

Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 9

УДК 621.9.048:546.621

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ЭРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ЗАГРУЗКИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОГО РЕАКТОРА

© Н.Б.Даниленко, Г.Г.Савельев, Н.А.Яворовский, Т.А.Юрмазова,
А.И.Галанов, П.В.Балухтин

Научно-исследовательский институт высоких напряжений, Томск
Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 7 июня 2005 г.

Изучены состав и кинетика образования продуктов эрозии в воде металлической загрузки (алюминий, железо) электроразрядного реактора, работающего при холостом напряжении 500–1000 В, максимальном токе импульса 250 А и энергии 0.5–1 Дж-импульс¹. Продукты диспергирования загрузки изучены электронномикроскопически и рентгенофазовым анализом. Химическим анализом определен энергетический выход продуктов эрозии, который в сотни раз превышает расчетные выходы электролиза. Изучена кинетика и рассмотрены механизмы эрозии.

Электроразрядные методы очистки сточных вод, использующие электроэррозию (ЭЭ) электродов [1, 2], находят применение, так как за счет веществ, составляющих электрод, можно обеспечить более широкий спектр химических процессов. Однако, если разряд происходит в воде, то выход эрозии электродов мал, а затраты энергии велики. Так, например, в работах [3, 4] найдено, что затраты энергии на эрозию металлов в этом режиме составляют от $2.8 \cdot 10^6$ до $5.6 \cdot 10^6$ кДж·моль⁻¹ (~ 104 кВт·ч·кг⁻¹).

опытами показано, что энергетическая эффективность по эрозии в этом случае может достигать 1.2 кВт·ч·кг⁻¹ [7]. Это указывает на перспективность метода, как для очистки питьевой воды, так и сточных вод, а также для синтеза различных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию энергетики, химического механизма и кинетики образования продуктов эрозии металлической (алюминий, железо) загрузки электроразрядного реактора.

Экспериментальная часть

Экспериментальная установка состояла из емкости, в которую помещали металлическую стружку (алюминий, железо) массой 200 г, используемую в качестве химически активной загрузки. В загрузку опускали электроды и заливали дистиллированную воду, объемом 950 мл. Электроды присоединяли к источнику импульсных токов с двухконтурной схемой со следующими характеристиками: длительность импульса $t_{\text{им}} = 10$ мкс, с частотой следования импульсов 100 Гц, напряжением U 500–1000 В и током первого полупериода импульса I 250–400 А.

Концентрацию ионов железа определяли фотоколориметрически [11]: Fe^{2+} с α,α -дипиридилом, ΣFe с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде, Fe^{3+} – по разности $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\Sigma\text{Fe}) - c(\text{Fe}^{2+})$.

Удельную поверхность образующегося осадка измеряли методом БЭТ по термодесорбции аргона.

Исследования методом электронной микроскопии проводили на электронном микроскопе JEM-100 CXII, рентгенофазовый анализ – на дифрактометре Shimadzu XRD 6000.

Для определения затрат энергии на очистку воды были получены осцилограммы импульсов тока и

В случае электроконтактной эрозионной обработки энергозатраты составляют 1.2–12 кВт·ч·кг⁻¹ [5–10]. При этом используются реактор с массивными электродами, между которыми загружают металлы в виде гранул или стружек, которые в большей или меньшей степени изолированы друг от друга оксидными пленками или имеют точечные контакты. При пропускании электрического тока происходит пробой множества изолирующих промежутков и электрические взрывы на них или на проводящих микроконтактах.

Электроэррозия металлов в воде, по мнению авторов, происходила за счет пробоя оксидного слоя на поверхности электрода, расплавления и разбрзгивания металла [5, 6]. Эффективность такого процесса оказалась довольно высокой – 3–4 кВт·ч·кг⁻¹. Подобные результаты получены в работах [9, 10]. В работе [7] была испытана система с активной загрузкой в виде металлических стружек. В этом случае кривизна контактирующих поверхностей значительно больше и каждый импульс тока вызывает множество разрядов на случайно расположенных контактах. При этом происходит электроэррозия за счет разрушения током микроконтактов, а очистка воды связана не только с разрядом в воде, но и с химическими реакциями загрузки. Предварительными

напряжения с помощью осциллографа С8-17. Энергия импульса была рассчитана интегрированием осциллограмм тока и напряжения, в результате получены значения E 0.5–1.0 Дж \cdot м $^{-1}$. Кроме того, была измерена температура воды при действии электрического разряда (ЭР) на железную загрузку; при $E=0.5$ Дж \cdot м $^{-1}$ ее повышение составило 0.53 град \cdot мин $^{-1}$.

