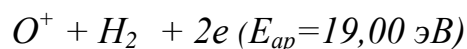
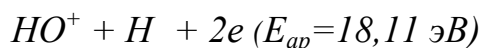
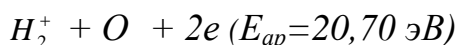
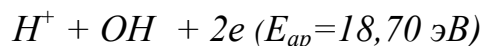
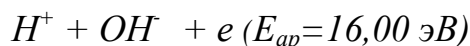
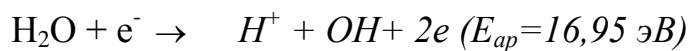
Рассмотрим в отдельности влияния кавитации, электрического и магнитного полей на структуру ВУТ.

1. Химические процессы, происходящие при электрофизической активации воды.

Известно, что потенциал ионизации атома[9,10] - минимальная разность потенциалов U , которую должен пройти электрон в ускоряющем электрическом поле, чтобы приобрести кинетическую энергию, достаточную для ионизации атома и необходимая для удаления электрона из атома на бесконечность в соответствии с уравнением

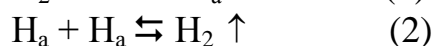
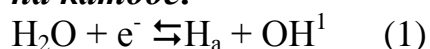


Ионизация молекул(атомов) анализируемого вещества(вода, суспензия) происходит в электрическом поле. Например, чистая вода обладает амфотерными свойствами, обусловленными способностью воды к ионизации и может выступать как в роли кислоты, так и в роли основания в химических реакциях обмена и гидролиза:

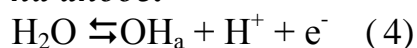


В процессе электрофизической ионизации[8] воды при потенциалах, превышающих потенциал разложения воды (1,23эВ) происходят следующие электрохимические реакции:

на катоде:



на аноде:



где H_a , O_a – продукты реакций, удерживаемые на поверхности катода или анода адсорбционными силами.

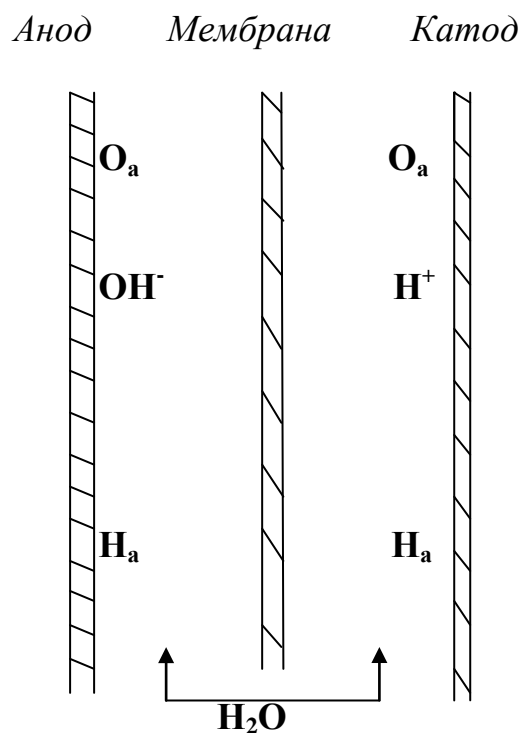
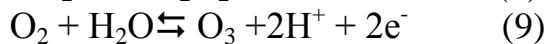
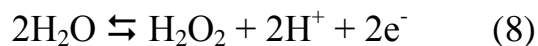


Рис.1. Электрофизическая активация воды в двухкамерной электроионизационной системе

Наряду с вышеприведенными реакциями, возможно также образование перекиси водорода и озона:



Кроме того возможны также другие типы реакций : восстанавливаются органические соединения (спирты), трехвалентные металлы и др.

Действительно в 1990 году Г.А. Домрачевым и Д.А. Селивановским сформулирован о существовании механохимических реакций ионизации и диссоциации воды[11]. При этом, вода рассматривались как динамически нестабильный квазиполимер состава $(\text{H}_2\text{O})_n$ с частично ковалентной на 10% водородной связью[12,13].

Отметим, что эти и другие образовавшиеся под действием электрического поля валентнонасыщенные частицы (радикалы) обладают повышенной реакционной способностью.

2. Физические процессы, происходящие под действием магнитного поля в суспензии.

