

УДК 661.666.412

Современные тенденции развития методов и технологии получения нанодисперсных углеродных материалов

В. Ф. Суловикин

ВИТАЛИЙ ФЕДОРОВИЧ СУРОВИКИН — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН. Область научных интересов: синтез нанодисперсного углерода и материалов на его основе, технология получения углеродных материалов.

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, ИППУ СО РАН, тел/факс (3812)56-02-16,
E-mail shagomsk@ihcp2.oscsbras.ru

Введение

Дисперсный (технический) углерод — один из наиболее универсальных и уникальных наноматериалов, получаемых в крупнопромышленном масштабе и используемый для производства многих продуктов и изделий (автомобильные шины, резинотехнические, пластмассовые, кабельные изделия, лаки, краски и т.п.). Универсальность этого материала определяют такие его качества, как турбостратное (разориентированное) строение частиц, органophilность их поверхности, широкий интервал размеров первичных частиц и их агрегатов, разнообразие форм распределения частиц,

способность формировать вторичную пространственную структуру [1, 2]. Существует множество разновидностей нанодисперсного углерода, свойства которых благоприятны для практического приложения.

В настоящей статье рассматриваются вопросы теоретического и прикладного характера, касающиеся строения и технологии получения нанодисперсного углерода.

О механизме процесса образования наночастиц дисперсного углерода

Как видно на электронных микрофотографиях (рис. 1), нанодисперсный углерод представляет собой

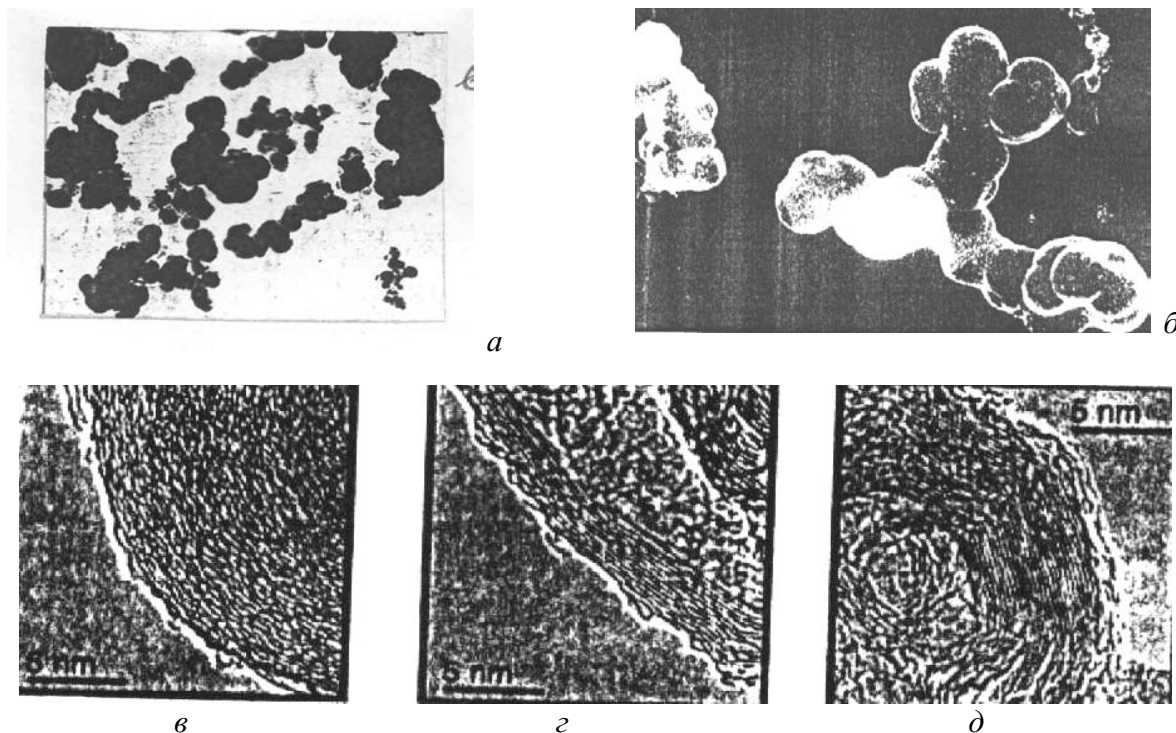


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц дисперсного углерода:

