

О.О. Калініченко, Н.Л. Гуревіна, Д.О. Міснянкін, Л.О. Сніжко

ОКСИДНІ КАТАЛІЗАТОРИ НА МЕТАЛЕВИХ НОСІЯХ ДЛЯ ВИПАЛЮВАННЯ ДИЗЕЛЬНОЇ САЖІ

ДВНЗ „Український державний хіміко-технологічний університет“, г. Дніпропетровськ

Анодно-іскрове осадження (АІО) керамічного носія (Al_2O_3 , TiO_2) на металеві конструкції будь-якої форми з водних розчинів з подальшим просочуванням шару каталітично активними речовинами є простим, швидким комбінованим методом одержання блокових каталізаторів. Переваги методу АІО – у можливості формування порівняно пористих покриттів, досягненні високої твердості, теплостійкості і механічної міцності каталітичного шару. На основі вивчення властивостей оксидно-керамічних підшарів, синтезованих на алюмінії і титані з водних розчинів, які містять Na_2SiO_3 і $NaOH$, було показано, що за хімічним складом і пористістю ці покриття можуть слугувати інертним підшаром для подальшого нанесення каталітично-активних оксидів (Cu , Mn , Co)/($Al_2O_3 \cdot (TiO_2) \cdot nSiO_2$). Дослідження процесу випалювання дизельної сажі за допомогою дериватографа виявило зниження температури процесу з 415 до 238°C порівняно з чистою сажею, що є доказом каталітичної активності покриття. Обробка DTA і DTG – залежностей дозволила розрахувати деякі чисельні параметри кінетичних рівнянь і встановити значення енергії активації процесу.

Ключові слова: дизельна сажа, анодно-іскрове осадження, каталітична маса, дериватограф, керамічний носій.

Вступ

Забруднення атмосфери токсичними відходами, що утворюються при спалюванні дизельних і мазутних палив, стимулювало за останні десятиріччя велику кількість досліджень, спрямованих на розробку каталізаторів окиснення вуглеводнів, CO і сажових часток [1]. Частки сажі мають значну питому поверхню (до 75 м²/г), є активними сорбентами і відкладаються в респіраторній системі людини при диханні, що призводить до різних захворювань дихальних шляхів. У 2012 році Світова організація охорони здоров'я внесла дизельну сажу у список речовин, які безпосередньо викликають рак легенів, а у 2015 році сажа, озон і метан були названі речовинами, які не тільки сприяють глобальному потеплінню, але й кожний рік стають причиною більш ніж семи мільйонів випадків передчасної смерті, пов'язаних із забрудненням повітря.

Одним з можливих способів зниження емісії твердих часток є обладнання автомобілів спеціальними фільтрами з нанесеними на їх поверхню каталізаторами, які знижують температуру випалювання сажі. Між тим висока вартість систем, які виробляють зараз на основі дорогоцінних металів, є фактором стримування

їх широкомасштабного використання. У зв'язку з цим розробка більш доступних і ефективних каталізаторів випалювання дизельної сажі, а також пошук різних шляхів активації систем набувають виключного значення, а розробка доступного і екологічного метода одержання каталізатора для випалу дизельної сажі є актуальною і наукомісткою задачею [2].

У каталітичних процесах, пов'язаних з необхідністю оброблення великих об'ємів газів і високих швидкостей потоку, широко використовують каталізатори, нанесені на блочні носії. Питома поверхня первинного носія невисока і не може забезпечити необхідну концентрацію каталітично активних центрів для ефективного протікання каталітичних реакцій, тому на його поверхню наносять вторинний носій, як правило $\gamma-Al_2O_3$ з власною питомою поверхнею 150–300 м²/г. В низці випадків необхідне формування буферного підшару для забезпечення доброї адгезії вторинного носія і плавний перехід властивостей у випадку, коли теплофізичні параметри покриття і основи відрізняються.

