

ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ПИРОЛИЗЕ ЭТИЛЕНА, БЕНЗОЛА И НАФТАЛИНА В ОТРАЖЕННОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЕ

В. Ф. Суровикин, А. Г. Шайтанов

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, uglerod@ihcp2.oscsbras.ru

Экспериментально определены скорости образования и роста частиц дисперсного углерода при пиролизе этилена, бензола и нафталина в отраженной ударной волне в диапазоне температур $1920 \div 2560$ К и концентраций углеводородов в аргоне $1.8 \div 20$ %. Проведена оценка диаметра образующихся частиц ($30 \div 600$ Å). По результатам измерений времени реакции (пребывания) определены максимальная скорость образования частиц при различной температуре ($(0.7 \div 96) \cdot 10^{16}$ см⁻³·с⁻¹) и скорость роста частиц ($0.002 \div 0.036$ см·с⁻¹). Энергия активации брутто-процесса образования частиц при пиролизе бензола составляет 410 кДж/моль, энергия активации брутто-процесса роста частиц для всех исследованных углеводородов $5 \div 50$ кДж/моль. С ростом концентрации исходного углеводорода при постоянной температуре наблюдается рост среднеповерхностного диаметра образующихся частиц.

Ключевые слова: ударная труба, термическое разложение, индивидуальные углеводороды, дисперсный углерод, механизм образования.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы процесс образования углеродных наночастиц при неполном горении и пиролизе углеводородов интенсивно изучается различными методами с целью уточнения его механизма.

На высокую скорость превращения углеводородов с образованием дисперсных углеродных частиц в процессах пиролиза и неполного горения указывалось ранее во многих работах [1–6]. Наибольшую трудность в эксперименте представляет измерение времени реакции из-за высокой скорости ее протекания. В этой связи все чаще исследования этого процесса проводят в ударных трубах, где исходный углеводород нагревается практически мгновенно и достаточно точно определяется время пребывания углеводорода в зоне высокой температуры, где протекают реакции.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению скорости образования и роста частиц нанодисперсного углерода при пиролизе углеводородов в отраженной ударной волне.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Общий вид, схема ударной трубы и техника регистрации параметров падающих и отраженных ударных волн приведена на рис. 1

и 2. Камеры высокого (12) и низкого (14) давления (КВД и КНД) изготовлены из нержавеющей стали 1Х18Н10Т, внутренний диаметр трубы 92 мм. Установка собрана из отрезков труб различной длины, на концах которых приварены фланцы с кольцевыми прорезями для уплотнительных прокладок. Изменением длины КВД от 0.85 до 3.35 м и длины КНД от 3.75 до 6.75 м варьировалось время существо-