а — совокупность отдельных частиц и агрегатов; *б* — пространственная структура агрегата (x 120000); *в*, *г*, *д* — атомная структура частиц нанодисперсного углерода, полученного при пиролизе жидкого углеводородного сырья, при разложении ацетилена, при термическом разложении природного газа, соответственно

совокупность отдельных сфероидальных частиц, близких к правильной сфере, и агрегатов, образуемых при срастании частиц, в интервале размеров 10–90 нм [3]. Наночастицы, полученные различными способами, имеют сходное атомное строение, характеризующееся турбостратной упаковкой слоев атомов углерода.

Форма агрегатов наночастиц играет решающую роль в создании материалов, свойства которых в большинстве случаев анизотропны. Для управления формой наночастиц важно понимание того, что происходит на начальных этапах зарождения фазы углерода при их синтезе. Процесс образования нанодисперсного углерода из углеводородов, когда молекулы с относительно небольшим содержанием атомов углерода за десятитысячные доли секунды образуют наночастицы, включающие от 10^4 до 10^9 атомов углерода, имеет сложный механизм и пока остается малоизученным.

Большинство существующих представлений об образовании нанодисперсного углерода — это качественные химические или физические модели возможных химических взаимодействий между углеводородом и углеродом. Вместе с тем за последние годы получено много экспериментальных данных, позволяющих количественно описать те или иные стороны этого сложного процесса.

Прежде всего установлено, что процесс образования нанодисперсных углеродных частиц из углеводородов в газовой фазе обладает всеми признаками гетерогенного процесса. Это показано во многих работах, посвященных кинетическим исследованиям образования нанодисперсного углерода. Кривые изменения концентрации наночастиц во времени имеют сигмоидальную форму, характерную для гетерогенных процессов возникновения твердой фазы [4–7].

Исследования показали, что в изотермических условиях синтеза повышения концентрации углеводородов не приводит к росту концентрации наночастиц в реакционном газе, а увеличивается диаметр частиц независимо от их размера [8]. При этом кинетическая кривая процесса образования наночастиц достигает максимума в области, где концентрация углеводорода еще мало отклонилась от начальной. Вывод о правомерности допущения, что углеродные частицы растут в результате распада молекул углеводородов на поверхности частиц углерода и скорость роста частиц не зависит от их диаметра, сделан в работе [9].

Полученные на основе электронно-микроскопических измерений кривые распределения размеров углеродных наночастиц, формирующихся при пиролизе углеводородов, [10] находятся в определенной зависимости от температуры (рис. 2). С повышением температуры наблюдается сужение распределения, что можно объяснить различной скоростью образования зародышей частиц, зависящей от температуры.

Исследования пиролиза углеводородов в высокоскоростном потоке в трубе показали, что началу появления нанодисперсных частиц углерода предшествует индукционный период, различный для разных углеводородов и зависящий от температуры [5, 6, 11, 12]. По окончании индукционного периода взрывообразно со скоростью порядка 10^{15} – 10^{16} $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ выделяется твердая фаза — нанодисперсный углерод.

По оценке [13], индукционный период при пиролизе простых углеводородов определяется соотношением:

$$\tau_{\text{инд}} \approx \exp(E_a/RT) \cdot \frac{1}{P_{\text{нс}}}$$

где E_a — энергия активации процесса; $P_{\text{нс}}$ — давление насыщенных паров углеводорода.

В случае метана $\tau_{\text{инд}} \approx 10^{-2}$ с; для углеводородов, содержащих ароматические ядра, по мере увеличения их числа в молекуле индукционный период уменьшается настолько ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} с), что его трудно оценить экспериментально. В рамках теории химической кинетики Семёнова для цепных реакций с квадратичным обрывом цепей кинетическое уравнение образования наночастиц имеет вид [4–7]:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n - g_0n^2$$

где n_0 — начальная скорость образования активных центров ($\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$); n — число активных центров в момент времени t , (см^{-3}); f — кинетический коэффициент разветвления цепей; g — кинетический коэффициент обрыва цепей; g_0 — кинетический коэффициент квадратичного обрыва цепей.