Для того, щоб сформувати каталізатор, активні компоненти наносять на керамічні матеріали і металеві поверхні різними способами. Металева основа для каталітичного блоку більш

придатна, ніж керамічна, оскільки здатна забезпечити високий опір тепловим ударам і механічним навантаженням, та відкрити нові можливості для створення складної багатоканальної форми конструкцій сажових фільтрів [3]. Для зчеплення каталізатора з металом застосовують, як правило, напилений оксидний прошарок (Al_2O_3 , SiO_2), але ця технологія не дуже придатна для утворення міцного і рівномірного покриття на виробах складної та багатоканальної форми, якими являються сажові фільтри. Такий оксидний «підшар» на вентильному металі може бути сформований методом анодно-іскрового оксидування (АІО) [4]. У якості каталітично-активних сполук успішно використовують оксиди ряду перехідних металів – Mn, Ce, Mo, Ti, Zr [5]. Порівняно новим аспектом цієї проблеми є вивчення комбінованих каталітичних систем, створених на металевій основі методом анодно-іскрового оксидування з нанесеною каталітичною масою.

Мета даної роботи полягала в

– апробації комбінованої технології одержання на алюмінії і титані пористого інертного підшару методом АІО з подальшим нанесенням на нього каталітично-активних компонентів;

– вивченні кінетики дії одержаної каталітичної маси на прикладі процесу випалювання дизельної сажі.

Методика дослідження

Металевими носіями слугували сплави алюмінію (Cu 3,8–4,9, Mg 1,2–1,8, Mn 0,3–0,9, Fe – 0,5, Si – 0,3, Zn – 0,1, Ti – 0,1, Al - залишок) і титану (N_2 – 0,1, C – 0,015, H_2 – 0,015, Fe – 0,5, O_2 – 0,5, Ti - залишок). Покриття формували при постійній густині струму 400–1000 А/м² під дією іскрових розрядів. В якості електроліту використовували водні розчини рідкого скла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ різних концентрацій. Температуру електроліту підтримували в межах 30°C за допомогою водяного холодильника. Тривалість процесу складала 10 хв. Товщину покриттів визначали за ГОСТ 9.302 за допомогою вихрострумового товщиноміра FMP 10 (середнє з 5 замірів).

Відкриту пористість вимірювали за допомогою оптичного USB мікроскопа Supereyes B008 при 500-кратному збільшенні. Розподіл пор по поверхні розраховували за допомогою програми ImageJ з подальшим обробленням даних функцією Excel для визначення нормального розподілення. Зображення обробляли програмами PhotoScape та Adobe Photoshop CS5. Відносну пористість P (%) обчислювали за формулою $P = S_p \cdot 100 / S_t$, де S_p – сумарна площа пор, S_t – поверхня зразка.

Рентгенофазовий аналіз покриттів виконували на монокристалевому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 (Cu– K_α випромінювання) з

діапазоном кутів 2θ 5–75°. Аналіз спектрів був виконаний з використанням бази даних Crystallography Open Database.

Оксидно-керамічний шар просочували розчинами солей каталітично активних металів – Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II). Використовували реактиви марки «ч.д.а.». Зразки з нанесеним АІО шаром послідовно просочували по 30 хв у 5 мл водних розчинів солей концентрацією 2 моль/л – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Потім зразки сушили в сушильній шафі при 130°C (5 хв) і прожарювали в муфельній печі при 550°C 3 год згідно з методикою, викладеною в роботі [6]. Зразки з просоченим оксидним шаром і чисті металеві зразки, які використовували для порівняння, покривали сажею в полум'ї пальника, в якому спалювали дизельне паливо (ГОСТ 305-82) протягом 5 хв. Після нанесення шар покриття разом з сажею знімали з металеві основи і здійснювали дослідження каталітичної активності. Паралельно обробляли зразок чистої сажі.

Для дослідження кінетики реакції горіння сажі використовували метод диференційно-скануючої калориметрії (DTA) та термогравіметрії (TG) [7] за допомогою дериватографа «Paulic-Paulic-Erdey Q-1000». Швидкість нагрівання складала 5 град/хв в інтервалі температур 20–700°C.