При действии электрических импульсов в загрузке, залитой водой, наблюдаются электрические разряды в виде искр по всему видимому объему. После обработки железной загрузки в течение нескольких десятков секунд становится заметным появление взвеси черного цвета, которая при хранении частично меняет окраску на коричневую. В случае алюминиевой загрузки образуется взвесь светло-серого цвета, белеющая при хранении.

Спектрографические исследования и рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов диспергирования загрузки, показали, что в результате реакции металлических частиц с водой образуются как гидроксиды, так и оксиды, которые, имеют развитую поверхность и волокнистую структуру для алюминия (рис. 1,

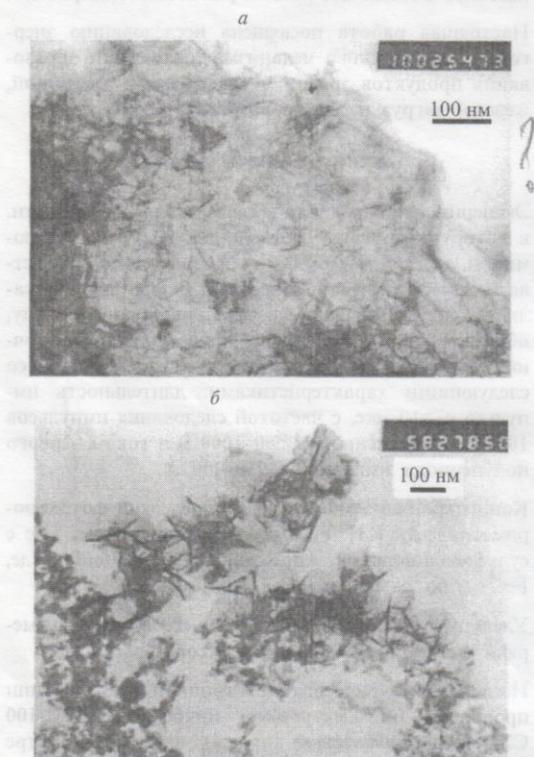


Рис. 1. Типичные ЭМ фотографии твердых продуктов ЭР в воде. Загрузка: *a* – алюминиевая, *b* – железная.

Данные о накоплении продукта эрозии железной загрузки в различных формах (Fe^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+}) в воде

| $t, \text{ с}$ | Fe^0 | Fe^{2+} | Fe^{3+} |
|----------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| | $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ | | |
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10 | 47 | 18 | 65 |
| 30 | 109 | 37 | 146 |
| 60 | 252 | 78 | 330 |
| 180 | 441 | 130 | 571 |
| 360 | 699 | 299 | 998 |
| 600 | 1086 | 445 | 1531 |
| 1800 | 1454 | 1221 | 2675 |

a) несколько форм (пластины, иглы, изометрические кристаллы; рис. 1, *б*) – для железа. Диаметр волокон продуктов эрозии алюминия составляет 5–10 нм, размеры пластин для железа по диагонали – около 100 нм. Эти структуры обладают большой удельной поверхностью (удельная поверхность продукта эрозии железной загрузки после сушки при 110°C равна $105 \pm 5 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, а для алюминиевой – $293 \pm 5 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$).

РФА продуктов эрозии электродов показал, что в случае железной загрузки полученные продукты после сушки содержат в основном кристаллическое вещество со структурой, близкой Fe_3O_4 , в случае алюминиевой – бемит AlOOH .

Для исследования динамики накопления продуктов эрозии железной загрузки в различных формах в воде – через определенное время обработки ЭР анализировали образующуюся суспензию в целом и фильтрат – в отдельности. Данные по накоплению железа в различных формах в составе твердых продуктов представлены в таблице.

Полученные экспериментальные данные были обработаны, и построены зависимости в логарифмических координатах (рис. 2, 3). Суммарное количество железа ($\text{мг}\cdot\text{с}^{-1}$), удаляемого с электродов (загрузки) в зависимости от времени действия разряда, описывается эмпирическими соотношениями:

$$\lg c_{\text{Fe}} = 0.72 \lg t + 1.1331, \text{ или } c_{\text{Fe}} = 13.6t^{0.72}. \quad (\text{I})$$

Соотношение между различными формами железа в суспензии показано на рис. 3, из которого видно, что содержание Fe^{3+} проходит через минимум.