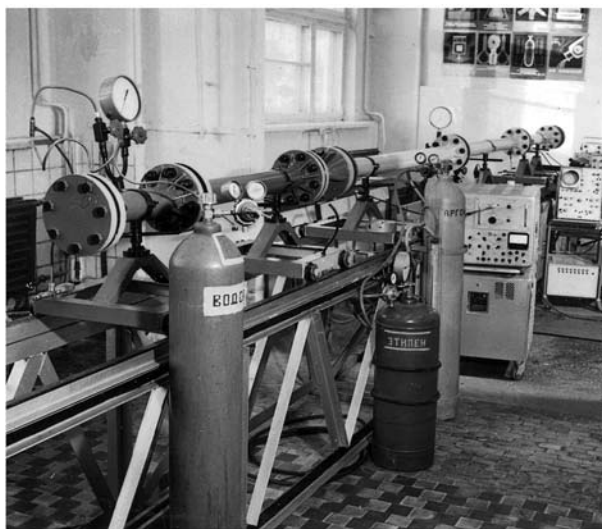


Рис. 1. Общий вид ударной трубы

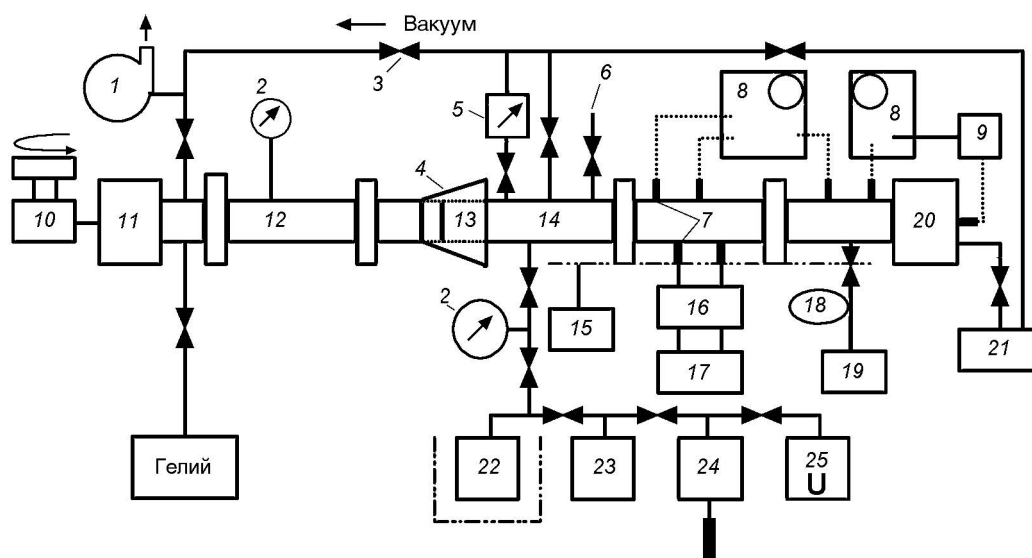


Рис. 2. Схема установки:

1 — вакуумный насос; 2 — манометры; 3 — запорные и напускные вентили; 4 — пневматический плунжер; 5 — вакуумметр; 6 — сброс в атмосферу; 7 — пьезодатчики давления; 8 — осциллографы; 9 — электронный повторитель с высоким входным сопротивлением; 10 — механическая лебедка с электроприводом; 11, 20 — концевые фланцы; 12 — КВД; 13 — соединительная секция с диафрагмой; 14 — КНД; 15 — терморегулятор и обогреватель; 16 — усилитель; 17 — частотомер; 18 — кран-дозатор; 19 — газожидкостный хроматограф; 21 — хроматограф; 22 — обогреваемая емкость для приготовления смесей нафталина с аргоном; 23 — баллон с аргоном; 24 — обогреваемый баллон для приготовления смесей бензола с аргоном; 25 — U-образный ртутный манометр

вания скачка уплотнения (давления и температуры) за фронтом отраженной ударной волны у торцевого фланца КНД, где изучался процесс образования частиц нанодисперсного углерода. Время существования скачка уплотнения за фронтом отраженной ударной волны отождествлялось с временем реакции (пребывания) [7] и менялось в диапазоне $0.1 \div 8$ мс. Реакции прекращались, когда в область наблюдения из противоположного конца трубы приходила волна разрежения и холодная контактная поверхность толкающего газа (гелия). КВД во всех опытах заполнялась гелием с давлением $p = (2 \div 20) \cdot 10^5$ Па. КНД после вакуумирования заполнялась исследуемой смесью аргона и углеводорода с концентрацией последнего в смеси $1.8 \div 20$ %. КВД и КНД перед каждым опытом разделялись диафрагмой (13) из листовой фотопленки или алюминиевой фольги. «Мгновенное» разрушение диафрагмы осуществлялось пневматическим плунжером (4) со стальным бойком на конце или наступало в результате саморазрыва.

Толкающий газ (гелий), находящийся в КВД при давлении выше $2 \cdot 10^5$ Па, после разрыва диафрагмы распространяется по КНД,

заполненной исследуемой смесью углеводорода и аргона при давлении ниже атмосферного, «мгновенно» сжимая и тем самым одновременно нагревая смесь сформировавшейся ударной волной. По КВД в обратном направлении распространяется волна разрежения. Падающая ударная волна отражается от концевого фланца КНД, превращается в отраженную ударную волну и распространяется в обратном направлении, повторно сжимая и нагревая исследуемую смесь уже в скачке уплотнения, связанном с формированием и прохождением отраженной ударной волны. Реагенты за фронтом отраженной ударной волны находятся в «покое» и претерпевают высокотемпературное превращение в газовые продукты и нанодисперсный углерод за время существования скачка уплотнения (порядка долей или нескольких миллисекунд).