Внешнее поле, действуя на дипольные моменты частиц, вызывает изменение ориентации длинных осей частиц. Это означает, что хотя и концентрация дисперсной фазы (угля) мала, но тем не менее достаточна для того, чтобы в водоугольной суспензии осуществлялось так называемое коллективное поведение [7,14].

При очень низкой концентрации угля в растворе, вращение частицы происходит независимо от остальных частиц, а при концентрации выше некоторой, повороты частиц оказываются взаимозависимыми и приводят к коллективному отклику суспензии приложенное электромагнитное поле [15,16].

Для того чтобы понять происходящие физические процессы будем рассматривать систему из плоского катода площадью S и параллельной ему плоского анода удаленного на расстоянии d . Представим анод как плоскую заряженную поверхность, величина поверхностного заряда σ_d , который

выражается формулой:

$$\sigma_d = \frac{\varepsilon}{d} E_d \quad (10)$$

E_d – напряженность электрического поля вблизи анода, ε_0 – электростатическая постоянная, e – заряд электрона.

Если ось x направить перпендикулярно плоскости катода, то для электрического поля выполняется уравнение [17]:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{e}{\varepsilon_0} N_i - \frac{e}{\varepsilon_0} \sigma_d \delta(x-d) \quad (11)$$

где N_i – пространственное распределение концентрации ионов, образующихся под действием электромагнитного поля.

Теперь рассмотрим суспензии с однородным распределением углеродных частиц $f = \frac{Nv}{V}$, где N – число углеродных частиц в суспензии, v – объем частицы, V – объем занимаемый суспензией.

Рассмотрим поведение суспензии в однородных однонаправленных электрическом $\mathbf{E} = (0, 0, E)$ и магнитном $\mathbf{H} = (0, 0, H)$ полях, рис.2.

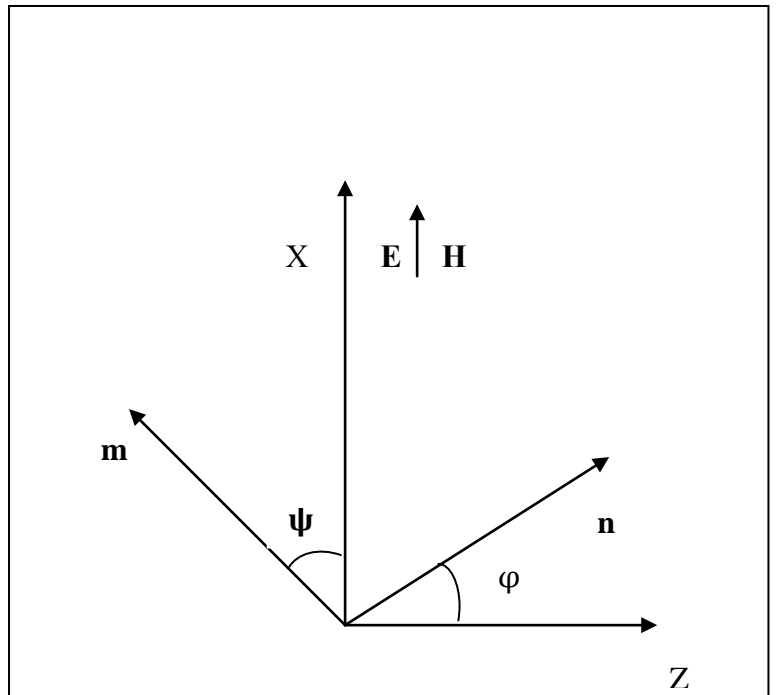


Рис.2. Суспензия в электрическом \mathbf{E} и магнитном \mathbf{H} полях. \mathbf{n} – единичный вектор, \mathbf{m} – единичный вектор намагниченности суспензии.

