

## МЕХАНИЗМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А.А.Жарменов, С.В. Ефремова, Ю.И.Сухарников

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья  
Республики Казахстан», г.Алматы

*Исследованы термическая деструкция рисовой шелухи и формирование структуры получаемых продуктов в зависимости от температуры проведения процесса. Показано, что структурные преобразования рисовой шелухи в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов, в результате рекомбинации которых формируются гексагональные сетки циклически полимеризованного углерода. Концентрация образующихся при этом свободных радикалов, рентгенофазовый состав и рентгенографические характеристики графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.*

### Введение

На протяжении многих лет внимание исследователей привлекает идея создания углеродных материалов различного назначения из углеродсодержащих отходов, в частности растительного происхождения [1]. Доступным и дешевым в этом плане сырьевым источником представляется многотоннажный отход переработки риса – рисовая шелуха.

В связи с тем, что до сих пор нет обобщающей теории, позволяющей получать углеродные материалы заданного качества на основе расчета при данных условиях, в рамках настоящей работы представляло интерес изучение термической деструкции рисовой шелухи и формирования структуры получаемых продуктов в зависимости от температуры проведения процесса термической обработки.

### Методика эксперимента

Объектом исследования явилась рисовая шелуха Кызылординской области (РШ), содержащая 33% целлюлозы; 18% гемицеллюлозы; 26% лигнина; 2 и 6,1% веществ, растворимых соответственно в спиртобензольной смеси и горячей воде; 14,9% минеральных компонентов, из которых ~94% составляет диоксид кремния, присутствующий в форме опала [2].

Процесс термической деструкции рисовой шелухи изучали методом термического анализа, который выполняли на дериватографе системы «Paulik F. - Paulik J. - Erdey L.» производства Венгрии. Равномерный нагрев проб осуществляли при быстром удалении летучих продуктов до температуры 1000 °С со скоростью подъема температуры 12°/мин.

Термообработку рисовой шелухи осуществляли в атмосфере отходящих газов в температурном интервале от 500 до 1000 °С при скорости нагрева 15-20 °С/мин и времени выдержки 30 мин при заданной температуре.

Для изучения структуры продуктов термической обработки использовали ИК-спектроскопию, рентгенофазовый анализ (РФА), ЭПР.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M80 (Карл Цейсс, Йена) в виде пресстаблеток с KBr (концентрация исходного вещества составляла 1,5-3%) в области 4000-400 см<sup>-1</sup>.

РФА проводили на компьютеризированном дифрактометре ДРОН-2 с модернизированной коллимацией на отфильтрованном CuK<sub>α</sub>-излучении по методике [3].

ЭПР-спектры снимали на модернизированном спектрометре ЭПР ИРЭС-1001-2М гомодинного типа, работающем в 3 см диапазоне длин волн, при комнатной температуре при

оптимальных условиях регистрации спектров (используемая величина микроволновой мощности исключала эффекты насыщения линии ЭПР, а амплитуда модуляции магнитного поля – уширение линии ЭПР). Спектры изучаемых образцов записывали между 3 и 4 компонентами реперного образца, в качестве которого использовали ионы  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ . Знание его параметров позволило определить g-фактор и ширину линий ЭПР исследуемых образцов. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в изучаемых образцах находили путем сравнения площадей их спектров с площадью спектра калиброванного эталонного образца (3 линия спектра ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в  $MgO$ ).

Электронномикроскопическое исследование на просвет (ПЭМ) выполняли на приборе ЭМ-125К методом прямого наблюдения на просвет с применением микродифракции (образцы готовили методом сухого препарирования, т.е. методом сухого нанесения препарата на коллодиевую пленку-подложку и методом одноступенчатых угольных реплик с экстракцией; при микродифракционных исследованиях осуществлялась фотосъемка дифракционных картин).

### Результаты и их обсуждение

Термический анализ рисовой шелухи в области 50-150 °С фиксирует на кривой DTA (рисунок 1) эндоэффект, связанный с потерей свободной воды. Разложение рисовой шелухи заканчивается при температуре 770 °С. При этом на кривой DTG наблюдается двоякий пик с максимумами при 238 и 265 °С, очевидно, обусловленный разложением обеих составляющих рисовой шелухи – углеводной (целлюлозы) и ароматической (лигнина), протекающим с поглощением тепла, т.к. на кривой DTA при этих температурах фиксируются два размытых эндоэффекта. Зафиксированный на кривой DTA экзотермический эффект при 300 °С, вызванный образованием новых веществ и конденсационными процессами в твердом остатке, поочередно сменяют эндо- (450, 550 °С) и экзо- (500, 600 °С) эффекты, обусловленные структурированием и выгоранием углистого остатка. Потеря массы рисовой шелухи достигает 79,5%.