Отличительной особенностью используемой ударной трубы является возможность (после откачки до давления $p < 0.01$ Па) подогреть КНД, трубопроводы, соединяющие ударную трубу с сырьевыми емкостями (22, 24) и хроматографами (19, 21), и сами сырьевые емкости с наполняющими их средами до температуры 30°C для бензола и до 100°C для наф-

талины. Это позволяет предотвратить конденсацию углеводородов в перечисленных участках установки. Подогрев проводился с помощью нихромовой обмотки на внешних сторонах труб из проволоки диаметром 1.5 мм. Для измерения скорости падающей ударной волны и времени реагирования за фронтом отраженной ударной волны применялись пьезодатчики (7), установленные в измерительной части КНД и соединенные с соответствующим электронным оборудованием (8, 9, 16, 17). Конструкция датчиков аналогична описанным в работе [8]. Чувствительный элемент пьезодатчиков изготовлен из материала ЦТС-19 в виде таблеток диаметром 2.5 мм и толщиной 1 мм. Для измерения скорости падающей ударной волны сигналы датчиков давления, установленных на расстоянии ≈ 1 м друг от друга, подавались через электронный усилитель (16) на соответствующие входы запуска и остановки частотомера (17) марки Ф-5041, работавшего в режиме измерения интервалов времени. Двухканальный усилитель имел один каскад усиления с коэффициентом усиления $25 \div 30$. Кроме этого, скорость падающей волны определялась по фотоснимкам с экрана двухлучевого осциллографа (8). Сигнал с торцевого датчика, регистрирующего время реакции (пребывания) в отраженной волне, пропускаться через катодный повторитель (9) и также снимался на фотопленку с экрана осциллографа. На второй луч подавался калиброванный сигнал с периодом следования $0.1 \div 1$ мс. Катодный повторитель собран по схеме, обеспечивающей входное сопротивление повторителя не ниже 10 МОм, необходимое для согласования по параметру РС с пьезочувствительным элементом. Фотосъемка осуществлялась аппаратами «Зенит-ТТЛ» на рентгеновскую фотопленку. Шторки аппаратов открывались вручную за несколько секунд до инициирования прохождения ударной волны.

Перед проведением каждого опыта ударную трубу очищали от остатков продуктов из предыдущего опыта. Ударную трубу и все связанные с ней трубопроводы продували в течение 5 мин воздухом. Затем из ударной трубы откачивался воздух до остаточного давления 11 Па, контролируемого вакуумметром (5) марки ВИТ-2. Смеси этилена и бензола с аргоном готовились не менее чем за 20 ч до начала опытов в количестве, необходимом для проведения $30 \div 40$ опытов. Смесь бензола с арго-

ном составлялась при постоянной температуре 30°C в специальном откачанном до давления $0.5 \div 1$ Па баллоне. Первым с помощью шприца через отдельный патрубков с игольчатым краном вводили жидкий бензол. После его испарения требуемая концентрация смеси достигалась введением соответствующего количества аргона. Смеси этилена с аргоном составлялись при комнатной температуре 25°C . В работе использовали этилен производства Омского завода СК (99.33 % C_2H_4 ; 0.15 % CH_4 ; 0.07 % H_2 ; 0.3 % N_2) и жидкий бензол марки ЧДА. Нафталин в количестве $50 \div 100$ г засыпали в стальной бачок емкостью 4 л при комнатной температуре, после чего сразу же быстро откачивали воздух из бачка до давления 1.33 Па и только затем напускали аргон и нагревали бачок до 100°C в водяной бане. После выдержки и перемешивания в течение не менее 2 ч, за которые происходило испарение нафталина и его интенсивное перемешивание с аргоном (с помощью мешалки с двумя лопастями), смесь вводили в ударную трубу. Содержание этилена и бензола в исходных смесях и в пробах газовых продуктов, отобранных из трубы после завершения опыта, определяли с помощью хроматографов УСНФ 18,3-1 и ЛХМ-8МД. Подробнее методика изложена в работе [9].