Для рассматриваемой системы объемная плотность свободной энергии (F) суспензии примет вид [17,18] :

$$F = \mu_0 \chi_a H_0^2 \left[-H \cos \psi - \frac{1}{2} (H^2 + E^2) \sin^2 \varphi + \sigma \sin^2 (\varphi - \psi) \right] \quad (12)$$

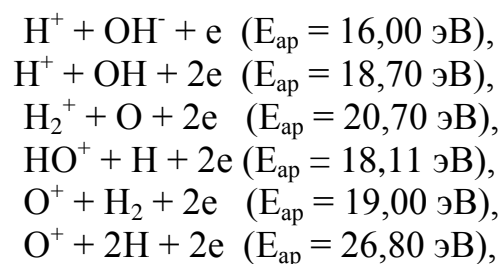
где χ_a – анизотропия диамагнитной восприимчивости суспензии, μ_0 – магнитная восприимчивость. Из формулы (12) видно, что объемная плотность свободной энергии суспензии, прямо пропорционально первоначальному напряжению магнитного поля, действующее на суспензию и зависит от анизотропии частиц ВУТ.

2. Электрическая проводимость суспензии.

Когда на частицу полярной жидкости действует электрическое поле, заряд внутри и снаружи частицы поляризуется, вызывая искусственный дипольный момент. Абсолютное значение вектора поляризации зависит от: *величины частицы, абсолютного значения приложенного электрического поля, различия между частицей и средой в способности поляризоваться.*

Известно также, что на основе исследований электрической проводимости угольных суспензий можно получить важную информацию о строении двойного электрического слоя (ДЭС) вблизи электродов [15], и тем самым влияние электромагнитного поля на структуру суспензии.

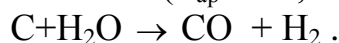
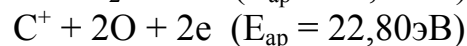
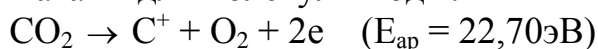
Ионизация молекул суспензии происходит в электрическом поле [8,16].
 $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^- + 2e^-$ ($E_{\text{ap}} = 16,95$ эВ),



где E_{ap} – энергия появления ДЭС. $E_{\text{ap}} = E_i + E_D$, E_i – потенциал ионизации атома или молекулы, E_D – энергия диссоциации(энергия связи).

Как видим, ионы H^+ могут образовываться по трем каналам при различных энергиях появления(E_{ap}) ДЭС, ионы O^+ - по двум каналам и только ионы H_2^+ и HO^+ образуются при одной пороговой энергии.

Результаты для молекулы двуокиси углерода в общих чертах схожи с результатами для молекулы воды:



То есть, для ионов углерода имеются два канала их образования.

Таким образом, процесс образования ионов – фрагментов в определенной степени связаны с многоканальностью протекания процесса ионизации молекул.

Углерод существуют во множестве аллотропных модификаций с очень разнообразными физическими свойствами[19]. Электронные орбиты атома углерода могут иметь различную геометрию – тетраэдрическую, тригональную, диагональную.

При повышении или уменьшении концентрации углерода изменяется угол наклона кривой $I=f(U)$. Установлено, что с уменьшением концентрации угольных частиц увеличивается угол наклона кривой зависимости $I=f(U)$.

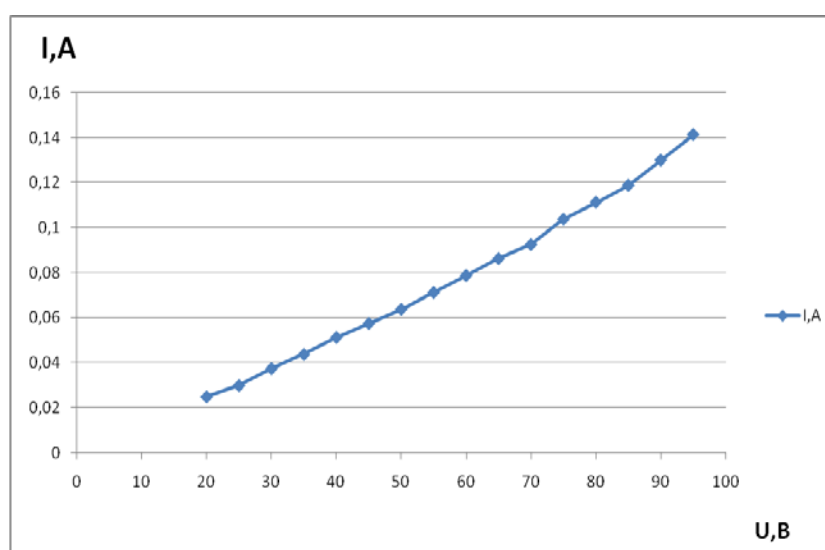


Рис.2.Зависимость $I=f(U)$ для водоугольной суспензии при постоянном значении концентрации угольных частиц. $\sigma = \Delta I/\Delta U = 0,0024\text{А/В}$.