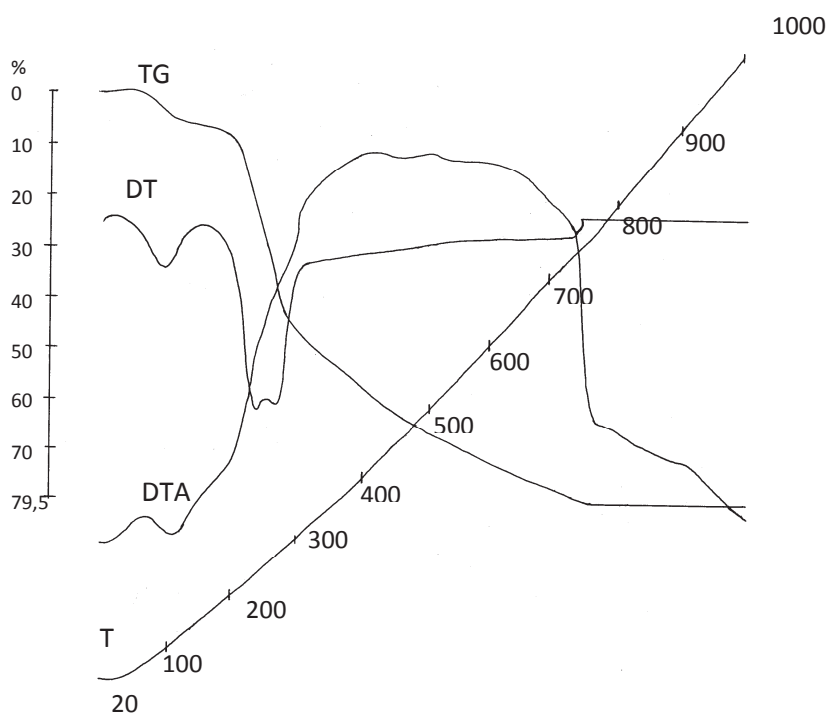


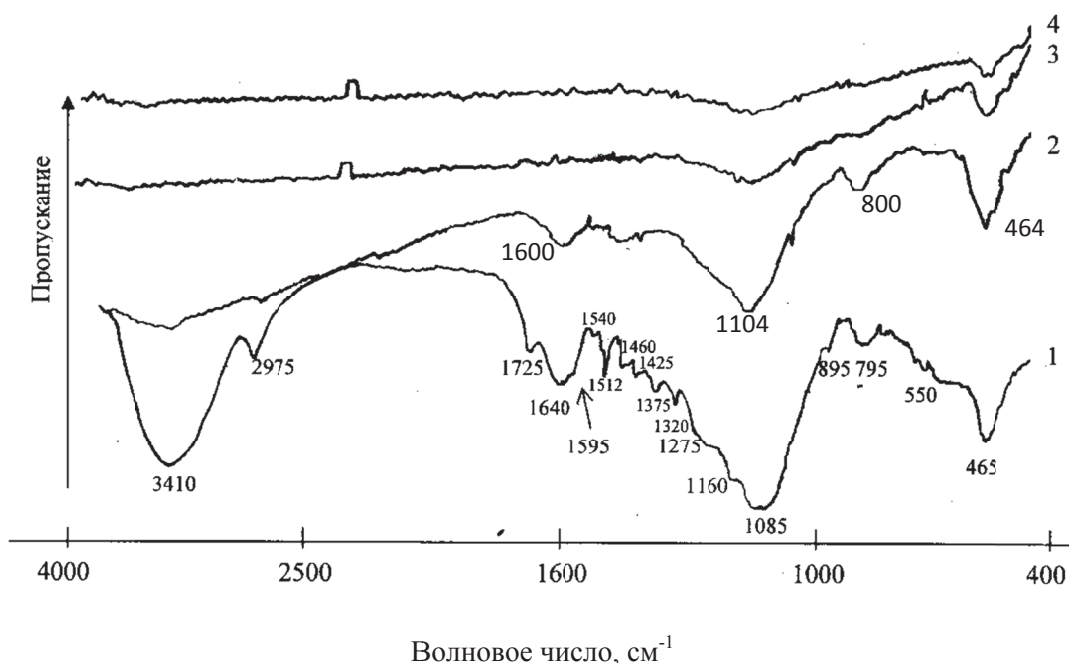
Рисунок 1 – Дериwатограммы рисовой шелухи

На основании относительно низкого значения приведенной эффективной энергии активации (20 кДж/моль), рассчитанного по дериватограмме по методике [4], в соответствии с [5, 6] можно утверждать, что рассматриваемый процесс термораспада рисовой шелухи протекает в диффузионной области с участием атомов или свободных радикалов, а не химически насыщенных молекул и определяется скоростью вывода газообразных продуктов из реакционной зоны.