Параметры смеси за фронтом отраженной ударной волны (температура T_5 , плотность ρ_5) рассчитывали с точностью $\pm 3\%$. Расчеты выполнены по уравнениям, описывающим распространение падающих и отраженных волн в смесях идеальных газов с учетом зависимости энтальпии смеси от температуры. Тепловые эффекты реакций не учитывались в связи с использованием сильно разбавленных смесей [10]. Время пребывания Δt оценивали по осциллограмме давления, записанной с торцевого датчика. С временем пребывания отождествляли длительность сигнала от переднего фронта отраженной волны до момента спада давления до половины максимального значения в отраженной волне, что в итоге позволяет определять Δt с точностью не хуже $\pm 5 \div 8\%$.

Отбор проб нанодисперсного углерода производился через $15 \div 20$ мин после опыта, когда заканчивалось оседание углерода в нижней части ударной трубы, с помощью шомпола, покрытого полиэтиленовой пленкой. Остатки диафрагм удалялись из образцов при просеивании на сетке с ячейкой 0.5 мм. С торцевого фланца осевший углерод снимался волося-

Таблица 1

Показатели процесса	Этилен $\alpha_0 = 2.0 \%$			Бензол $\alpha_0 = 4.5 \%$						Нафталин $\alpha_0 = 2.4 \%$		
	1920	1930	2170	2270	2040	1960	1940	2140	2610	2030	2040	2560
Температура, К	1920	1930	2170	2270	2040	1960	1940	2140	2610	2030	2040	2560
Время, мс	0.1	0.08	0.08	0.1	0.2	0.3	0.5	0.1	0.1	0.6	0.3	0.3
Максимальный диаметр частицы, Å	660	590	350	270	350	380	410	310	220	190	130	120
Скорость роста частиц, $10^{-3} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$	33	36	23	13	7.8	6.3	4	15	17	2	2.2	2.4
Энергия активации процесса роста частиц, кДж/моль	5.0	5.5	14.0	39.5	41.0	39.0	48.5	41.0	46.0	47.0	45.0	40.0
Среднеповерхностный диаметр частиц, Å	430	380	230	170	230	250	260	220	170	130	90	80
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	75	85	135	185	140	130	122	160	190	250	370	385
Максимальная концентрация частиц, 10^{12} см^{-3}	0.32	0.45	1.8	14.5	8.9	6.32	4.8	7.3	16.5	51	174	200
Максимальная скорость образования частиц, $10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	0.7	1.4	5.8	35	11	5.1	2.3	25	50	24	33	96

ной кистью. Измерения удельной адсорбционной поверхности образцов нанодисперсного углерода проводили по методу ВЕТ, а внешней удельной поверхности — по методу СТАВ. Размер образующихся максимальных наночастиц определялся измерением на электронном микроскопе типа ЭМВ-100В.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнялись при начальных концентрациях углеводородов в аргоне $\alpha_0 = 1.8 \div 20 \%$. По измерениям скорости падающей ударной волны определялась температура за фронтом отраженной ударной волны T_5 , которая принималась за температуру реакции [11]. По осциллограмме торцевого датчика давления оценивалось время реакции (пребывания) $\Delta\tau$. На отобранных образцах измерялась удельная поверхность получающегося нанодисперсного углерода. Экспериментальные данные приведены в табл. 1. В связи с тем, что температура стенки ударной трубы в КНД во время опыта не превышала 100°C , образование углеродных наночастиц на стенках не происходило.