Результати та обговорення

Механізм формування АІО покриттів

Кристалічні фази АІО були ідентифіковані як α -, γ - Al_2O_3 і $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (муліт). Зовнішній вигляд покриттів показаний на рис. 1.

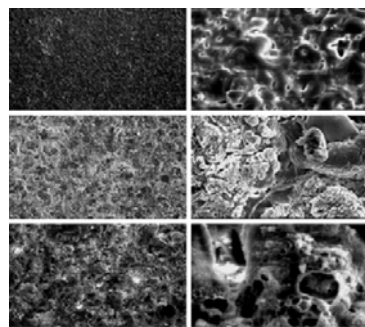


Рис. 1. Зовнішній вигляд АІО покриттів, одержаних з лужних розчинів силікату натрію

На рис. 2 показана рентгенограма АІО покриттів, одержаних на алюмінії з водних лужних розчинів силікату натрію протягом 60 хв електролізу.

Хімічний склад покриттів являє собою суміш оксидів і муліту у співвідношенні (мас.%): γ - Al_2O_3 ~0,85, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ~0,1, SiO_2 ~0,05.

Механізм формування покриттів передбачає, що при анодно-іскровому оксидуванні алю-

мінію в лужних середовищах можлива реакція виносу мікрочастинок алюмінію та їх реакція з водою [8]:

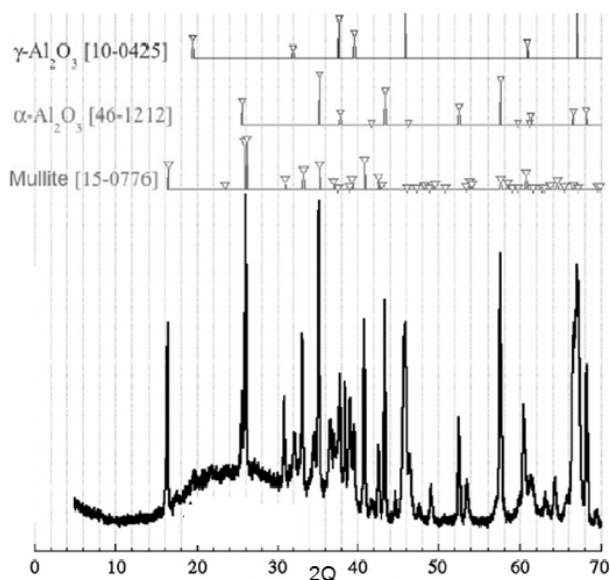


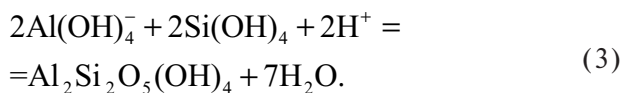
Рис. 2. Рентгенограми алюмосилікатних покриттів на алюмінії

Одночасно з боку електроліту на поверхні анода осідає гідратована форма кремнезему [9]:



з наступним утворенням аморфної фази кремнезему або муліту.

Розчинні форми кремнезему і алюмінат-іони можуть утворювати в приелектродному просторі колоїдні частинки галлоізиту [10]:



Формування збагаченого кремнеземом алюмосилікату помітно знижує його розчинність і стимулює осадження аморфного SiO_2 , що, можливо, і є основною причиною анодної пасивації алюмінію в лужних силікатних розчинах. Основними високотемпературними формами алюмосилікатів є муліт, силіманіт, андалузит і кіаніт.

Залежність вмісту муліту від концентрації розчинного скла наведена на рис. 3.

Зростання концентрації силікату в електроліті підвищує вміст муліту в АІО і ступінь перетворення оксиду алюмінію в муліт (7–70%), а екстремальний характер розрахункової залеж-

ності якісно підтверджується експериментальними даними. Шляхом обробки незалежних експериментальних даних показано, що частка муліту в покритті досягає максимуму (до 40%) при концентрації силікату в розчині 0.015 М [11].