В ИК-спектрах рисовой шелухи, подвергнутой термообработке при 500°C и выше (данные по выходу и элементному составу полученных твердых продуктов представлены в таблице 1), в результате разрыва химических связей и отщепления слабо связанных радикалов исчезают полосы, обусловленные колебаниями функциональных групп образующих полимеров, и наблюдается появление полосы валентных колебаний сопряженных C=C-связей в области 1600 см<sup>-1</sup> (рисунок 2), что свидетельствует о деструкции последних и формировании полиядерной углеродной структуры [7].

Таблица 1 – Выход и элементный состав продуктов термообработки рисовой шелухи

Температура, °C	Выход, %	Содержание, % масс.			
		C	H	N+O <sub>орг.</sub>	Минеральный остаток
500	43,0	52,0	3,5	7,9	36,6
650	41,9	51,7	3,4	6,4	38,5
800	38,8	52,0	2,5	5,5	40,0
1000	38,0	51,6	2,0	6,1	40,3



1 – исходная рисовая шелуха (3 мг); термообработанная рисовая шелуха (ТРШ) при: 2 – 500 °C (1,5 мг); 3 – 650 °C (1,5 мг); 4 – 800 °C (1,5 мг).

Рисунок 2 – ИК-спектры рисовой шелухи и продуктов ее термообработки

Углеродная структура фиксируется и на рентгенограммах продуктов термической обработки РШ (рисунок 3), полученных при температурах 500÷1000°C, по широкому гало (полоса 002) в области от 5 до 16°  $\theta$ , характерному для углеродистых материалов, представляющих собой многокомпонентные системы. С помощью итерационного метода с использованием аппроксимации на основе экспериментальных профилей рефлексов от ряда эталонных веществ [3] в исследуемых образцах было выявлено присутствие

графитоподобной ( $\Gamma_{\phi}$ ) и двух углеводородных (полинафтенной ( $H_{\phi}$ ) и с неуставленной структурой ( $Y_{\phi}$ )) фаз, количественное содержание которых представлено в таблице 2 [8].

