

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ – ОСНОВА БУДУЩИХ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В.А. Власов, А.И. Пушкарёв, Г.Е. Ремнев, Р.В. Сазонов, С.А. Сосновский

Томский политехнический университет

E-mail: aipush@mail.ru

Рассмотрены закономерности возбуждения молекул в основном электронном состоянии. Показано, что для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Протекающие в таких условиях плазмохимические процессы имеют ряд преимуществ, позволяющие при их использовании в традиционных производствах снизить энергозатраты и увеличить производительность. Условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, также благоприятны для организации цепных химических процессов. Представлены экспериментальные данные реализации цепных химических процессов в плазме импульсного электронного пучка. Рассмотрены другие перспективные плазменные технологии – импульсный радиолит жидкофазных углеводородов при низкой температуре в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока, инициирование процесса сажеобразования в неравновесных условиях.

Введение

Современное крупнотоннажное химическое производство, использующее традиционный подход – термическую активацию химических процессов, сталкивается с проблемой энергосбережения. Дальнейшее развитие промышленной базы влечет за собой наращивание объема отдельных производств, неоправданные затраты ресурсов для создания оборудования, истощение полезных ископаемых, металлов и топлива.

Инициирование большинства химических реакций требует затрат энергии на преодоление активационного порога реакции. Эта энергия расходуется на разложение исходного продукта или одной из компонент исходной смеси на реакционно-способные радикалы. Для этой цели используются разнообразные физические и химические процессы. Термический нагрев газовой смеси является широко используемым способом преодоления активационного барьера химической реакции. Обладая рядом преимуществ (простота реализации, универсальность и др.), он имеет очень низкий коэффициент использования энергии. При нагреве газовой смеси, кроме энергии на диссоциацию исходной молекулы, необходимы затраты энергии на нагрев других компонент смеси газов, химического реактора. Например, при термодиссоциации молекулы фтора необходим нагрев газа до температуры выше 700 °С. При этом удельная энергия, затраченная на образование атома фтора, составляет 54,6 эВ [1], хотя энергия связи молекулы F₂ составляет всего 1,4 эВ [2]. В процессах термодиссоциации многоатомных молекул коэффициент направленного использования энергии еще ниже, т. к. они обладают более высокой теплоемкостью. Перспективно применение импульсных источников плазмы по трем основным причинам:

- снижение нагрева стенок реактора;
- реализация химических реакций при пониженных температурах;
- селективное возбуждение колебательных уровней молекул.

1. Основные закономерности неравновесного возбуждения молекул в плазме

Совмещение реакционной зоны с газоразрядной позволяет локально нагревать реагенты до высоких температур без нагрева стенок реактора, что значительно сокращает непроизводительные потери энергии. Данные условия легко реализуются при возбуждении газовой смеси непрерывным электронным пучком, в дуговом разряде и др. При этом снижение барьера реакции достигается также за счет участия свободных радикалов и атомов, которые эффективно нарабатываются в газовых разрядах.

Следующий шаг по снижению энергозатрат на проведение химического процесса – использование неравновесных процессов, характеризующихся значительным превышением энергии на отдельных внутренних степенях свободы молекул по сравнению с термодинамически равновесным состоянием. В этом случае температура газа для ряда реагентов может быть ниже 400 К, что снижает затраты энергии на нагрев стенок реактора, исходных компонент газовой смеси, а также облегчает закалку (стабилизацию) продуктов химического процесса.

При возбуждении молекулы (в основном электронном состоянии) ее внутренняя энергия распределяется по разным степеням свободы – на поступательное движение молекулы, на колебания атомов многоатомных молекул относительно друг друга и на вращение молекулы. Диссоциация молекулы происходит в том случае, когда энергия на колебательных уровнях превышает определенную величину. Колебания атомов молекулы относительно друг друга вызывают увеличение межатомного расстояния до величины, на которой сила внутримолекулярных связей становится малой, что ведет к развалу молекулы. Поступательное движение молекулы или ее вращение не приводит к диссоциации (при отсутствии столкновений с другими молекулами или стенкой реактора), поэтому энергия поступательного и вращательного движения является непроизводительной с точки зрения инициирования химических реакций. Очевидно, что наиболее эффективный способ диссоциации молекул и инициирования химических реакций – се-

лективное колебательное (неравновесное) возбуждение, т. к. в этом случае затраты энергии (на поступательное и вращательное движение) снижаются.