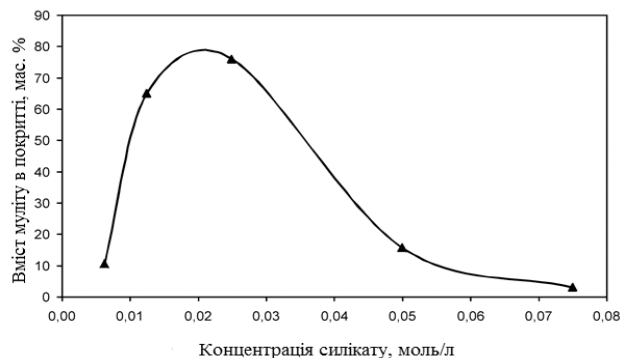


Рис. 3. Вміст муліту в АІО підшарі при різних концентраціях силікату

Склад каталітично-активного шару

На першому етапі роботи каталітичні характеристики були проаналізовані в умовах вільного контакту сажі та каталізатору.

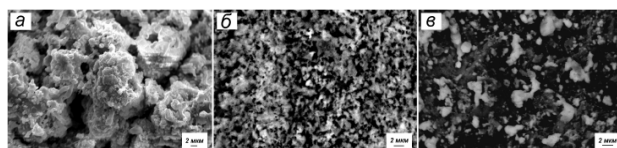


Рис. 4. Рельєфне зображення каталітичного покриття на титані: підшар АІО (а), активний шар (б), шар сажі (в)

Покриття, одержані в силікатному електроліті, характеризуються високою пористістю оксидного шару, розвиненою поверхнею та підвищеним поглинанням вологи. Ця структура дозволяє розчинам солей каталітично активних металів краще проникати в покриття і залишатись там. На рис. 5 показано морфологію поверхні зразків з покриттями, які мають грубу пористу структуру. Зображення отримані за допомогою електронного мікроскопа. Середній розмір пор коливається в діапазоні від декількох nm^2 до $1,5 \text{ μm}^2$, а пористість складає близько 25% (табл. 1). Для титану характерні густорозташовані мілкі пори, а для алюмінію, навпаки – рідкі пори більшого розміру.

Товщина оксидного шару, який рівномірно покриває поверхню титану, складає 10–12 μm . Розмір оксидних кристалітів досягає 3–7 μm , діаметр пор – 4–8 μm .

На рис. 6 показані результати рентгеноструктурного аналізу покриттів, одержаних на алюмінії і титані після просочення і прожарювання. Видно, що прийнята методика формування каталітично-активного шару сприяє осадженню трьох солей з подальшим їх розкладан-

Пористість покриттів на зразках алюмінію та титану

Зразок	Кількість пор	Пористість, %	Середній розмір пори, мкм	Середня площа пори, мкм ²
Al	103	25,08	0,752	29,286
Ti	117	24,5	0,686	27,637

ням до каталітично-активних оксидів Co_3O_4 , CuO і Mn_2O_4 .

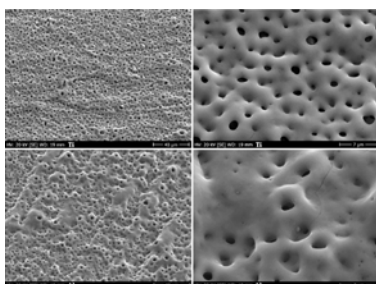


Рис. 5. Морфологія поверхні покриттів на алюмінії та титані

Кінетика процесу випалювання дизельної сажі

Дериватограми окиснення сажі на шарі каталізатора наведені на рис. 7.

Видно, що температура згоряння чистої сажі і сажі на алюмосилікатному носії перевищує 400°C , а на каталітичному шарі, просоченому солями, – 238°C . Таким чином можна стверджувати, що чисті алюмосилікати не володіють каталітичною активністю, тобто не викликають протікання побічних реакцій. В той же час каталізатор, просочений солями, знижує температуру згоряння сажі майже на 170°C .