При снятии электрического поля величина тока больше чем начальное I_0 перед приложением поля. Таким образом проявляется эффект электрической памяти, который будем характеризовать параметром:

$$M=(I-I_0)/(I_{\max}-I_0)*100\%$$

I_{\max} – максимальное значение тока.

Зависимость величины σ от концентрации углерода в суспензии имеет монотонный характер, т.е. σ постепенно уменьшается с уменьшением концентрации углеродных частиц.

Зависимость электропроводности σ от концентрации N представлена на рис. 3 .

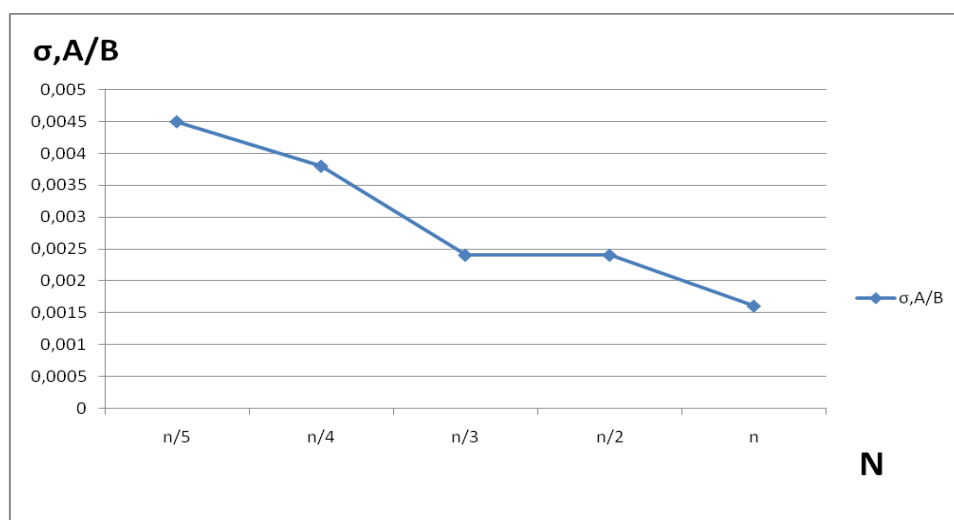


Рис. 3. Зависимость электропроводности σ от концентрации

Таким образом, как видно из рис.3, на всем участке наблюдается уменьшение электропроводности с увеличением концентрации угольных частиц. Такое поведение объясняется тем, что углерод образуют связанную сетчатую структуру, пронизывающую слой воды от одного электрода до другого[14]. Поскольку углерод характеризуется высокой проводимостью в направлении своей оси, образующаяся сетка становится основным каналом протекания тока, но, по-видимому, с увеличением концентрации раствора канал протекания тока изгибается и в результате происходит ухудшения проводимости суспензии.

Влияния внешнего полевого воздействия(электрическое, магнитное и гидродинамическое) на электропроводность суспензий, представлены в объединенной форме на рис. 4.

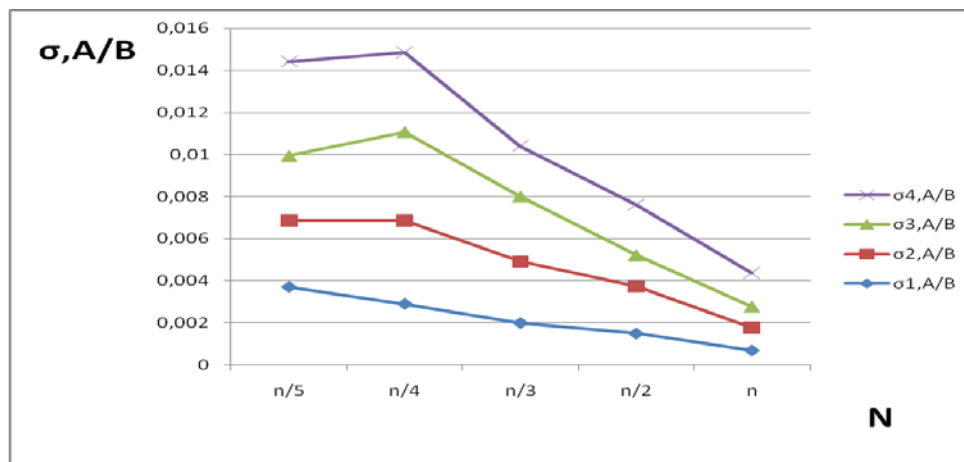


Рис.4. Зависимость электропроводимости σ от концентрации водоугольной суспензии при активации воды различными способами:

σ_1 -для питьевой воды;

σ_2 -для водной суспензии активированной магнитным полем;

σ_3 -для водоугольной суспензии активированной электрическим полем;

σ_4 -для водоугольного раствора, пропущенной через кавитатор.

Из рис.4 видно, что водоугольная суспензия имеет более высокую электропроводность при активации воды с помощью гидродинамической кавитации, а при воздействии на раствор электрическим полем зависимость электропроводности суспензии от концентрации угольных частиц располагается ниже, чем при кавитации, но выше по сравнению с воздействием с магнитным полем.

Выводы:

В результате выполненных исследований установлено, что:

- Применение гидроударной технологии позволяет решать комплекс вопросов, связанных с активацией жидкофазных продуктов. В частности, на примере воды и жидкостей на ее основе показано: повышение функциональной активности технологических сред; сохранение эффекта стерилизации жидкости воды и др.
- Установлено активационное, диспергирующее и золаотделяющее действие гидроударной кавитации на основе воды и ее производных, обусловленные ударно-динамическим, электро-волновым эффектом, усиливающих ее результативность.
- Оптимизированы процессы получения ВУТ в системах, на основе углерода, позволяющие получать топливо, с заданными технологическими характеристиками.
- Показано, что «активированная» вода, использованная для приготовления ВУТ позволила избавиться от применения реагентов пластификаторов и

использование воды, прошедшую кавитационную обработку позволяет получить гомогенное суспензионное топливо.

Литература

1. Зейденберг В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. М., 2001.-163с.
2. Абдалиев У.К., Ташполотов Ы., Ысламидинов А.Ы., Матмусаев У. Водоэмульсионное топливо: условия получения, особенности и свойства// Наука и новые технологии, 2013, №2. с.11-19.
3. Жогаштиев Н.Т., Дуйшеева С.С., Садыков Э., Ташполотов Ы. Получение наноразмерных порошков из жидкофазных растворов на основе электроионизационного способа// Вестник Южного отделения НАН КР, 2011, №1, с.71-78.
4. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. Т.1. -538с.
5. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.-192с.
6. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. М.:РХТУ им. Д.И Менделеева, 1999. -195с.
7. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.:Прогресс, 1986.
8. Акматов Б.Ж. Исследование и разработка технологии очистки питьевой воды на основе электрофизической ионизации. Кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Ош, ОшГУ, 2011.-144с.
9. Антонченко В.Я., Давыдов Н.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991.-667 с.
10. Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: Роль Ван-дер-Ваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах, М.: Наука, 1989, -376 с.
11. Мосин О.В., Игнатов И.И. Структура воды.// Химия, 2013, №1, с.12-32.
12. Эйзенберг Л., Кауцман В. Сторение и свойства воды. Ленинград: Гидрометеиздат, 1975. -431 с.
13. Пигментель Дж, Мак-Клеллан О. Водородная связь, пре.с англ., М.:Наука, 1964. -462с
14. Игнатов И.И., Мосин О.В. Структурные модели воды, описывающие циклические нанокластеры // Наноматериалы и наноструктуры, 2013, т.4, №4, с.9-20.
15. Салем Р.Р. Теория двойного слоя. М.: Физматлит, 2003,-104с.
16. Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука,, 1967. -431 с.
17. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975. -246с.
18. Лопанов А.Н. Коллоидно-электрохимические свойства углеродных материалов и их регулирование в гетерогенных системах. / Автореферат диссертации д.т.н., Санкт-Петербургский госуниверситет, 2004.-37с.

19. Ола Д.А., Пракаш Г.К.С. и др. Химия гиперкоординированного углерода.
М.: Мир, 1990.-336с.