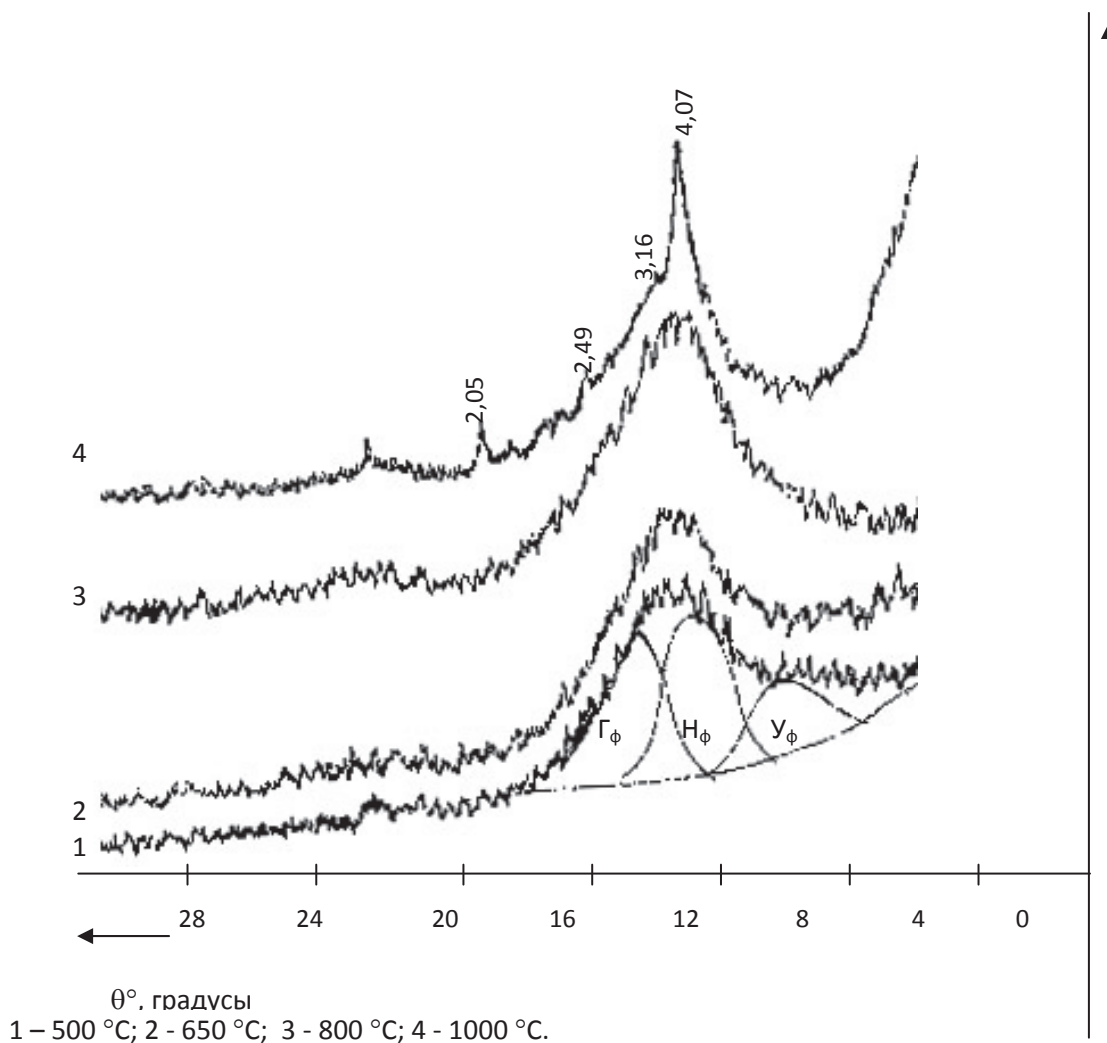


Рисунок 3 - Дифрактограммы продуктов термообработки рисовой шелухи при разных температурах

Таблица 2 - Рентгенофазовый состав и рентгенографические показатели углеродсодержащей составляющей продуктов термообработки рисовой шелухи

Температура, °C	Фазовый состав, %			Параметры $\Gamma_{\phi}$		
	$\Gamma_{\phi}$	$H_{\phi}$	$Y_{\phi}$	$d_{002}, \text{Å}$	$L_{002}, \text{Å}$	$c_z = \frac{L_{002} \times 10^{-2}}{d_{002} - 3,35}$
500	45	45	10	3,80	20,0	0,45
650	55	35	10	3,80	23,0	0,50
800	60	30	10	3,75	26,0	0,65
1000	100	отс.	отс.	3,75	30,0	0,75

Условия термообработки РШ оказывают влияние не только на фазовый состав получаемых материалов, но и на рентгенографические характеристики графитоподобной

компоненты. Рост температуры обработки исходного материала приводит к уменьшению ее межплоскостного расстояния  $d_{002}$ , при этом увеличиваются средняя толщина пачек (высота кристаллитов)  $L_{002}$  и степень графитизации  $c_z$ , рассчитанная по [3]. По характеру изменения этих параметров можно сделать вывод, что в углистых остатках РШ происходят структурные преобразования главным образом за счет внутриблочной межслойной ориентации. В продукте обработки РШ при 1000°C количество графитоподобной фазы составляет 100% (таблица 2), однако перегруппировка атомов углерода в ней не достигает такого уровня, как в графите, т.е. еще далеко не завершена.

При изучении структурных изменений рисовой шелухи в ходе термической обработки с помощью метода ЭПР-спектроскопии было установлено, что она уже при комнатной температуре обнаруживает сигнал ЭПР ( $N=4,4 \cdot 10^{16}$  спин/г, рисунок 4), который может быть обусловлен обменным взаимодействием за счет гетероатомов в целлюлозе, наличием кратных связей и долгоживущих свободных радикалов хинонного или фенокси-типа в лигнине, образованием свободных радикалов при механическом воздействии (измельчении) [9, 10].

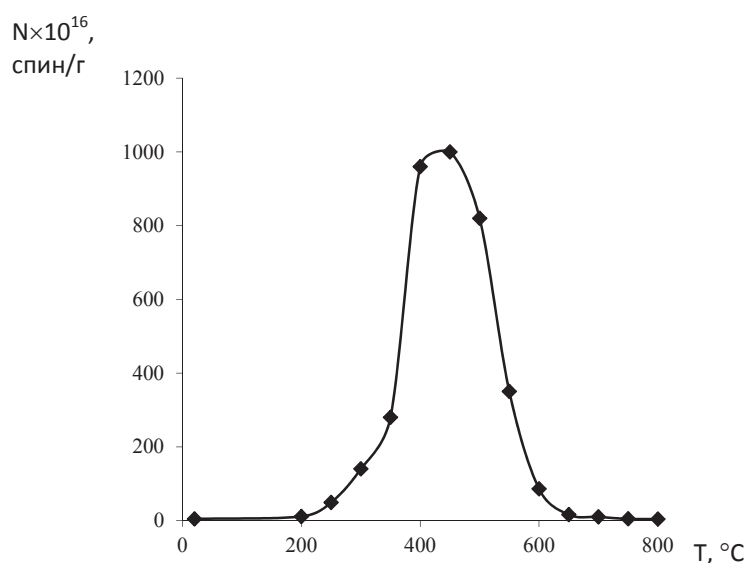


Рисунок 4 – Изменение концентрации парамагнитных центров в продуктах термообработки рисовой шелухи в зависимости от температуры