Визначення кінетичних параметрів каталітичного окиснення сажі було здійснено шляхом аналізу дериватограм за методикою, наведеною у роботах [12,13].

Загальний вираз для швидкості гетероген-

ної реакції окислення в твердій фазі при постійній концентрації кисню в повітрі надано у вигляді:

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} m^n, \quad (4)$$

де m – поточна маса речовини; t – час; E_A – енергія активації; R – газова стала ($8,314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$); T – температура реакції (К), k_0 – передекспоненціальний фактор в рівнянні Арреніуса; n – порядок реакції ($n=0,675$ [14]).

Приклад обробки дериватограм наведений на рис. 8.

Шляхом нескладних перетворень було отримане рівняння для визначення співвідношення:

$$\frac{E_A}{n} = -\frac{RT_{\text{max}}^2}{m_{\text{inf}}} \left(\frac{dm}{dT} \right)_{\text{inf}}. \quad (5)$$

Спочатку на кривій DTA визначали T_m (температуру в точці максимуму), яка збігається з температурою в точці перегину (T_{inf}) на кривій DTG. Далі знаходили масу в точці перегину (m_{inf}). Шляхом лінійної апроксимації кривої термогравіметрії поблизу точки перегину (пряма лінія чорного кольору) знаходили значення $\left(\frac{dm}{dT} \right)_{\text{inf}}$ за тангенсом кута нахилу прямої.

Розрахунок кінетичних параметрів згоряння сажі виконували за допомогою програми

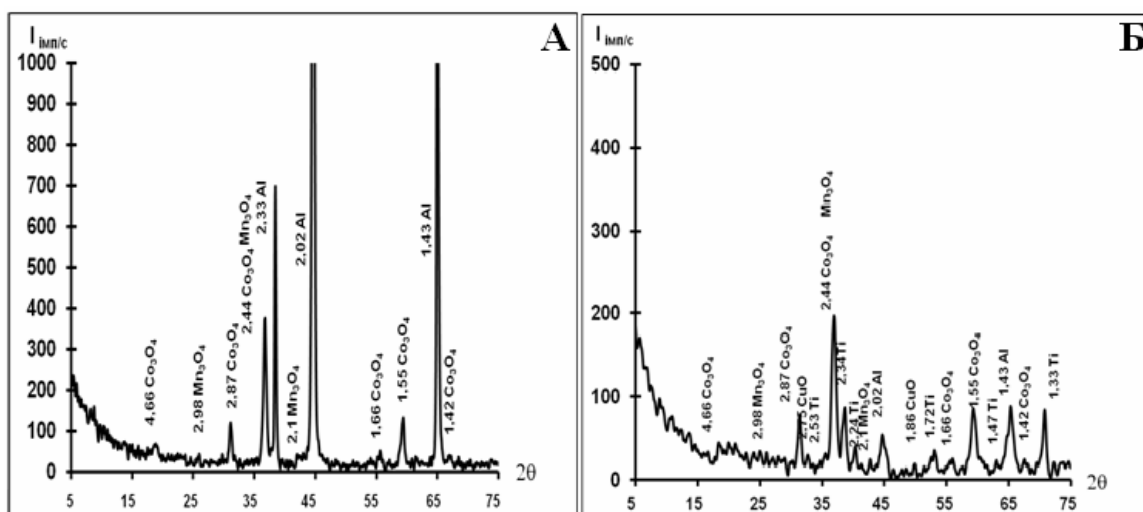
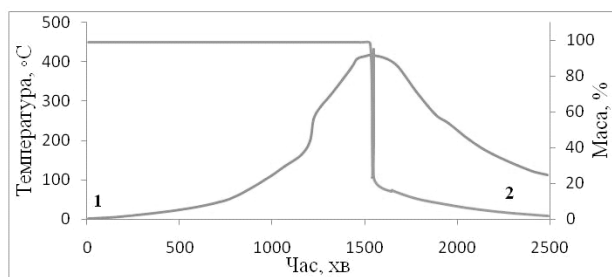
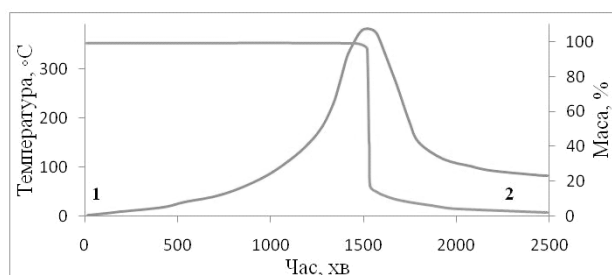