Результаты расчета процесса образования углеродных наночастиц при разложении толуола и зеленого масла (керосиногазойлевая фракция 170–360 °С продуктов пиролиза крекинг-керосина) в предположении, что активные частицы образуются при мономолекулярном распаде углеводорода и что частота колебаний разрываемой связи имеет порядок 10^{13} с^{-1} , дали хорошее согласие с экспериментом [6]. Это позволило сделать заключение, что образование углеродных наночастиц при пиролизе углеводорода представляет пример разветвленного цепного процесса [4, 6].

Во многих работах в качестве предшественников зародышей углеродных наночастиц рассматриваются ароматические углеводороды [14–16]. Считается, что полициклические ароматические углеводороды являются ключевыми промежуточными соединениями в формировании нанодисперсных углеродных частиц.

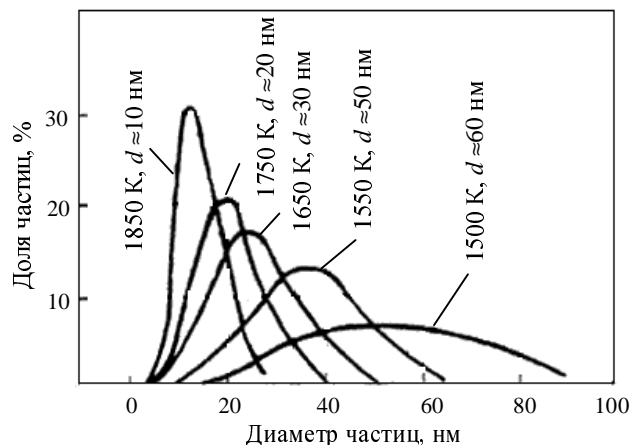


Рис. 2. Кривые распределения диаметров нанодисперсных углеродных частиц, полученных при пиролизе жидких углеводородов.

По результатам электронно-микроскопических измерений [10]

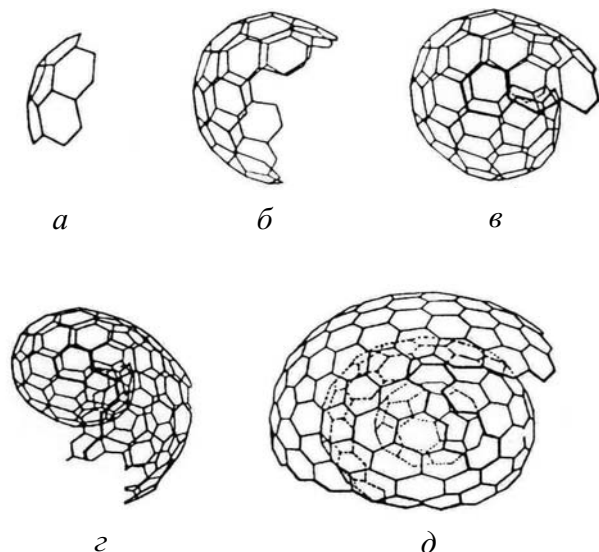


Рис. 3. Схема возможных последовательных стадий образования сферического кластера углерода (стадии а–в) и последующей его нуклеации (стадии г–д) в «зародыш» наночастицы дисперсного углерода [35]

Эти соединения в основном образуются в последовательных реакциях радикалов малых углеводородов с ацетиленом или друг с другом. Предполагается, что при определенном размере молекул разные виды полициклических ароматических углеводородов взаимодействуют друг с другом, в то время как индивидуальные полициклические структуры продолжают расти вплоть до образования сферических кластеров углерода (рис. 3). Реакции распада углеводородов на поверхности сформировавшихся углеродных сфер-зародышей приводят к росту последних, затем частицы укрупняются при взаимном столкновении. Сначала сталкивающиеся частицы коалесцируют с получением новых сферических структур, а далее агломерируются во фрактальные кластеры, т.е. в цепочечноподобные структуры [17].

Как было отмечено выше, температура, концентрация поступающих на пиролиз углеводородов и длительность пребывания газа в пиролитической системе — главные факторы, определяющие образование наночастиц углерода.