Изменение концентрации ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в фильтрате при обработке воды с железной загрузкой в ЭР, не подчиняется определенной закономерности и их содержание примерно в 1000 раз меньше, чем в твердом продукте – от 0.187 до 2.347 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$.

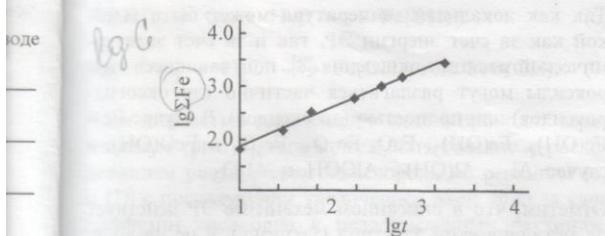


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов железа ΣFe ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) в продуктах эрозии (в суспензии) от времени обработки t (с).

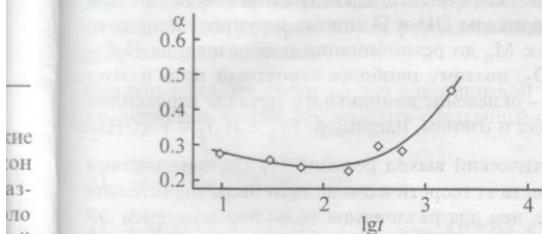


Рис. 3. Зависимость доли полностью окисленного железа $\alpha_{Fe^{3+}} = c_{Fe^{3+}}/c_{\Sigma Fe}$ от времени эрозии t (с).

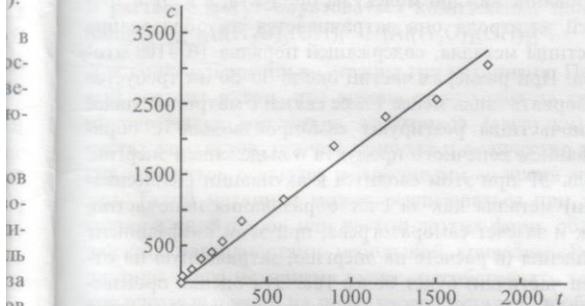


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов алюминия c ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) в продуктах эрозии (в суспензии) от времени воздействия ЭР t (с).

Исследована кинетика эрозии алюминиевой загрузки (рис. 4). В отличие от железной загрузки спрямление зависимости концентраций в суспензии и фильтрате от времени воздействия происходит в координатах $c-t$ [концентрация Al^{3+} ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$)—время обработки ЭР (с)].

Количество алюминия, удаляемого с электродов (загрузки) в зависимости от времени действия разряда, описывается эмпирическим соотношением:

$$c_{Al^{3+}} = 1.82 \cdot t. \quad (II)$$

В принятом варианте установки наблюдается значительный разброс рабочих характеристик, который связан со структурой и составом загрузки, размерами

реакционной зоны и ее геометрией. Ниже в качестве примера приведены результаты определения затрат энергии в одном из опытов.

В этом опыте частота следования импульсов была 100 Гц, энергия, выделяемая в одном импульсе, $E = 0.5 \text{ Дж}$, масса воды 950 г, масса железной загрузки 200 г и масса переходящего в суспензию железа (в виде оксида) $0.33 \text{ г}\cdot\text{мин}^{-1}$. Отсюда можно подсчитать, что энергетический выход железа составил $7.0 \text{ моль}\cdot(\text{кВт}\cdot\text{ч})^{-1}$, расход энергии — $2.54 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ($0.142 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{моль}^{-1}$) диспергированного железа.

Баланс электрической и тепловой энергии при этом выглядит следующим образом: без учета потерь тепла экспериментально определяемому поглощению электрической энергии $3 \text{ кДж}\cdot\text{мин}^{-1}$ соответствует повышение температуры на $0.714 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Кроме того, за счет химических реакций может выделяться: при окислении железа водой $16.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что может дать повышение температуры на $0.01 \text{ град}\cdot\text{хм}\cdot\text{мин}^{-1}$, однако более вероятно окисление Fe растворенным кислородом — $376 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($0.297 \text{ град}\cdot\text{хм}\cdot\text{мин}^{-1}$). Суммарное повышение температуры может составить $1.0 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Эта величина больше, чем экспериментально найденная ($0.53 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$), что может быть связано как с тепловыми потерями, так и с неполнотой окисления железа до Fe^{3+} .

Полученный в данной работе расход энергии заметно больше, чем сообщалось ранее [7] ($0.067 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{хмоль}^{-1}$), что связано с изменением геометрических и других параметров установки.