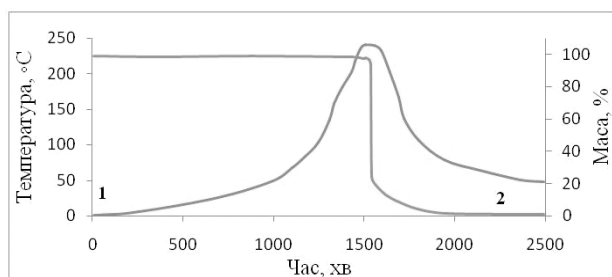
Рис. 6. Рентгенограми АІО покриття, просоченого солями купруму, кобальту і марганцю, після прожарювання на алюмінії (А) і титані (Б)



а



б



в

Рис. 7. Дериватограми розкладання чистої сажі (а), сажі з АІО покриттям (б) і сажі з АІО покриттям, просоченим солями купруму, кобальту і марганцю (в), 1 – залежність температури від часу, 2 – залежність маси від часу

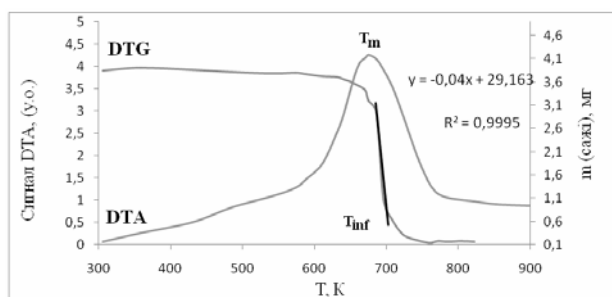


Рис. 8. Приклад оброблення дериваторами

Mathcad15. Кінетичні параметри реакції горіння сажі в присутності чистого і просоченого шару алюмосилікатів наведені в табл. 2.

За літературними даними [15] істинна енергія активації горіння сажі становить 155 кДж/моль, а швидкість горіння прямо пропорційна концентрації кисню в газі. Якщо значення дифузії суттєве, швидкість реакції слабо залежить від температури і енергія активації складає 4,2–8,4 кДж/моль, що відповідає дифузії через пори каталізатора, вільні від вуглецю. В роботі [6] було показано, що енергія активації

реакції горіння сажі на купрум-молібдатному каталізаторі лежить в інтервалі між 102 та 210 кДж/моль. Наші розрахунки дали дещо нижчі значення, що може залежати від розмірів частинок каталізатора і сажі. В будь-якому випадку ці дані вимагають систематичних досліджень із варіюванням також масового співвідношення «каталітична маса: сажа».