На основании совокупности экспериментальных фактов и предположения о том, что образование и рост зародышей наночастиц углерода, с одной стороны, и образование и рост радикалов-зародышей — с другой, являются различными процессами, частично накладывающимися один на другой и протекающими по разным механизмам, предложено аналитическое описание суммарного процесса [7, 18]. Брутто-процесс от момента достижения углеводородом температуры реакции до выделения углерода в виде нанодисперсных частиц состоит из трех процессов: 1) образование радикалов-зародышей; 2) рост радикалов-зародышей и превращение их при достижении критического диаметра в сферические кластеры-зародыши наночастиц, способных к поверхностному росту; 3) рост сферических кластеров-зародышей до наночастиц.

Два первых процесса имеют химическую природу: радикалы-зародыши образуются в результате термического распада молекул исходного углеводорода, сопровождающегося отрывом атомов водорода, разры-

вом углерод-углеродных связей и перегруппировкой. Укрупнение радикалов-зародышей и соответственно увеличение молекулярной массы, а также разветвление процесса зародышеобразования при взаимодействии радикалов-зародышей с молекулами углеводородов происходят до полного израсходования углеводородов. По мере появления зародышей наночастиц развивается третий процесс — взаимодействие молекул углеводорода и радикалов-зародышей с чрезвычайно активной поверхностью возникающих зародышей наночастиц, который продолжается до полного израсходования углеводорода на поверхности растущих зародышей наночастиц с превращением их в наночастицы твердого углерода.

Скорость образования радикалов-зародышей dn/dt представлена четырьмя составляющими:

$$dn/dt = V_0 + Fn - G_0 n^2 - K$$

где V_0 — скорость непрерывного образования новых радикалов-зародышей; Fn — скорость разветвления зародышеобразования (F — коэффициент разветвления); $G_0 n^2$ — скорость уничтожения радикалов зародышей при их взаимном соударении (G_0 — фактор соударений радикалов-зародышей друг с другом); член K учитывает уничтожение радикалов-зародышей при соударении их с поверхностью растущих зародышей наночастиц.

Предложенная модель позволяет проводить расчет концентрации наночастиц, распределение размеров частиц и удельную поверхность получаемого нанодисперсного углерода. Экстраполяция экспериментальных зависимостей, полученных при обработке данных опытов при температуре 1383 К, в область высоких температур, показала, что удельная поверхность нанодисперсного углерода может достигать значений порядка 1000 м²/г, что соответствует сферической частице углерода диаметром ~2 нм.

Согласно кинетической модели, описывающей механизм образования полициклических ароматических углеводородов и нанодисперсных углеродных частиц при горении богатых топливом смесей, [19] процесс включает 1102 газофазные реакции и 5502 реакции, ответственные за рост наноуглеродной частицы с участием 295 частиц. Количественное соотношение Н/С атомов углерода и водорода, соответствующее средним массам частиц, уменьшается с увеличением размера частиц. Показано, что реакции с участием полициклических ароматических углеводородов являются основным путем образования зародышей нанодисперсной углеродной частицы. По мнению авторов [19], на поверхностный рост зародышей расходуется около 75% конечной массы образующихся частиц. Коагуляция частиц способствует образованию частиц большего размера.

Снижение скорости роста поверхности с увеличением размеров частиц согласуется с уменьшением экспериментально наблюдаемых количественных соотношений Н/С [20].

В работе [21] рассмотрен рост частиц нанодисперсного углерода в результате коагуляционных процессов в пламенах с интенсивным образованием углеродных частиц. Процесс образования агрегатов частиц изучался в работе [22]. В зоне желтого свечения в пламени бензола обнаружены углеродные наночастицы диаметром ~2 нм в достаточно большой концен-

трации, $N \approx 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [23]. Частицы быстро укрупняются в начальной и конечной зонах пламени, их диаметр достигает 30–50 нм.

Методы получения нанодисперсного углерода

Ранние методы получения нанодисперсного углерода заключались в извлечении углеродных наночастиц из диффузионного пламени природного газа или газа, обогащенного ароматическими углеводородами. Крайней разновидностью является термический процесс разложения природного газа без доступа окислителей. В последние годы интерес к этому процессу возродился в связи с возросшими потребностями в особо чистом углероде [2].

В настоящее время наиболее распространен так называемый печной процесс (furnace process) и особенно его разновидность — термоокислительный пиролиз жидких углеводородов в потоке продуктов полного сгорания топлива. Этот процесс, возникший в 1943 году, интенсивно развивался, обогащаясь новыми технологическими приемами, и стал главенствующим в мировой практике.