Расход энергии при ЭЭ алюминия составил в сравнимых условиях $0.046 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{моль}^{-1}$. Если механизм ЭЭ состоит в плавлении и разбрзгивании расплава, то соответствующие затраты на нагревание до температур плавления (30 и $9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и на отрыв частиц от основы (теплоты атомизации 354 и $302 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) могут обусловить понижение затрат энергии.

Интересно сравнить энергетический выход продукта электроэроздии с радиационно-химическим и электрохимическим выходами реакций в растворах и при электровзрыве проволочки [12–14].

Так, например, для нецепных радиационно-химических процессов энергетический выход продукта обычно находится в пределах 0.01 – 10 молекул на 100 эВ . Приведенное выше значение выхода железа — $7.0 \text{ моль}\cdot(\text{кВт}\cdot\text{ч})^{-1}$ соответствует 19 молекул на 100 эВ , а в работе [7] получено значение 40.

При чисто электрохимическом окислении железа, затраченная энергия:

$$W = znUF = 3 \cdot 1.500 \cdot 97500 = 1.4 \cdot 10^8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}, \text{ или} \\ 714 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}, \quad (III)$$

Зависимость

где z – заряд иона, n – число эквивалентов металла, F – постоянная Фарадея, U – разность потенциалов.

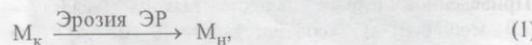
Если затратить 2.54 кВт·ч на окисление железа до трехзарядного состояния, то при напряжении 500 В можно окислить всего 3.6 г железа. Так как в действительности при этом окисляется 1 кг, то коэффициент усиления составляет более 275 раз, по данным работы [7] – 550 раз.

Сравнение с процессом диспергирования металлов электровзрывом проволочки [12] (ЭВП) можно провести по отношению величины энерговклада к энергии сублимации соответствующего металла. Для ЭЭ железа эта величина составила в данной серии измерений от 0.68 до 1.44, для алюминия – от 0.27 до 0.55. Обычно получение порошков металлов методом ЭВП производят при $E/E_c \sim 0.8\text{--}2.5$. Если ЭВП производят в атмосфере химически активных газов, то энерговклад может быть ~0.6 и меньше.

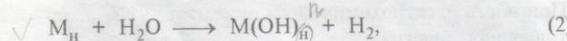
Таким образом, эффективность электроэррозии значительно больше, чем эффективности процессов, в которых воздействию подвергается каждый атом (молекула) реагента. Это является свидетельством колективного или цепного механизма, в котором энергия используется на диспергирование материала не путем его испарения, а на отрыв частиц, содержащих большое число связанных атомов, либо в процессе используется энергия окисления материала водой и кислородом. Более всего ЭЭ похожа на электровзрыв металлической проволочки в атмосфере кислорода [13, 14].

В случае действия импульсов тока на металлическую загрузку энергия импульса вероятно в основном воздействует на металл: при этом происходит нагревание и отрыв от основы частичек металла. Конкретный механизм отрыва и размеры частичек будут зависеть от величины удельного энерговклада и скорости подвода энергии. Это может быть испарение металла, его плавление и разбрызгивание, механический отрыв наночастиц. При использованных параметрах ЭР в первичном процессе наиболее вероятно образование частиц металла за счет разбрызгивания и отрыва.

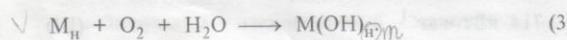
Основные стадии процесса, очевидно, можно представить следующей схемой (M_k – компактный металл, M_h – наночастицы металла):



восстановление воды металлом



окисление металлических частиц растворенным кислородом

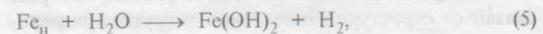


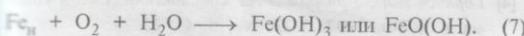
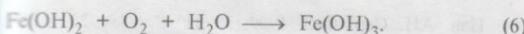
Так как локальная температура может быть высокой как за счет энергии ЭР, так и за счет экзотермической реакции окисления [8], получающиеся гидроксиды могут разлагаться частично (до оксогидроксидов) или полностью (до оксидов). В случае Fe – $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 и $FeO(OH)$, в случае Al – $Al(OH)_3$, $AlOOH$ и Al_2O_3 .