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції горіння сажі в присутності чистого і просоченого шару алюмосилікатів

Кінетичний параметр	Склад зразка		
	Чиста сажа	АІО шар із сажею	Просочений АІО шар із сажею
T_{\max} , К (експ.)	415	415	238
$E_A(n=2/3)$, кДж/моль	69	68	56
$\ln(k_0)$	3,7	3,2	5,0

Висновки

1. Вивчені закономірності одержання оксидно-керамічних підшарів на алюмінії і титані у водному розчині, що містить Na_2SiO_3 і NaOH . Показано, що за хімічним складом і пористістю ці покриття можуть слугувати інертним підшаром для подальшого нанесення каталітично-активних оксидів;

2. Каталітично активні шари (Cu , Mn , Co)/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)\cdot n\text{SiO}_2$ пришвидшують згоряння дизельної сажі при температурі біля 238°C , у той час, як чиста сажа випалюється при температурі, близькій до 415°C .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Stratakis G.A., Stamatelos A.M.* Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel // *Combustion and Flame*. – 2003. – Vol.132. – P.157-169.
2. *Пористые* порошковые материалы и изделия на их основе для защиты здоровья человека и охраны окружающей среды: получение, свойства, применение / М.В. Тумилович, Л.П. Пилинович, В.В. Савич, О., Сморяго, А.Е. Галкин. « Минск: Беларус. навука, 2010. – 365 с.
3. *Гордиенко П.С., Руднев В.С.* Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения. – Владивосток: Дальнаука, 1999. – 233 с.
4. *Чигрин П.Г.* Кинетика и механизм каталитического окисления углерода в присутствии медно-молибдатных систем: Автореф. дис...канд. хим. наук // РАН ДВО; Институт химии. Владивосток. – 2012. – 21 с.
5. *Vuono-Lypez A.* Diesel soot combustion ceria catalysts / *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol.146. – P.1-11.

6. Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г. Композиции $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи // Катализ в промышленности. Институт химии ДВО РАН, Владивосток. – 2011. – С.52.
7. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: В 2 т. – М.: Мир. – 1972. – Т.2. – 871 с.
8. Snizhko L.O. The nature of anodic gas at plasma electrolytic oxidation // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2014. – Vol.50. – № 6. – P.705-708.
9. Iler R.K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. – Willy: Interscience, 1979. – 896 p.
10. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions / Guo H.F., An M.Z., Huo H.B., Xu S. // Applied Surface Sci. – 2006. – Vol.252. – P.7911-7916.
11. Формирование химических соединений при плазменном электролитическом окислении алюминия в силикатных электролитах / Снежко Л. А., Гуревина Н.Л., Миснянkin Д.А., Ерохин А.Л. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 1. – С.120-126.
12. Stanmore B.R., Brillhac J.F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models // Carbon. – 2001. – Vol.39. – P.2247-2268.
13. Luo K.-M. Calculation of kinetic parameters from DTA curves using the characteristic temperature // Thermochimica Acta. – 1995. – Vol.255. – P.241-254.
14. Бокова М.Н. Горение сажи в присутствии Cu–Ce–Al–O катализаторов: роль озона как активизирующего агента. – Институт органической химии Н.Д. Зелинского РАН. М.: – 2004.
15. Привалов В.Е. Каменноугольный пек. – М.: Металлургия. – 1981. – С.208.

Надійшла до редакції 3.02.2016

OXIDE CATALYSTS ON THE METAL CARRIERS FOR COMBUSTION OF DIESEL SOOT

O.A. Kalinichenko, N.L. Gurevina, D.A. Misnyankin, L.A. Snizhko

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Anodic spark deposition (ASD) of oxide-ceramic layers (Al_2O_3 , TiO_2) from aqueous solutions on complex shaped metal substrates followed by impregnation of obtained coatings with catalytically active substances is a simple and rapid method for block catalysts formation. The main advantage of the ASD technology is the possibility to obtain relatively porous coatings with a high heat resistance and mechanical strength. Based on the study of the properties of oxide-ceramic coatings formed on aluminium and titanium from aqueous solutions containing Na_2SiO_3 and NaOH , it was shown that the chemical composition and porosity of these layers allowed them to serve as inert carriers for further impregnation with catalytically active substances (Cu, Mn, Co)/(Al_2O_3 -(TiO_2)- $n\text{SiO}_2$). Study of diesel soot combustion by derivatography method revealed a decrease in temperature of the process from 415°C (for clean diesel soot) to 238°C (in presence of catalytic mas). This result indicates the catalytic activity of obtained coatings. Mathematical treatment of DTA and DTG-dependencies allowed calculating some numerical parameters of correspondent kinetic equation.