Существует два варианта технического оформления печного процесса: а) диспергирование жидкого углеводородного сырья в струе газа-носителя с последующим прохождением этого потока через сужение с высокой скоростью [24, 25] и б) ввод жидких углеводородов в высокоскоростной высокотемпературный поток газа-носителя с помощью радиальных проникающих струй в зоне максимальной скорости потока [26, 27]. В обоих случаях имеет место интенсивный теплообмен между каплями жидкого углеводородного сырья и высокотемпературным (1500–2000 К) газом-носителем.

Эти технические приемы реализованы в российских и зарубежных технологиях получения нанодисперсного технического углерода класса N 100 (средний диаметр частиц 10 нм).

В связи с тем, что основой процесса является разложение углеводородов на углерод и водород, целесообразно обратиться к величине энтальпии образования углеводородов из графита и молекулярного водорода и оценить ее влияние на характеристики процесса.

Стандартная энтальпия образования углеводородного сырья из графита и молекулярного водорода $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ является важной величиной, определяющей как свойства синтезированного углеродного материала, так и экономичность и экологические преимущества процесса. Исследованиями установлено, что эмпирический показатель качества жидкого углеводородного сырья, характеризующий степень его ароматизованности, так называемый индекс корреляции, определяется именно этой величиной, а его связь с $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ опосредована соотношением атомов водорода и углерода в средней молекуле углеводородного сырья (рис. 4) [28].

В современной промышленной практике принято, что индекс корреляции должен быть не менее 125. Экспериментально установлено, что способность углеводородов к образованию нанодисперсного углерода зависит от атомного соотношения углерода и водорода в средней молекуле сырья. Чем выше соотношение C/H, тем более пригоден углеводород в печном процессе для получения нанодисперсного углерода. С

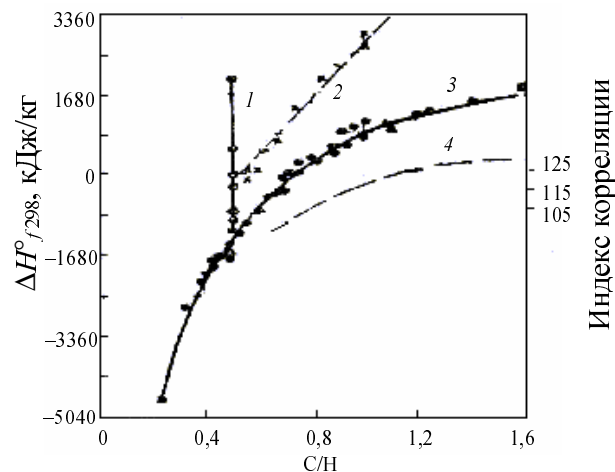


Рис. 4. Связь энтальпии образования углеводородов с соотношением C/H в средней молекуле углеводородного сырья и с индексом корреляции для промышленных видов сырья [28]:

1 — олефины и циклопарафины до циклопентана; 2 — диеновые углеводороды, циклоолефины; 3 — парафины, циклопарафины, начиная с циклопентана, ароматические углеводороды с боковыми цепями; 4 — промышленное сырье для технического углерода (в жидком состоянии)

ростом C/H индекс корреляции увеличивается, а $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ изменяется в сторону положительных значений. От величины $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$ сырья зависит размер наночастиц, распределение их размеров, величина удельного газообразования в процессе, выход целевого продукта.

Температура в реакционной зоне, определяющая удельную поверхность получаемого продукта, зависит от доли экзотермических реакций окисления углеводородов, от количества физического тепла $Q_{\text{физ}}$ за счет поступления реагентов и потерь тепла в окружающую среду $Q_{\text{пот}}$. Подвод физического тепла в процесс $Q^* = Q_{\text{физ}} - Q_{\text{пот}}$ в изотермических условиях ведет к сильным изменениям в составе реакционного газа [29]: растет содержание H_2 , снижается содержание CO , H_2O , CO_2 , уменьшаются удельный расход воздуха (окислитель) и удельное газообразование, увеличивается выход технического углерода, приближаясь в пределе к 100% (от содержания углерода в сырье) (рис. 5).