С ростом температуры термической обработки, как следует из данных таблицы 3, формируется общая тенденция уменьшения ширины линии ЭПР, однако на фоне общего сужения происходит некоторое ее расширение. Поскольку расширение линии может быть обусловлено спин-спиновым взаимодействием между радикалами, то, очевидно, стадия расширения линии соответствует периоду активного разрушения основных структурных связей природных полимеров по свободнорадикальному механизму [11]. В изучаемом интервале температур обработки рисовой шелухи также происходит постепенное снижение значения g-фактора, которое приближается к значению g-фактора свободного электрона ( $g=2,0023$ ) в графитовых структурах (таблица 3).

Сопоставляя закономерность изменения концентрации ПМЦ по мере повышения температуры термической обработки растительного сырья с результатами ТА, ИК-спектроскопии и РФА, можно сделать вывод, что рост количества ПМЦ до  $\sim 400^\circ\text{C}$  обусловлен увеличением концентрации свободнорадикальных состояний (СРС) в результате расщепления энергетически слабых связей и удаления легко подвижных групп.

Таблица 3 – Параметры спектров ЭПР рисовой шелухи и продуктов ее термообработки

Образец	Ширина Линии ЭПР ( $\Delta H$ ), э	g-фактор
РШ	8,4	2,0041
ТРШ, 200 °С	7,4	2,0039
ТРШ, 250 °С	4,9	2,0030
ТРШ, 300 °С	4,8	2,0030
ТРШ, 350 °С	4,8	2,0029
ТРШ, 400 °С	5,7	2,0027
ТРШ, 450 °С	5,6	2,0027
ТРШ, 500 °С	4,6	2,0027
ТРШ, 550 °С	4,4	2,0027
ТРШ, 600 °С	3,8	2,0027
ТРШ, 650 °С	3,3	2,0027
ТРШ, 700 °С	2,9	2,0025
ТРШ, 750 °С	2,4	2,0025
ТРШ, 800 °С	2,5	2,0023

Процесс термического превращения органических веществ в твердый углеродный продукт, который обычно описывают уравнением [12]:



где А – исходное органическое вещество;

В – летучие вещества;

С – твердый углеродный продукт, -

очень сложный и в зависимости от природы исходного вещества и условий его проведения протекает по разным механизмам [13-18].

Результаты изучения физико-химических закономерностей термической деструкции рисовой шелухи позволяют заключить, что термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по радикальному механизму.

До температуры 230°С имеет место низкотемпературная деструкция, состоящая в отщеплении концевых групп полимерных компонентов рисовой шелухи. Далее происходит деструкция основной макромолекулярной структуры. Данные реакции, протекающие вплоть до 450°С, сопровождаются образованием статистически непрерывного набора различных по размерам свободных радикалов, которые взаимодействуют друг с другом, с молекулами исходных веществ, подвергаются рекомбинации и диспропорционированию с образованием новых радикалов, а также промежуточных продуктов [12].

Выше 450°С происходят деструктивно-конденсационные процессы в твердом остатке с формированием графитоподобной структуры путем объединения конденсированных плоских ароматических колец в блочные пространственные структуры (рисунок 5 [1]). Гидратный кремнезем (опал), входящий в состав рисовой шелухи, разлагается с выделением воды и образованием аморфного диоксида кремния, который при 1000°С переходит в кристобалит. В результате формируется конечный твердый кремнезем-углеродсодержащий продукт, названный нами «кремнеуглеродом». Имеющая место на данной стадии потеря массы обусловлена выделением летучих веществ.