Высокая эффективность инициирования химических реакций за счет селективного возбуждения колебательных степеней свободы молекул вызвала интенсивные исследования различных способов неравновесного возбуждения молекул. На настоящий момент можно выделить следующие основные способы: химическое возбуждение, газодинамическое расширение газа, возбуждение оптическим излучением и электронным ударом в плазме. Селективное возбуждение колебательных степеней свободы молекул в плазме является наиболее универсальным способом, используемым для инициирования химических реакций в различных газофазных и жидкофазных соединениях.

Как показали экспериментальные исследования, при столкновении с молекулой электрона, имеющего кинетическую энергию в диапазоне 0,5...3 эВ, происходит эффективное возбуждение колебательных и вращательных степеней свободы этой молекулы [3, 4]. При энергии налетающего электрона 0,5...1 эВ до 90 % его энергии расходуется на возбуждение колебательных уровней, это справедливо и для других молекул [3]. Но энергия диссоциации большинства исследованных молекул лежит в диапазоне 4...10 эВ [2]. Эффективность передачи такого кванта энергии на колебательные уровни молекулы при взаимодействии ее с одним электроном очень низка. Потери энергии электрона с начальной энергией более 4 эВ при столкновении с молекулой в основном идут на ее ионизацию или возбуждение электронной подсистемы.

Исследования [3, 4] показали высокую эффективность диссоциации при возбуждении электронным ударом молекулы CO_2 . Эффективность диссоциации рассчитывали как отношение энергии, затраченной на конверсию исходных молекул CO_2 (произведение энергии диссоциации на количество разложенных молекул) к энергии, переданной электронным ударом на колебательные уровни. При энергии электрона около 1 эВ почти вся энергия, переданная молекулам электронами, расходуется на их диссоциацию. Причем область удельного энерговклада, в которой эффективность диссоциации наиболее высокая, совпадает с областью, в которой энергия налетающего электрона в основном расходуется на возбуждение колебательных уровней [3]. Это обусловлено тем, что процесс релаксации колебательно возбужденной молекулы в равновесное состояние происходит в результате многократных столкновений ($Z > 100$) возбужденных молекул с невозбужденными (или со стенками реактора) [5, 6]. Известно много молекул, для которых Z при гомомолекулярных соударениях может быть равно нескольким десяткам тысяч при обычных относительных скоростях молекул.

При колебательной релаксации также происходит столкновение возбужденных молекул и обмен

колебательными квантами. Но из-за ангармонизма колебаний атомов в молекуле противоположные процессы обмена колебательными квантами носят несимметричный характер [7]. При столкновении двух молекул, имеющих разную энергию на колебательных уровнях, происходит дополнительное возбуждение высоковозбужденных молекул, а не выравнивание энергозапаса на колебательных уровнях сталкивающихся молекул. Этот механизм (механизм Тринора) приводит к росту энергии на колебательных уровнях отдельных молекул до уровня, превышающего энергию диссоциации и как следствие к их развалу.

Эти особенности процесса передачи энергии налетающего электрона молекуле и процесса межмолекулярного обмена колебательной энергией, а также механизм диссоциации колебательно возбужденных молекул в основном электронном состоянии определяют высокую эффективность плазмохимических процессов.

2. Цепные плазмохимические процессы

Значительные успехи в разработке источников сильнотоочных импульсных электронных пучков [8] инициировали исследования процессов плазмообразования высокоэнергетичными электронами и каналов диссипации их энергии. В отличие от объемных разрядов, импульсные электронные пучки позволяют легко решить проблему возбуждения больших объемов реакционного газа при высоком давлении, что важно для создания высокопроизводительных технологических установок.

Обзор экспериментальных исследований [9] показал, что импульсный электронный пучок неэффективен для проведения прямых плазмохимических процессов, в которых энергия электронного удара является единственным источником инициирования химических реакций. В случае плазмы, образованной электронными пучками, в плазмохимии играют роль только низкоэнергетические электроны (по сравнению с энергией электронов пучка), образованные в процессе релаксации энергии первичных электронов при образовании ионизационного каскада вторичных электронов. На возбуждение колебательных уровней молекул расходуется малая часть энергии ускоренных электронов пучка. Расчеты, выполненные авторами [10, 11], показали, что при кинетической энергии электронов более 30 эВ энергия деградационного каскада в азоте тратится в основном на ионизацию и возбуждение электронных уровней молекулы. Потери энергии электрона на возбуждение вращательных, колебательных и поступательных степеней свободы основного состояния молекулы при малой энергии не превышают 17 % и уменьшаются до 10 % с увеличением энергии электронов. В результате этого затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы исходной газовой смеси значительно (в 10...100 раз) превышают ее энергию диссоциации.