Как показал расчет, при неполном адиабатическом сгорании различных углеводородов при одном и том же соотношении их с воздухом достигается разная температура процесса. Например, при удельном расходе воздуха $4,5 \text{ нм}^3/\text{кг}$ метан дает температуру $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, антрацен развивает температуру $1870 \text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что «жаропроизводительность» (термин предложен Д.И. Менделеевым и использован Равичем [30]), или калориметрическая температура, при заданном соотношении с воздухом резко различна для разных углеводородов. Для всех исследованных углеводородов — от метана до антрацена — определен температурный предел наличия в пиролизной системе свободного углерода: для метана $< 1340 \text{ }^\circ\text{C}$, для декана $< 1680 \text{ }^\circ\text{C}$, для бензола $< 2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Очень высокие температуры для нафталина и антрацена обусловлены наибольшей положительной величиной $\Delta H_f^{\circ}{}_{298}$.

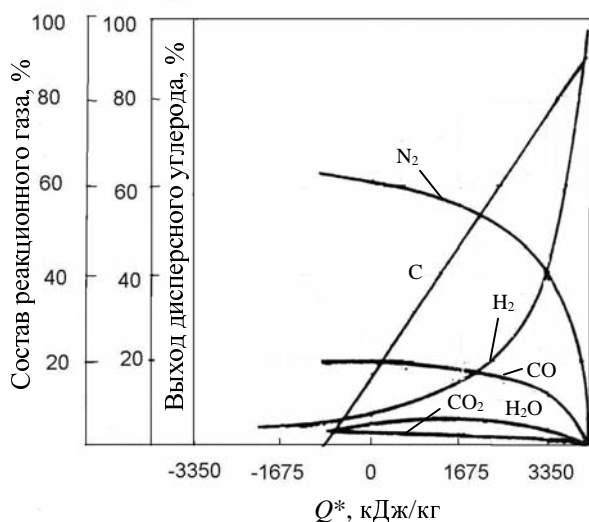


Рис. 5. Влияние подводимого физического тепла Q^* в процессе получения технического углерода в изотермических условиях на газовый состав и выход технического углерода.

В качестве окислителя использовался воздух

Промышленные процессы получения нанодисперсного углерода, их развитие и интенсификация

В последнее время усилия специалистов были направлены на создание высокопроизводительной технологии получения нанодисперсного углерода. Если в середине 50-х годов прошлого столетия преобладали реакторы, в которых расход углеводородного сырья составлял 400–500 кг/ч, то современные реакторы работают при загрузке 6000 кг/ч и более. При проектировании таких реакторов возникли трудности в подборе конструкционных материалов. Предпочтение было отдано огнеупорным материалам с высоким содержанием оксида алюминия и высокоуглеродистым и легированным сталям.

В решении технологических задач в области производства технического углерода имеет место конкуренция двух факторов: с одной стороны, для увеличения дисперсности наночастиц необходимо повышение температуры процесса (размер частиц зависит от скорости процесса их образования, которая в свою очередь зависит от температуры), а с другой стороны, повышение температуры в реакционной зоне приводит к увеличению доли окислительных процессов, снижающих выход целевого продукта.

Термодинамический анализ процесса показывает, что требуемая температура реакции без увеличения доли окислительных процессов может быть достигнута при подводе в пиролизируемую систему тепла от внешнего источника (Q^*). В изотермических условиях подвод внешнего тепла в систему (приводящего к снижению подачи окислителя) можно осуществить за счет подачи нагретых до высокой температуры реагентов [31] и рекуперативным способом за счет возврата части теплоты реакционных газов [33].

Подача нагретых реагентов приводит к снижению удельного расхода реакционных газов и является (кроме повышения выхода целевого продукта) мощным фактором защиты окружающей среды от выброса конечных продуктов.