Отметим, что в описанном механизме ЭР действует на металлический электрод (загрузку), а не на воду. В альтернативном механизме рассматривается действие ЭР на воду. Он включает реакции образования радикалов О, OH и молекул H_2O_2 , O_3 в ЭР с последующим окислением ими компактного металла. При этом радикалы OH и O видимо не успевают прореагировать с M_h до рекомбинации и образования H_2O_2 , O_3 и O_2 , поэтому наиболее вероятный путь в этом случае – окисление компактного металла пероксидом водорода и озоном, например: $Fe_k + H_2O_2 = Fe(OH)_2$

Энергетический выход реакций (1)–(3) при действии ЭР на металл теоретически должен быть значительно больше, чем для разложения воды под действием ЭР с образованием O_3 и H_2O_2 (без образования и участия частиц железа). Это связано с тем, что в последнем случае электрическая энергия расходуется на образование каждой молекулы продукта, а в ЭР с эрозией электрода она затрачивается на образование частицы металла, содержащей порядка $10^7\text{--}10^8$ атомов. При размерах частиц около 30–50 нм требуется разорвать лишь менее 1% ее связей с матрицей; далее наночастицы реагируют самопроизвольно с образованием конечного продукта и выделением энергии. Роль ЭР при этом сводится к активации (депассивации) металла как за счет образования наночастиц, так и за счет саморазогрева, при этом коэффициент усиления (в расчете на энергию, затраченную на отрыв частички) будет более 100. Эта оценка произведена без учета затрат на плавление металла; этот учет уменьшит коэффициент усиления! Вычисленное из экспериментальных данных значение больше ожидаемого (из приведенных соображений) в 2–3 раза, что может быть связано с активацией взаимодействия воды с матрицей металла в месте отрыва частицы или с меньшими затратами энергии на диспергирование металла путем разбрызгивания.

Значение затрат энергии при электроимпульсной эрозии железа 0.067–0.142 кВт·ч·моль⁻¹ (Fe) заметно меньше, чем затраты на электроразрядное получение молекул H_2O_2 и радикалов OH в воде (0.12 молекулы на 100 эВ соответствует 22.34 кВт·ч·моль⁻¹ [15]), поэтому реакции типа (1)–(3) более вероятны; в случае железной загрузки их можно конкретизировать:

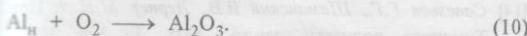
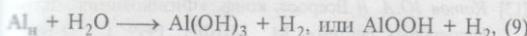




Доля полностью окисленного железа проходит через минимум (рис. 3), что может быть связано с расходованием растворённого кислорода по реакциям (6) и (7), с последующим увеличением этой доли за счет диффузии кислорода к недоокисленным частицам.

В случае алюминиевой загрузки происходящие процессы такие: образующиеся в результате электроразряда частицы алюминия взаимодействуют с водой и кислородом по реакциям (2), (3) с образованием гидроксида, который может разложиться до оксогидроксида и оксида.

Основные стадии процесса для алюминиевой загрузки, вероятно, можно представить следующей схемой:



В растворе могут образоваться комплексные ионы, например, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{+}$.

Для кинетики эрозии возможны три механизма. Первый состоит в том, что эрозия происходит за счет микровзрывов материала электродов (загрузки) в местах контактов, причем природа и количество таких контактов остаются неизменными во время эрозии. Такой механизм может реализоваться при загрузке в виде шаров или частиц других форм, обладающих поверхностями небольшой кривизны. Реализации этого механизма будут способствовать тонкие плотные пленки на поверхности металла, пробой которых вызывает эрозию, а также низкая температура плавления металла и его низкая твердость. Этот случай видимо реализуется для алюминиевой загрузки, так как скорость эрозии постоянна (рис. 4).

Второй механизм характерен для железной загрузки и состоит в том, что эрозия происходит на неровностях, имеющих большую кривизну поверхностей (малые радиусы кривизны). При электроразряде происходит уменьшение высоты выступов и количества неровностей, снижение их высоты вызывает рост сопротивления пробойных промежутков и уменьшение доли энергии, идущей на распыление материала.

Зависимость скорости эрозии от времени в этом случае в общем виде можно представить как

$$\frac{dc}{dt} = k c^{\frac{1}{n}}, \quad (IV)$$

где c – концентрация диспергированного металла в

суспензии, n – показатель степени, зависящий от геометрии электродов: $n=3$, если эрозии подвергаются выступы, так что объем диспергируемого металла пропорционален высотам выступов; $n=2$, если продукты эрозии изолируют или как либо уменьшают активную площадь электродов; $n=1$, если степень эрозии зависит от объема удаленного при эрозии материала (например, при уменьшении проводимости жидкости, что маловероятно).