При оценке эффективности проведения плазменно-химических процессов в случае возбуждения смеси газов импульсным электронным пучком нужно также учитывать, что КПД ускорителя (отношение энергии пучка электронов к полной энергии, потребляемой ускорителем) не превышает, как правило, 50 %. Энергозатраты на разложение исходной молекулы соответственно превышают 20...40 эВ.

Но при формировании низкотемпературной плазмы импульсным электронным пучком, в отличие от многих других методов, в ряде случаев обнаружено значительное снижение энергозатрат на конверсию газофазных соединений. Анализ экспериментальных работ, посвященных разложению примесей различных соединений (NO , NO_2 , SO_2 , CO , CS_2 и др.) в воздухе импульсным электронным пучком показал, что его энергозатраты на разложение одной молекулы газа ниже даже ее энергии диссоциации [9]. Это обусловлено тем, что при воздействии пучка формируются условия, благоприятные для протекания цепных процессов. При достаточной длине цепи электрофизическая установка обеспечивает незначительную часть полных затрат энергии на химический процесс. Основной источник в этом случае — тепловая энергия исходного газа или энергии экзотермических химических реакций цепного процесса (например, реакции окисления или полимеризации). Важно отметить, что проведение химического процесса при температуре ниже равновесной позволяет синтезировать соединения, неустойчивые при более высоких температурах или селективность синтеза которых при высоких температурах низка. Снижение температуры при цепном химическом процессе аналогично каталитическому эффекту. Цепной процесс может протекать во всем объеме газа, что значительно увеличивает скорость реакции по сравнению с гетерофазным каталитическим процессом. Высокую скорость реакции, необходимую для промышленных технологий, обеспечивают разветвленные цепные процессы. Но их существенный недостаток связан с взрывным протеканием процесса, что значительно повышает производственную опасность. Данный недостаток устраняется иницированием цепного процесса вне области самовоспламенения при внешнем воздействии.

В работе [12] показано, что при определенных значениях плотности тока импульсного электронного пучка окисление диоксида серы может происходить с низкими энергозатратами (менее 1 эВ/молек. SO_2) в результате цепного процесса с ион-молекулярными реакциями продолжения цепи. Дальнейшее развитие экспериментальных исследований цепных процессов в плазме, создаваемой импульсными пучками электронов, было предпринято группой Ю.Н. Новоселова в Институте электрофизики УрО РАН [9]. Они представили результаты исследований воздействия импульсных пучков электронов на смеси, моделирующие дымовые газы. В частности, рассмотрено влияние параметров пучка электронов, внешнего электрического поля и состава облучаемого газа на процесс его очистки от SO_2 . По-

казано существование оптимальных значений плотности тока электронного пучка, длительности его импульса и напряженности внешнего электрического поля, при которых затраты на удаление одной молекулы SO_2 минимальны (0,7 эВ/молек.). Определена граница разделения цепного и радикального механизмов очистки по концентрации SO_2 .

Аналогичные исследования выполнены по удалению молекул NO и NO_2 из модельной смеси, облучаемой импульсным электронным пучком микросекундной длительности [9]. Получено, что при малых концентрациях NO величина энергозатрат значительна и составляет десятки эВ/молек. Увеличение $[\text{NO}]_0$ приводит к снижению энергозатрат. При $[\text{NO}]_0=0,55\%$ ее величина снижается до 2 эВ/молек. (энергия диссоциации NO равна 6,5 эВ, O_2 — 5,12 эВ). Это указывает на реализацию цепного механизма разложения NO в данных условиях. Увеличение длительности импульса или плотности тока электронного пучка (т. е. увеличение удельного энерговклада) вызывает снижение степени очистки и увеличение затрат энергии на удаление одной токсичной молекулы. Минимальные значения затрат энергии на разложение в этих опытах составляли величину 3...4 эВ/молек. и соответствовали минимальным значениям длительности импульса и плотности тока электронного пучка, которые можно было реализовать на используемой в опытах установке. Аналогично экспериментам по разложению примеси SO_2 в воздухе, снижение степени очистки и рост энергозатрат при увеличении поглощенной дозы импульсного пучка электронов (при увеличении длительности импульса или плотности тока) указывает на реализацию нового механизма разложения примеси.