Концентрация углерода, выделившегося в виде сферических наночастиц C_C [$\text{г}/\text{см}^3$], оце-

нивалась по начальной концентрации углеводорода, а концентрация частиц в 1 см^3 реакционного газа находилась по выражению

$$N_{\max} = N' C_C,$$

где N' — число наночастиц в 1 г выделившегося углерода:

$$N' = \frac{1}{(1/6)\pi\rho(d)^3 \cdot 10^{-24}},$$

$d = 60\,000/\rho S$ — среднеповерхностный диаметр частиц, Å, $\rho = 1.87 \text{ г}/\text{см}^3$ — плотность частиц [12], S — удельная поверхность дисперсного углерода, определяемая экспериментально, $\text{м}^2/\text{г}$. Поверхность исследуемых образцов не имела пор, что подтверждается равенством удельных поверхностей, полученных методами ВЕТ и СТАВ. Сферическая форма отдельных частиц наглядно представлена на микрофотографиях (рис. 3).

Максимальный диаметр просматривающихся сферических частиц d_{\max} измерялся непосредственно по электронно-микроскопическим снимкам образцов (см. рис. 3) с точностью $\pm 10 \%$. Результаты измерений также приведены в табл. 1.

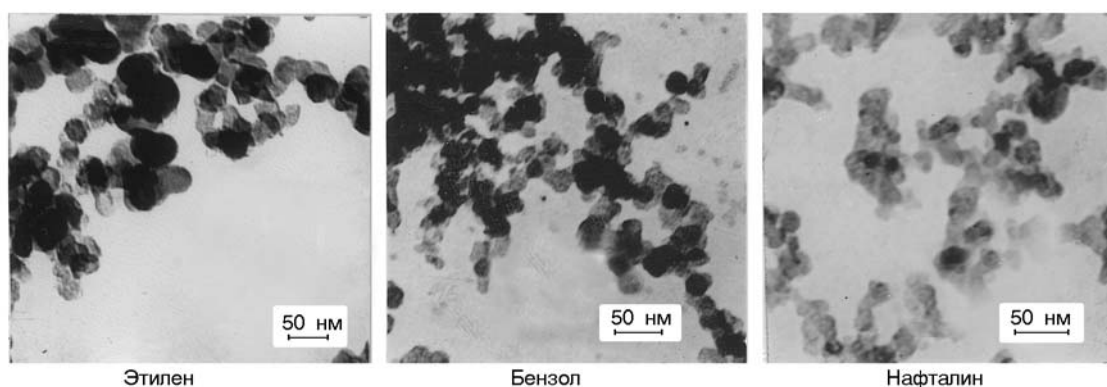


Рис. 3. Микрофотографии частиц дисперсного углерода

Полученные из опыта значения d_{\max} и $\Delta\tau$ дали возможность рассчитать брутто-энергию активации роста частиц по уравнению элементарной теории соударений [5]

$$\frac{N_a}{N_b} = f \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где N_a — число активных, т. е. приводящих к реакции, ударов молекул углеводорода о растущую углеродную поверхность образовавшихся частиц, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; N_b — общее число ударов о поверхность, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; f — стерический фактор; E — брутто-энергия активации, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж \cdot К $^{-1}$ \cdot моль $^{-1}$; T — температура, К.

Значение N_a определялось из эксперимента (считалось, что каждая ударившаяся молекула имеет одинаковую вероятность вступить в реакцию), а N_b — по уравнению молекулярно-кинетической теории:

$$N_b = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} n,$$

где m — масса молекул исходных углеводородов, г; n — число исходных молекул углеводорода, см^{-3} ; $k = 1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — константа Больцмана.

В расчетах принято $f = 1$. Поскольку величина N_a определена по фактическому приросту слоев пироуглерода, равенство $f = 1$, на наш взгляд, достаточно обосновано [5].