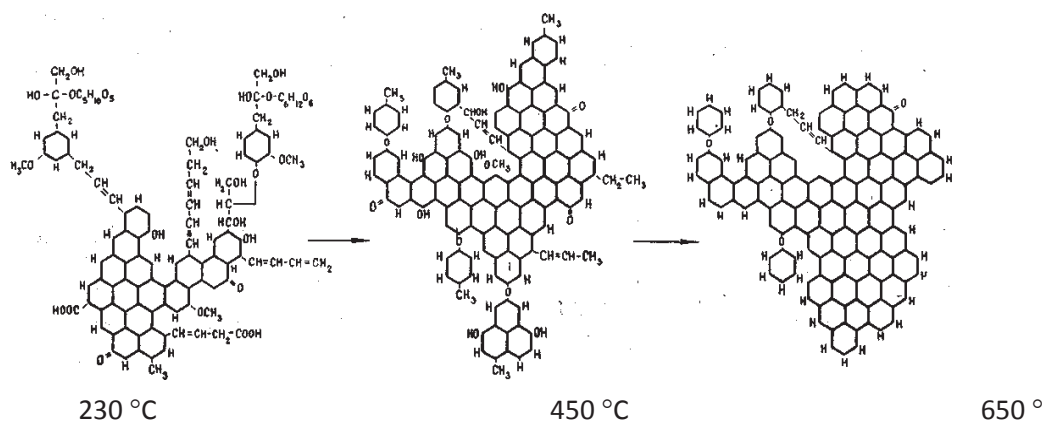
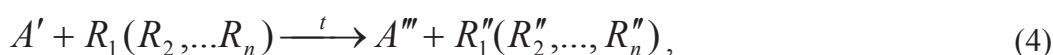
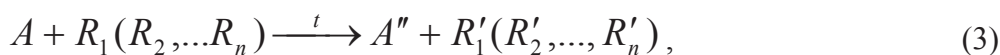
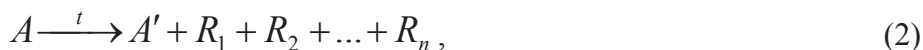


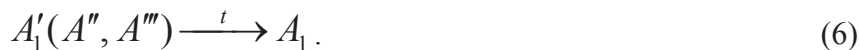
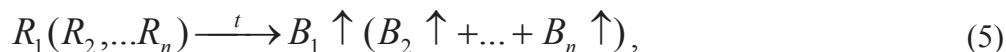
Рисунок 5 – Схема образования углеродной структуры [по 1]

Химические превращения органической составляющей рисовой шелухи в процессе термической обработки, по аналогии с [12] можно описать следующими схемами, включающими ряд последовательно-параллельных реакций:

I стадия



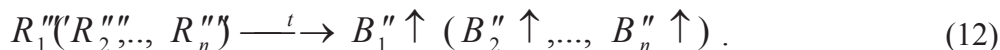
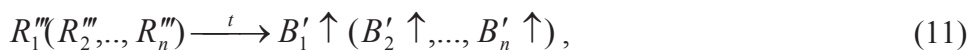
.....,



II стадия



.....,



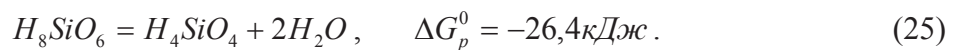
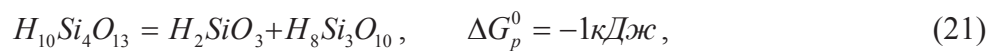
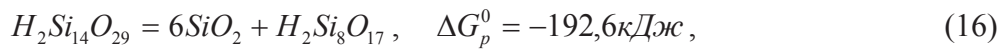
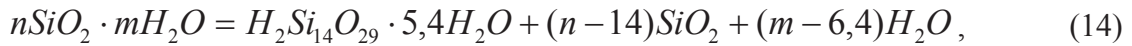
III стадия





где А – исходная рисовая шелуха;  
 А', А'', А''' - преобразованная рисовая шелуха;  
 А<sub>1</sub> – рисовая шелуха после стадии низкотемпературных превращений;  
 R<sub>1-n</sub> – статистически непрерывный набор свободных радикалов;  
 В, В<sub>1-n</sub> – летучие вещества;  
 С<sub>1-(n+1)</sub> – промежуточные твердые продукты;  
 С – конечный твердый продукт.

Механизм реакций термохимических превращений опала в составе рисовой шелухи с учетом полученных в работе результатов, основываясь на триангуляции (треугольных диаграммах) [19] трехкомпонентных систем, включающих SiO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [20], можно представить следующим образом:



Термодинамический анализ реакций показывает, что твердофазные превращения опала протекают непросто. Уравнение (14) в общем виде описывает процесс разложения опала на кристаллогидрат H<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·5,4H<sub>2</sub>O, наличие которого в продукте термообработки рисовой шелухи зафиксировано методом электронной микроскопии с применением микродифракции (таблица 4), аморфный кремнезем и воду.

Положительное значение энергии Гиббса реакции, описываемой уравнением (15), рассчитанное по закону Гесса, свидетельствует о том, что H<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·5,4H<sub>2</sub>O в стандартных условиях самопроизвольно не разлагается с выделением воды, что и позволило установить его присутствие в исследуемом материале, несмотря на то, что повышение температуры



должно способствовать смещению химического равновесия рассматриваемой реакции вправо.