В [13] приведены результаты исследований процессов воздействия импульсных электронных пучков нано- и микросекундной длительности на азотно-кислородную смесь атмосферного давления с примесью сероуглерода CS_2 . Обнаружены два режима конверсии примеси, зависящие от параметров используемого пучка и отличающиеся как механизмом, так и конечными продуктами. При облучении смеси наносекундным пучком электронов получено, что минимальное значение затрат энергии было равно 0,8 эВ/молек., что существенно меньше энергии диссоциации молекулы сероуглерода, равной 7,6 эВ. Исследован также процесс конверсии CS_2 в несамостоятельном объемном разряде, иницируемом наносекундным пучком. Получено, что в интервале напряженности электрического поля E от 0 до 1,5 кВ/см значение энергозатрат изменяется незначительно и находится в пределах 0,6...0,9 эВ/молек. Увеличение напряженности поля приводит к значительному росту затрат энергии, величина которых при $E>10$ кВ/см превышает 35 эВ/молек.

В режиме облучения смеси пучком микросекундной длительности также зафиксировано линейное снижение концентрации CS_2 с ростом числа импульсов облучения. В интервале $[\text{CS}_2]_0=0,3...1\%$ затраты энергии на конверсию сероуглерода составляли соответственно 1,8...1,2 эВ/молек. Низкие значе-

ния затрат энергии указывают на осуществление цепного процесса. Для анализа механизмов конверсии CS_2 создана модель плазмохимических процессов, инициируемых пучками электронов в азотно-кислородной смеси с примесью сероуглерода.

Экспериментальные исследования по разложению SF_6 были выполнены на специализированном импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 (500 кВ, 200 кА/см², 60 нс) [14]. Получено, что в условиях плазмы, образуемой импульсным электронным пучком, эффективно происходит разложение SF_6 в смеси с N_2 [15]. Для смеси $\text{SF}_6 + \text{N}_2 + \text{Ar}$ (6:6:1) энергозатраты электронного пучка на диссоциацию одной молекулы SF_6 составили 5,0 эВ, что меньше стандартной энтальпии образования, равной 12,4 эВ/молек. Это указывает на реализацию цепного процесса, инициируемого импульсным электронным пучком. В работе [16] представлены результаты экспериментального исследования разложения SF_6 в смеси с H_2 под действием импульсного электронного пучка. Затраты энергии электронного пучка на разложение SF_6 были менее 2 эВ/молек. Это подтверждает, что конверсия SF_6 в смеси с H_2 также протекает по цепному механизму.

В работах [16, 17] представлены результаты экспериментального исследования разложения WF_6 в смеси с азотом под действием импульсного электронного пучка при 300 К. Затраты энергии электронного пучка на разложение одной молекулы WF_6 не превышали 0,24 эВ. Причиной аномально низких энергозатрат (существенно меньших энтальпии образования WF_6 – 17,8 эВ [2]) на восстановление вольфрама из WF_6 при воздействии импульсного электронного пучка является протекание цепных реакций в плазмохимическом реакторе.

При воздействии электронного пучка на смесь $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ с увеличением числа импульсов зарегистрирована убыль SiCl_4 и наработка HCl [18]. В объеме реактора образовывался порошок темного цвета, который после напуска воздуха в реактор приобретал белый цвет [19]. При этом энергозатраты электронного пучка на диссоциацию молекулы SiCl_4 составили 1,9 эВ (оценка сверху, не учитывающая потерь энергии электронного пучка на ионизацию и возбуждение Ar и H_2). Это существенно меньше энергии диссоциации SiCl_4 , равной 6,6 эВ [2]. Процесс разложения SiCl_4 при воздействии импульсного электронного пучка имел ряд особенностей. Нагрев продуктов плазмохимического процесса (контролируемый по изменению давления в замкнутом реакторе) происходил до температуры, значительно превышающей нагрев только электронным пучком. Причиной низких энергозатрат пучка на разложение SiCl_4 и значительного нагрева газа является протекание цепных реакций в плазмохимическом процессе с выделением энергии.

3. Перспективные плазменные технологии

Исследования разложения жидкофазных углеводородов при нагревании показали, что процесс реа-

лизуется как цепной (термический крекинг) [20]. При низких температурах (~400 К), когда в отсутствие излучения термическое инициирование реакции не происходит, при радиационном облучении возникают активные центры – свободные радикалы, которые могут начать цепную реакцию крекинга углеводородов. Взаимодействие радикалов, содержащих малое число атомов углерода, с исходным углеводородом – ярко выраженный цепной процесс, инициирование которого происходит радикалами.