По результатам экспериментов находили среднюю скорость роста углеродного слоя частицы максимального размера:

$$w = \frac{d_{\max}}{2\Delta\tau} \text{ [Å/c]}$$

Таблица 2

α_0 , %	T_5 , К	$\Delta\tau$, мс	S_{N_2} , м 2 /г	d , Å
6.4	2 150	4.4	94	340
10.6	2 100	2.5	78	410
20.0	2 140	4.5	52	620

— или скорость роста площадки углеродного слоя размером 1 см^2 :

$$w_1 = \frac{d_{\max}}{2\Delta\tau} n_1 \text{ [атом/(см}^2 \cdot \text{с)]},$$

где n_1 — число атомов углерода в слое толщиной 1 Å на 1 см^2 поверхности. Среднее число активных ударов молекул углеводорода из опыта:

$$N_a = w_1/n_C \text{ [удар/(см}^2 \cdot \text{с)]},$$

где n_C — число атомов углерода в молекуле исходного углеводорода. Результаты расчета брутто-энергии активации роста частиц приведены в табл. 1.

Используя аппроксимацию кинетических кривых образования частиц дисперсного углерода [2], по значениям N_{\max} и $\Delta\tau$ определяли максимальную скорость образования частиц

$$v_{\max} = \frac{2.4N_{\max}}{\Delta\tau} \text{ [1/(см}^3 \cdot \text{с)]}$$

и ее температурную зависимость в координатах Аррениуса. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Влияние концентрации этилена на средне-поверхностный диаметр частиц иллюстрируют результаты, приведенные в табл. 2.

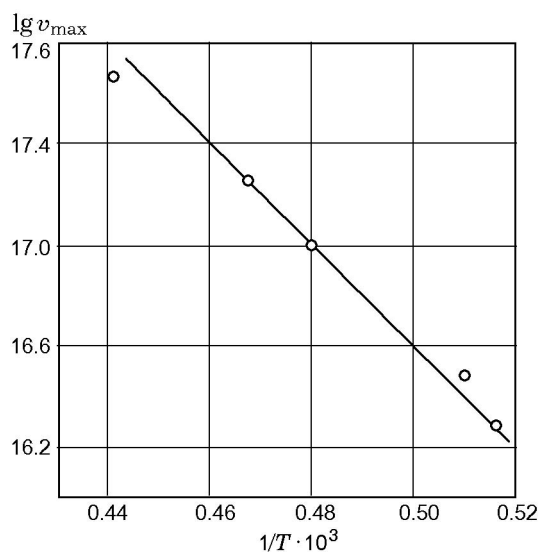


Рис. 4. Температурная зависимость максимальной скорости образования частиц дисперсного углерода при пиролизе бензола в отраженной ударной волне

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измерение диаметров наибольших частиц на снимках позволило оценить скорость роста радиуса частицы при фиксированном времени реакции $\Delta\tau$. При этом считалось, что наибольшая частица образуется первой. Данные расчета приведены в табл. 1. Полученные значения скорости роста частиц на один-два порядка превышают аналогичные значения скорости роста частиц, полученные при исследовании плоских углеводородных пламен [13, 14].

Повышение концентрации исходного углеводорода при постоянной температуре приводит к росту среднеповерхностного диаметра образовавшихся частиц. Этот вывод согласуется с точкой зрения, что рост совокупности частиц различного диаметра протекает с одинаковой скоростью изменения радиуса, что было обнаружено ранее в процессе разложения толуола в газах полного горения дизельного топлива [15]. При этом изменение концентрации углеводородов практически не влияет на концентрацию образующихся частиц. Это явление было замечено ранее в опытах при разложении толуола в газах полного сгорания [16], а позднее и в опытах с разложением бензола в спутном потоке азота [17], а также в исследованиях в ударной трубе [1]. Обусловлено это конкуренцией процессов образования радикалов и роста зародышей частиц нанодисперсного уг-

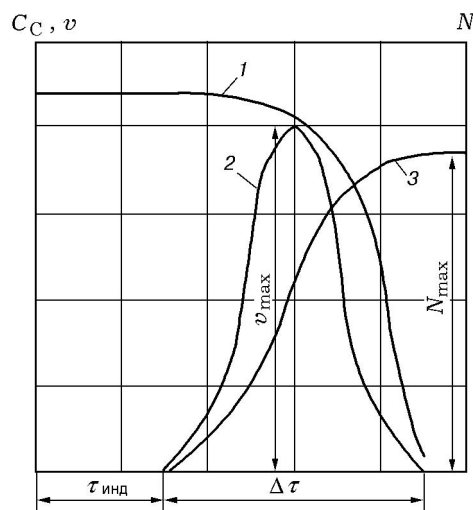


Рис. 5. Схема кинетики процесса образования дисперсного углерода:

1 — концентрация углеводорода C_C ; 2 — скорость образования частиц дисперсного углерода v ; 3 — концентрация частиц дисперсного углерода N ; $\tau_{\text{инд}}$ — время индукционного периода; $\Delta\tau$ — измеренный в опыте интервал времени реагирования [2]

лерода, резко различающихся энергией активации. Схема процесса приведена на рис. 5 [2]. На гетерогенность процесса указывает характерная сигмоидная форма кривой $N = f(\tau)$.

Образование и рост зародышей частиц дисперсного углерода и образование и рост радикалов являются различными процессами, частично накладывающимися один на другой и протекающими по различным механизмам [18]. Брутто-процесс от момента достижения углеводородом температуры реакции до выделения частиц нанодисперсного углерода, видимых в поле наблюдения электронного микроскопа, является радикальным гетерогенным процессом и состоит из трех одновременно протекающих процессов: образование радикалов; рост радикалов и превращение их в зародыши при достижении ими критического диаметра; рост зародышей с превращением в наночастицу [19]. Два первых процесса имеют химическую природу. Образование радикалов-зародышей происходит по цепному механизму в результате термического распада молекул исходного углеводорода с отрывом водорода и одновременным разрывом углерод-углеродных связей и перегруппировкой соединений. Рост радикалов-зародышей с увеличением молекулярной массы и диаметра, а также разветвле-

ние зародышеобразования при взаимодействии растущих радикалов с молекулами углеводорода и друг с другом происходят до появления зародышей наночастиц. Оба этих процесса протекают от начала брутто-процесса до полного израсходования углеводорода.

Третий процесс представляет собой взаимодействие молекул углеводорода и радикалов с появившейся чрезвычайно активной поверхностью зародышей частиц, растущей по механизму, отличающемуся от механизма роста радикалов. Этот процесс начинается с момента появления зародышей наночастиц и продолжается до полного израсходования углеводорода на поверхности растущих зародышей наночастиц с превращением их в наночастицы углерода.

При появлении зародышей частиц с активной поверхностью начинается их интенсивный рост за счет захвата всех активных частиц и молекул исходного углеводорода при ударах о растущую поверхность, причем это происходит в то время, когда концентрация углеводорода еще мало изменилась по сравнению с начальной и основная масса его расходуется на рост частиц, что при повышении исходной концентрации углеводорода приводит к росту среднеповерхностного диаметра частиц и интенсивному торможению зародышеобразования, а при практически постоянной температуре — к постоянству концентрации образующихся частиц.

Полученные значения энергии активации роста поверхности за счет гетерогенного разложения углеводородов $5.0 \div 50$ кДж/моль дают основание полагать, что почти при каждом ударе все виды радикалов вплоть до исходных молекул углеводорода, потерявших хотя бы один атом водорода [19], связываются с поверхностью растущих зародышей частиц.

На основе полученных в эксперименте значений максимальной концентрации образовавшихся частиц и максимальной скорости их образования при различной температуре оценена энергия активации (см. рис. 4) брутто-процесса образования частиц из бензола, которая равна $E = 410$ кДж/моль, что демонстрирует наибольшую трудность протекания стадии образования радикалов в ходе всего процесса в целом. Полученное значение энергии активации значительно отличается от энергии активации образования дисперсного углерода $E = 209$ кДж/моль в этановоздушном пламени [20].