Рекуперативный способ подогрева технологического потока воздуха, введенный в практику в 1957–58 гг. зарубежными фирмами, как показал опыт, оказывает сильное влияние на процесс, а именно, повышается интенсивность и стабильность процесса, увеличивается выход технического углерода и снижается удельное газообразование. В 1960 году во ВНИИ технического углерода МНХП СССР был испытан первый отечественный рекуператор для подогрева воздуха до 400 °С. С 1961 года такие рекуператоры стали применяться в заводских условиях. Исследования, направленные на интенсификацию процесса пироллиза с использованием рекуперационного способа, продолжаются до настоящего времени. Необходимость таких работ обусловлена тем, что осуществить рекуперативную передачу тепла от реакционного газа, имеющего температуру 800–900 °С и содержащего агрессивные газы H_2 , CO и взвешенный активный нанодисперсный углерод, чрезвычайно сложно. С одной стороны, этому препятствует осаждение наночастиц на стенках рекуператора, а с другой — быстрое развитие окислительных процессов, что вызывает разрушение поверхности нагрева и сварных швов теплообменника. Кроме того, потребовалось решить ряд сложных инженерных и конструктивных задач (неравномерность распределения аэрозоля по центру и периферии теплообменных труб приводила к неравномерным тепловым удлинениям труб и к их разрушению, чему способствовал развитый контакт с агрессивным газом при температуре 800–900 °С). Успешное решение этих задач привело к созданию рекуператоров с самокомпенсацией труб [32], обеспечивающих рекуперативный нагрев воздуха до 600 °С. Эти рекуператоры внедрены на отечественных заводах по получению технического углерода, а также на зарубежных заводах ряда стран.

Дальнейшую интенсификацию процессов получения нанодисперсного углерода можно осуществить путем комбинации рекуперативных конвективных подогревателей с радиационным подогревателем, устанавливаемым между реактором синтеза дисперсного углерода и рекуперативным подогревателем (техническое решение, разработанное в ИППУ СО РАН). Такая комбинация обеспечивает дополнительный подогрев технологического воздуха от 600 до 900 °С [33]. Внедрение этих систем ведется в настоящее время на заводе ОАО «Омсктехуглерод».

Наряду с рекуперативным способом подогрева технологического воздуха применяется способ нагрева с помощью тепла, выделяемого при сжигании отходящего реакционного газа [31]. Однако в этом случае существует вероятность попадания в атмосферу остатков продуктов неполного сгорания.

В настоящее время в мировом производстве технического углерода лидирующее положение занимают две корпорации — «Cabot corp.» (США) и «Degussa» (Германия). Россия и страны СНГ имеют производственные мощности, почти не уступающие мощностям мировых лидирующих производителей, а ассортимент выпускаемого технического углерода практически равноценен ассортименту зарубежного продукта.

Еще в 1968 году был создан единый научный и опытно-промышленный центр ВНИИ технического углерода МНХП СССР с опытным промышленным заводом — Омским опытно-промышленным заводом технического углерода (ныне ОАО «Омсктехуглерод»). Технологические высокопроизводительные линии третьего и четвертого поколения для производства технического углерода построены на заводах в Нижнекамске, Ярославле, Волгограде, Стаханове, Кременчуге.

Новые направления развития исследований по получению нанодисперсного углерода

Увеличение объема производства и расширение ассортимента углеродных нанодисперсных материалов, а также требования более эффективной защиты окружающей среды от выбросов техногенных вредных веществ стимулируют развитие исследований в области получения нанодисперсных углеродных материалов. Основные цели исследований — снижение удельных объемов реакционного газа при пиролизе углеводородного сырья и расширение возможностей вариации свойств углеродных материалов. В этом отношении представляет интерес для дальнейшего развития процесс получения нанодисперсного углерода, в котором реакционный газ свободен от азотного балласта [34]. В этом процессе высокотемпературным газом-носителем служат продукты сгорания природного газа или других углеводородов паро-кислородной смеси. Получаемый нанодисперсный углерод имеет размер частиц менее 10 нм, удельную поверхность 180 м²/г и более, поверхность частиц включает различные кислородсодержащие группировки. Объем реакционных газов может быть снижен в 3—4 раза. Обеспечивается более эффективное термическое обезвреживание остатков газовых выбросов.

Не менее важным является развитие исследований в области получения наночастиц технического углерода размером менее 8 нм, а также поиски активного усилителя эластомеров нового поколения, являющегося композитом нанодисперсного углерода и нанодисперсного диоксида кремния.

Одновременно необходимо развивать исследования по созданию методов получения нанодисперсного углерода для электродов топливных элементов, а также наноструктурированного углерода со сверхвысокой электропроводностью для специальных областей применения.