После интегрирования получим

$$c_{\text{Fe}} = \frac{n+1}{n} k t^{\frac{n}{n+1}} = k_n t^v. \quad (V)$$

Сравнение экспериментально полученных зависимостей выхода эрозии от времени [рис. 2, формула (I)] показывает, что $v=0.72$. Это значение соответствует $1/n=0.38$, что несколько больше теоретического значения $1/n=0.33$, относящегося к случаю эрозии выступов.

Третий механизм состоит в том, что после первичной эрозии, например по механизму 2, в местах повреждений инициируется самопроизвольная топохимическая реакция. Если она быстро прекращается (быстрое образование защитной пленки), то брутто кинетика может соответствовать формуле (V). Если же удельная скорость реакции в месте отрыва частицы будет оставаться постоянной, то вид кинетического уравнения усложнится:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 c^{\frac{1}{n}} - k_2 c^m, \quad (VI)$$

где n – показатель геометрии для первичной эрозии; m – показатель топохимической реакции, зависящий от геометрии реакционной зоны; k_1 и k_2 – эффективные константы скорости первичной эрозии и топохимической реакции.

Интегрирование этого выражения в общем виде дает довольно сложные и неудобные для анализа формулы. Однако в некоторых частных случаях получаются достаточно простые, например, для $n=3$ и $m=1$:

$$t = \frac{3}{4k_2} \left(k_1 + k_2 c^{\frac{4}{3}} \right). \quad (VII)$$

Такой механизм возможен, например, в присутствии катализатора.

Выходы

- Показано, что действие на металлическую загрузку импульсных электроразрядов вызывает ее эрозию с последующей реакцией окисления образующихся микро- и наночастиц. При этом происходит образование осадков, имеющих различную морфологию:

для Al – волокнистую, для Fe – смешанную (пленки, иглы, нанокристаллы) морфологию.

2. Энергетические затраты составляют $0.142 \text{ кВт}\cdot\text{ч}\cdot\text{хмоль}^{-1}$ атомов для Fe, что в 275 раз меньше, чем при электролитической эрозии. Для алюминия загрузки затраты энергии примерно в 3 раза меньше, что связано с меньшей температурой плавления алюминия.

3. Кинетический анализ показал, что при электроэрзии загрузки в виде железных стружек торможение эрозии происходит из-за диспергирования выступов (острий) с постепенным их сглаживанием; электроэрзия алюминия в подобных условиях, по крайней мере при временах порядка 30 минут, идет с постоянной скоростью, что, вероятно, связано с большей пластичностью и меньшей температурой плавления алюминия и особыми свойствами поверхности оксидной пленки.

Список литературы

- [1] А.с. 70000 СССР. Способ получения порошков и устройство для его осуществления.
- [2] Намитков К.К. // Физические основы электроискровой обработки металлов. М.: Наука, 1966. С. 86–108.
- [3] Горячев В.Л., Коробочкин В.Ю., Кулищевич А.И. и др. // Изв. АН. Сер. Физ. 1999. № 11. С. 2294–2297.
- [4] Горячев В.Л., Уфимцев А.А., Ходаковский А.М. // Письма в ЖТФ. 1997. Т.23. № 10. С. 25–29.
- [5] Фоминский Л.П. // Электронная обработка материалов. 1980. № 1. С. 46–49.
- [6] Зубенко А.А., Ющина А.Н. // Электронная обработка материалов. 2001. № 6. С. 60–65.
- [7] Шаманский В.В., Даниленко Н.Б., Гулак Н.В. // Основные водохозяйственные проблемы и пути их решения. К 100-летию Томского водопровода: Материалы научнопрактик. конф. Томск: ОАО «Томскводоканал». 2005. С. 40–42.
- [8] Ляшико А.П., Медвинский А.А., Савельев Г.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 967–972.
- [9] Байрамов Р.К. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 5. С. 771–773.
- [10] Байрамов Р.К. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 7. С. 1067–1070.
- [11] Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973. 263 с.
- [12] Яворовский Н.А. // Изв. вузов. Физика. 1996. № 4. С. 114–136.
- [13] Котов Ю.А. // Всеросс. конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем». М.: МИФИ. 1999. С. 60–66.
- [14] Савельев Г.Г., Шаманский В.В., Лернер М.И. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2005. Т. 308. № 1. С. 97–102.
- [15] Пискарев И.М. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 3. С. 546–551.