Таблица 4 – Идентификация веществ по набору межплоскостных расстояний, рассчитанных по микродифракционной картине

Изучаемый образец	Набор межплоскостных расстояний, рассчитанных по микродифракционной картине, Å	Стандартное вещество по [21]	Набор межплоскостных расстояний стандартного вещества по [21], Å
ТРШ, 650 °С	3,37; 2,10; 1,22	С (26-1080)	<u>3,35</u> ; <u>2,10</u> ; 2,03; 1,67; <u>1,23</u> ; 1,15; 0,99; 0,83
ТРШ, 650 °С	4,6; 4,06; 3,37; 2,51; 2,45; 2,36	H <sub>2</sub> Si <sub>14</sub> O <sub>29</sub> ·5,4H <sub>2</sub> O (31-584)	13,2; 7,36; <u>4,67</u> ; <u>4,09</u> ; 3,70; <u>3,42</u> ; 1,85; 1,80
ТРШ, 650 °С	2,53; 2,12; 1,52; 1,21	SiC/Unnamed mineral, syn. (29-1129)	<u>2,52</u> ; <u>2,18</u> ; <u>1,54</u> ; 1,31; <u>1,26</u> ; 1,09; 1,00; 0,97
ТРШ после обжига в O <sub>2</sub> , 850 °С	4,32; 3,75; 2,86; 2,61; 2,31; 2,07; 1,54; 1,5 Å	SiO <sub>2</sub> (12-708)	<u>4,32</u> ; 3,38; 2,17; 2,01; 1,84; <u>1,57</u> ; 1,40; 1,39
		SiO <sub>2</sub> (18-1169)	4,37; 4,12; 3,86; 3,00; <u>2,52</u> ; <u>2,33</u> ; <u>2,06</u> ; <u>1,54</u>
		H <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (27-606)	6,0; 4,10; <u>3,77</u> ; 3,39; 3,17; <u>2,86</u> ; <u>2,66</u> ; 2,45
ТРШ после обжига в O <sub>2</sub> , 850 °С	4,28	SiO <sub>2</sub> /Tridymite-20H, syn. (14-260)	<u>4,27</u> ; 4,08; 3,83; 3,8; 2,96; 2,49; 2,48

Только после обжига термообработанной при 650 °С рисовой шелухи на воздухе при температуре 850 °С в полученном материале было установлено наряду с разными фазами SiO<sub>2</sub> присутствие двуметакремневой кислоты H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, вероятно, накапливающейся в результате реакции (17), т.к. высокая температура препятствует протеканию реакции (18) в прямом направлении, т.е. ее разложению.

### Заключение

Таким образом, можно заключить, что структурные преобразования рисовой шелухи в процессе термической обработки независимо от температуры (в изучаемом интервале) протекают через стадию образования свободных радикалов, в результате рекомбинации которых формируются гексагональные сетки циклически полимеризованного углерода. Однако концентрация образующихся при этом свободных радикалов, рентгенофазовый состав и рентгенографические характеристики графитоподобной компоненты получаемых продуктов определяются температурными показателями процесса.

### Литература

- 1 Левин Э.Д., Барабаш Н.Д. Механизм образования полукокса при скоростном пиролизе коры лиственницы сибирской // Химия древесины. - 1971. - № 9. – С. 145-152.
- 2 Ефремова С.В. Научные основы и технология получения новых углерод- и кремнийсодержащих материалов из техногенного сырья: автореф. ... докт. тех. наук: 05.17.01. – Шымкент, 2009. – 36 с.
- 3 Королев Ю.М. Рентгенографическое исследование аморфных углеродистых систем // Химия твердого топлива. – М., 1995. - № 5. – С. 99 – 111.
- 4 Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования. – Петрозаводск: Карелия, 1975. – 239 с.
- 5 Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. – М.: Изд-во АН СССР, 1958. – С. 13.