Максимальная скорость образования частиц дисперсного углерода в диапазоне температур $1920 \div 2610$ К составляет $(0.7 \div 96) \times 10^{16}$ см⁻³·с⁻¹ и согласуется со значением $1.65 \cdot 10^{15}$ см⁻³·с⁻¹, полученным в процессе высокотурбулентного горения ароматических углеводородов при температуре 1650 К [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Starke R., Roth P.** Soot particle sizing by LJJ during hock tube pyrolysis of C₆H₆ // *Combust. Flame*. 2002. V. 127. P. 2278–2285.
2. **Суровикин В. Ф., Рогов А. В., Вершинин Л. В.** Образование дисперсного углерода при неполном горении бензола // *Физика горения и взрыва*. 1975. Т. 11, № 2. С. 233–242.
3. **Суровикин В. Ф., Теснер П. А.** Образование сажи при разложении углеводородов в высокотемпературном потоке продуктов полного сгорания // *Газовая пром-сть*. 1965. № 5. С. 44.
4. **Tesner P. A.** Growth rate of soot particles // *Combust. Flame*. 1991. V. 83. P. 1–3.
5. **Теснер П. А.** Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972. С. 48.
6. **Суровикин В. Ф.** Кинетика сажеобразования при турбулентном горении жидких углеводородов // *Каучук и резина*. 1963. № 9. С. 35.
7. **Hudaka Y., Hattori K., Okuno T., et al.** Shock tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation // *Combust. Flame*. 1996. V. 107. P. 402.
8. **Гавриленко Т. П., Николаев Ю. Л.** Пьезодатчик давления // *Физика горения и взрыва*. 1982. Т. 18, № 3. С. 127–129.
9. **Шайтанов А. Г., Кнорре В. Г., Усынина Г. Ф.** Особенности хроматографического исследования газообразных продуктов синтеза дисперсного углерода из бензола в ударной волне // II Всесоюз. семинар по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров: Тез. докл. / Научный совет по адсорбции АН СССР. Омск, 1988. С. 82–83.
10. **Gardiner W. C., Jr., Walker B. F., Wakefield C. B.** Mathematical methods for modeling chemical reactions in shock waves // *Shock Waves in Chemistry* / A. Lifshits (Ed.). Marcel Dekker, 1981. P. 352–354.
11. **Реслер Е., Лин И. У., Кантровиц А.** Получение газов высокой температуры в ударных трубах // *Ударные трубы*. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. С. 237.
12. **Печковская К. А.** Сажа как усилитель каучука. М.: Химия, 1968. С. 32.
13. **Bockborn H., Fetting F., Wannemacher G., Wenz H. W.** Optical studies of soot particle growth in hydrocarbon oxygen flames // *Nineteenth Symp. (Intern.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1982. P. 1413.

14. **Bockborn H., Fetting F., Heddrich A., Wannemacher G.** Investigation of the surface growth of soot in flat low pressure hydrocarbon oxygen flames // Twentieth Symp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh: The Combustion Inst., 1984. P. 979–988.
15. **Суловикин В. Ф., Рогов А. В., Цыганков М. П.** Исследование роста сажевых частиц при разложении углеводородов // Химия твердого топлива. 1981. № 6. С. 138–141.
16. **Суловикин В. Ф.** Исследование кинетики и механизма образования сажи при разложении жидких ароматических углеводородов в печном процессе // Производство шин, РТИ и АТИ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1968. № 2. С. 15.
17. **Lahaye J., Prado G., Donnet J. B** Nucleation and growth of carbon black particles during thermal decomposition of benzene // Carbon. 1974. V. 12. P. 27–35.
18. **Суловикин В. Ф.** Аналитическое описание процессов зародышеобразования и роста частиц сажи при термическом разложении ароматических углеводородов в газовой фазе // Химия твердого топлива. 1976. № 1. С. 111–122.
19. **Теснер П. А.** Зародыши сажевых частиц — радикалы // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 3. С. 49–52.
20. **Warchol J. J., Reuther J. J.** Activation energy for soot formation by C₂-hydrocarbon-air flames / Fuel. 1984. V. 63, Nov. P. 1491–1493.

*Поступила в редакцию 26/VII 2005 г.,
в окончательном варианте — 27/XII 2006 г.*