Keywords: diesel soot; anodic spark deposition; catalytic mas; derivatography; ceramic carrier.

REFERENCES

1. Stratakis G.A., Stamatelos A.M. Thermogravimetric analysis of soot emitted by a modern diesel engine run on catalyst-doped fuel. *Combustion and Flame*, 2003, vol. 132, pp. 157-169.
2. Tumilovich M.V., Pilinevich L.P., Savich V.V., Smorygo O.O., Galkin A.E., *Poristye poroshkovye materialy i izdeliya na ikh osnove dl'ya zashchity zdorov'ia cheloveka i okhrany okruzhayushchei sredy: poluchenie, svoystva, primenenie* [Porous powder materials and products on their basis for protection of human health and environment: production, properties, and applications]. Belarus Navuka, Minsk, 2010. 365 p. (in Russian).
3. Gordienko P.S., Rudnev V.S., *Elektrokhimicheskoe formirovanie pokrytii na aliuminii i ego splavakh pri potentsialakh iskreniya* [Electrochemical formation of coatings on aluminum and its alloys at the sparking potentials]. Dal'nauka, Vladivostok, 1999. 233 p. (in Russian).
4. Chigrin P.G., *Kinetika i mekhanizm kataliticheskogo okisleniya ugleroda v prisutstvii medno-molibdatnykh sistem* [Kinetics and mechanism of the catalytic oxidation of carbon in the presence of copper-molybdenum systems]: thesis for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Institut Khimii RAN DVO, Vladivostok, 2012. (in Russian).
5. Bueno-Lopez A. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis, B: Environmental*, 2014, vol. 146, pp.1-11.
6. Lebuхова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г. Композиты $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ dl'ya kataliticheskogo dozhiga dizel'noi sazhi [Compositions of $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{SiO}_2+\text{TiO}_2/\text{Ti}$ for the catalytic afterburning of diesel soot]. *Kataliz v Promyshlennosti*, 2011, pp. 52. (in Russian).
7. Ripan R., Chetyanu I., *Neorganicheskaya khimiya* [Inorganic chemistry]. Mir, Moscow, 1972, vol. 2, 871 p. (in Russian).
8. Snizhko L.O. The nature of anodic gas at plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50, no. 6, pp. 705-708.
9. Iler R.K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*. Willy Interscience, 1979. 896 p.
10. Guo H.F., An M.Z., Huo H.B., Xu S. Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions. *Applied Surface Science*, 2006, vol. 252, pp. 7911-7916.
11. Snizhko L. A., Gurevina N.L., Misnyankin D.A., Erokhin A.L. Formirovanie khimicheskikh soedinenii pri plazmenom elektroliticheskom oksidirovanii aliuminiya v silikatnykh elektrolitakh [Formation of chemical compounds by plasma electrolytic oxidation in aluminum silicate electrolytes]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2009, vol. 1, pp. 120-126. (in Russian).
12. Stanmore B.R., Brillhac J.F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 2247-2268.
13. Luo K.-M. Calculation of kinetic parameters from DTA curves using the characteristic temperature. *Thermochimica Acta*, 1995, vol. 255, pp. 241-254.
14. Bokova M.N., *Gorenie sazhi v prisutstvii Cu–Ce–Al–O katalizatorov: rol' ozona kak aktiviruyushchego agenta* [Soot combustion in the presence of Cu–Ce–Al–O catalysts: the role of ozone as an activating agent]. N.D. Zelinskii Institut Organicheskoi Khimii RAN Publishers, Moscow, 2004. (in Russian).
15. Privalov V.E., *Kamennougol'nyi pek* [Coal tar pitch]. Metallurgiya, Moscow, 1981. 208 p. (in Russian).