- 6 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Теория пирометаллургических процессов. – М.: Металлургия, 1973. – С. 264.
- 7 Кронберг В.Ж. и др. Возможности ИК-спектроскопии МНПВО при исследовании карбонизации лигнина / В.Ж. Кронберг, Т.Е. Шарапова, Г.Э. Домбург // Химия древесины. - Рига, 1987. - № 3. – С. 59-67.
- 8 Ефремова С.В., Королев Ю.М., Сухарников Ю.И. Рентгенографическая характеристика кремнеуглеродных нанокмпозитов из рисовой шелухи и ее производных // Доклады Академии наук. - 2008. – Т. 419. - № 1.- С. 77-80.
- 9 Левин Э.Д. и др. Исследование механизма образования полукокса методом ЭПР / Э.Д. Левин, Н.Д. Барабаш, А.А. Сидоров // Химия древесины. - 1971. - № 7. – С. 73-77.
- 10 Исследование радиационной и термической деструкции древесных полисахаридов методами ЭПР и ИК-спектроскопии / Ю.И. Холькин, Л.П. Степовая, М.Д. Мочалина и др. // Химия древесины. – 1971. – № 8. – С. 107-117.
- 11 Домбург Г.Э. и др. / Г.Э. Домбург, В.Н. Сергеева, З.Я. Тропс. Исследование процесса термораспада лигнина и его модельных соединений методом ЭПР. 1. Динамика изменения спектра ЭПР в ходе термораспада щелочного лигнина осины в зависимости от скорости нагревания // Химия древесины. – 1971. - № 7. - С – 55-58.
- 12 Скляр М.Г. Физико-химические основы спекания углей. – М.: Металлургия, 1984. – 201 с.
- 13 Попов В.Т., Меркулов А.А., Полак Л.С. Механизм образования технического углерода (сажи). 1. О роли карбенов в процессе пиролиза углеводородов // Журнал физической химии. – М., 1986, - Т. LX, № 11. – С. 2692 – 2697.
- 14 Буянов Р.А. Закоксовывание катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983. – 207 с.
- 15 Мансуров З.А. Зауглероженные адсорбционно-каталитические системы // Вестник КазГУ. Сер. хим. – Алматы, 1998. - № 3 (11). – С. 98 – 104.
- 16 Yefremova S.V. Rubber reinforcing mechanism by shungite filler // Матер. межд. научно-практ. конф. «Научное наследие Е. Букетова», посвящ. 80-летию со дня рожд. Е. Букетова. – Петропавловск, 2005. – С. 146-153.
- 17 Кислицын А.Н. Исследование химизма термораспада компонентов древесины: автореф. докт. хим. наук: 05.21.03. – Ленинград, 1974. – 36 с.
- 18 Ефремова С.В., Колесников Б.Я. Усиление эластомеров шунгитовым наполнителем // Физика и химия углеродных материалов/наноинженерия: материалы III Международного симпозиума. – Алматы, 2004. – С. 206-208.
- 19 Алдабергенов М.К., Балакаева Г.Т. Триангуляция системы  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . Анализ фазодиаграмм // Журнал физической химии. – 1998. – Т. 72, № 9. – С. 1543-1546.
- 20 Балакаева Г.Т. Взаимосвязь твердофазных превращений в неорганических полимерных соединениях: дисс. докт. хим. наук: 02.00.04. – Алматы, 2003. – 208 с.
- 21 Powder diffraction tile. Alphabetical index inorganic phases. - USA: JCPDS International Centre for diffraction data, 1989. – 1023 p.

## **MECHANISM OF THERMO-CHEMICAL TRANSFORMATION OF RICE HUSKS AT THE THERMAL TREATMENT**

A.A.Zharmenov., S.V.Efremova, Yu.I.Suharnikova

The thermal destruction of a rice husks and formation of structure of received products depending on temperature of process are investigated. It is shown that structural transformations of a rice husks in the course of thermal processing irrespective of temperature (in a studied interval) proceed through a stage of formation of free radicals as a result of which recombination hexagonal grids of cyclically polymerized carbon are formed. However concentration of the free radicals which were formed thus, X-ray phase structure and X-ray graphic characteristics graphite components of received products are defined by temperature indicators of process.

## **КҮРІШ КЕБЕГІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУІНДЕГІ ТЕРМОХИМИЯЛЫҚ АЙНАЛУ РЕАКЦИЯСЫНЫҢ МЕХАНИЗМІ**

А.А.Жәрменов, С.В.Ефремова, Ю.И.Сухарникова

Күріш кебегін термиялық деструкциялау және алынған өнімдердің құрылымының үдерістер жүргізу температурасына байланысты қалыптасуы зерттелді. Күріш кебегінің термиялық өңдеу үдірісіндегі құрылымдың түзілмелері температураға тәуелсіз (зерделеу аралында) бос радикар түзілу сатысы арқылы жүргізіледі, олардың рекомбинациялау нәтижесіндегі циклдік полимерленген көміртектің гексогалдық торлары қалыптасытындағы көрсетілді. Алайда, ол кезде түзілетін бос радикалдар концентрациясы алынған өнімдерінің графитке ұқсас компоненттерінің рентгенофазалық сипаттамалары үдерістің температуралық көрсеткіштерімен анықталды.