В связи с тем, что при высокотемпературном пиролизе углеводородов наряду с техническим углеродом образуются фуллерены, необходимо интенсивно развивать исследования по определению условий, обеспечивающих селективное получение этой разновидности технического углерода. В настоящее время стоит задача создания высокоэффективных технологий, требующих быстро развивающейся наноиндустрией материалов нового поколения [35].

ЛИТЕРАТУРА

- Ruddick W. Rubber World, v. 233, № 4, Jan, 2006, p. 15.
- Wang W., Lamba R., Hard C., Tandon D., Edward C. Ibid., v. 232, № 6, Sept., 2005, p. 27.
- Кюннер Г. Что такое технический углерод. Фирма «Дегусса А.Г.», 2000, с. 19.
- Tesner P.A., Snegyreva T.D., Surovikin V.F. Paper to Eleventh Symposium (International) Combustion, Berkeley, California, Aug. 1966, Carbon black abstracts, 1966, v. 15, № 3, 38 Memorial Drive, Cambridge, Mass., 1966.
- Суровикин В.Ф. Каучук и резина, 1963, № 9, с. 32—34.
- Суровикин В.Ф., Теснер П.А. Газовая промышленность, 1965, № 5, с. 44—50.
- Суровикин В.Ф. Химия твердого топлива, 1976, № 1, с. 111—122.
- Суровикин В.Ф., Рогов А.В., Цыганков М.П. Там же, 1981, № 6, с. 138—141.
- La Cava A., Trimm D.L. Carbon, 1978, v. 16, № 6, p. 505.
- Matsubayashi E. Carbon Black, Sekiyu Gakkai Shi, 1973, v. 16, № 5, p. 381—386.
- Марьясин И.Л., Набутовский В.А. Кинетика и катализ, 1969, № 10, с. 983.
- Марьясин И.Л., Набутовский В.А. Там же, 1970, № 11, с. 856.
- Gosling A.G., Lampard D., Fussey D.E. Combustion Institute European Symposium, 1973, London, New York: Academ. Press., 1973, p. 388—393.
- Homann K.H., Wagner H.G. Combust. Sci. Technol. Book series; v. 2, Carbon and Breach Publishers, 1996, p. 151—184.
- Richter H., Howard J.B. Prog. Energy Combust. Sci., 2000, v. 26, p. 565—608.
- Howard J.B. Proc. Combust. Inst., 1990, v. 23, p. 1107—1127.
- Frenklach M. J. Phys. Chem, Chem. Phys., 2002, v. 4, p. 2027—2037.
- Суровикин В.Ф., Рогов А.В., Вершинин Л.В. Физика горения и взрыва, 1975, № 2, с. 233—242.
- Richter H., Granata S., Green W.H., Howard J.B. Proc. Combust. Inst., 2004, v. 30, p. 1397—1405.
- Blevins L.G., Fletcher R.A., Benner B.A. e. a. Ibid., 2002, v. 29, p. 2325—2333.
- Boehm H., Feldermann Chr., Heidermann Th. e. a. The Combustion Inst., 1992, p. 991—998.
- Shahlberg W. Ph. D. Thesis, Goettingen, 2004.
- Яндер Х., Вагнер Г.Дж. Физика горения и взрыва, 2006, т. 42, № 6, с. 82—88.
- Патент США № 4725885, 1988.
- Заявка 023264 на Европатент, 1988, приор. США.
- Авт. свид. СССР № 208153, приор. 24.12.1962.
- Авт. свид. СССР № 1380198, 1985; переоформлено в патент РФ с регистрацией 14.01.1993.
- Суровикин В.Ф. Ж. физ. химии, 1976, т. 2, № 10, с. 2722.
- Суровикин В.Ф. Пути развития промышленности технического углерода. М., НИИШП, 1976, с. 80—101.
- Равич М.Б. Упрощенная методика теплотехнических расчетов. М., АН СССР, 1958.
- Патент ФРГ № 2827872 по кл. МПК с09с1/50, 13.02.1986.
- Патент РФ № 2283988, 2006.
- Патент РФ № 2291887, 20.01.2007, приор. 2002.
- Авт. свид. СССР № 553829, 1976.
- Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, с. 287.