Но при взаимодействии ионизирующего излучения с веществом в жидкой фазе основная часть вторичных электронов, образующихся в результате ионизации среды, имеет благодаря своей сравнительно низкой энергии довольно малый пробег и поэтому производит ионизацию и возбуждение в непосредственной близости от места своего образования. Этот наблюдаемый при радиолизе жидких сред эффект получил название «эффект клетки» Франка-Рабиновича. Влияние эффекта клетки сводится к поддержанию в течение некоторого времени высокой концентрации радикалов и долгоживущих возбужденных продуктов, образованных в шпорах, уже после завершения актов первичного возбуждения. Влияние этого эффекта особенно заметно на общем выходе продуктов радиолиза, которых в жидкой фазе образуется меньше, чем в газовой фазе. Это приводит к тому, что при температуре ниже 600 К радиационно-химический выход не превышает единиц молекул на 100 эВ.

Импульсный радиолиз жидкофазных углеводородов при низкой температуре в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока (более 200 А/см²) и суммарной кинетической энергией электронов в импульсе до 250 Дж, представляет большой интерес. При этом формируются условия, благоприятные для многократных столкновений частиц с избыточным запасом энергии на внутренних степенях свободы. Эти условия аналогичны неравновесному возбуждению газофазной среды и способствуют протеканию цепных реакций. Обязательным для создания таких условий радиолиза является также высокая мощность поглощенной дозы излучения. Время жизни активных радикалов, образующихся в треке при радиолизе, не превышает 10...100 нс, поэтому длительность радиационного воздействия должна быть менее 100 нс. Радиолиз жидких углеводородов в данных условиях не изучен и представляет научный и практический интерес для исследования механизма радиационного крекинга жидкофазных углеводородов при низкой температуре.

Другим перспективным направлением применения сильнооточных импульсных электронных пучков является инициирование процесса сажеобразования в неравновесных условиях. Известно, что конверсия углеводородных топлив при горении проходит стадию формирования полициклических ароматических углеводородов. Они являются центрами образования сажевых частиц (зародышами) [21]. Для сажеобразования требуются радикалы-предшественники, поэтому процесс в равновесных условиях не идет при низких температурах. Кроме того, предшествен-

ники сажи пиролизуются и окисляются при повышенной температуре, так что процесс сажеобразования в равновесных условиях (1000...2000 К) завершается синтезом пироуглерода. Образование радикалов при воздействии импульсного электронного пучка на смесь углеводородных газов с кислородом может инициировать процесс формирования полициклических ароматических углеводородов при температуре ниже равновесного сажеобразования. В этих условиях процесс можно остановить на стадии синтеза ароматических углеводородов, если длительность внешнего воздействия не будет превышать продолжительность этой стадии. Это позволяет разработать новую технологию синтеза синтетического жидкого топлива или сложных углеводородов изомерного строения из природного газа.

Заключение

Приведены результаты исследований, указывающие на снижение удельных энергозатрат при реализации ряда химических реакций в условиях импульсного плазмообразования. Рассмотрены закономерности возбуждения молекул в основном

электронном состоянии. Показано, что для инициирования химических реакций наиболее эффективно неравновесное возбуждение колебательных степеней свободы молекул. Условия, реализуемые при импульсном возбуждении газовых смесей, благоприятны для организации цепных химических процессов. Представлены экспериментальные данные реализации цепных химических процессов в плазме импульсного электронного пучка.

Использование импульсного электронного пучка обеспечивает протекание цепных реакций в газовой фазе при сравнительно высоком давлении (вплоть до 1 атм) в объеме более 1 л. Рассмотрены другие перспективные плазменные технологии — импульсный радиолит жидкофазных углеводородов при низкой температуре в условиях воздействия электронного пучка с высокой плотностью тока, инициирование процесса сажеобразования в неравновесных условиях. Показано, что особенности протекания газофазных химических процессов в условиях воздействия импульсной плазмы указывают на возможность их применения в крупнотоннажном химическом производстве.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-08-00147.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елецкий А.В. Процессы в химических лазерах // Успехи физических наук. — 1981. — Т. 134. — № 2. — С. 237–278.
2. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник / Под ред. В.Н. Кондратьева. — М.: Изд-во АН СССР, 1962. — 215 с.
3. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 416 с.
4. Русанов В.Д., Фридман А.А., Шолин Г.В. Диссоциация CO_2 в неравновесной плазме // Журнал технической физики. — 1979. — Т. 49. — № 10. — С. 2169–2175.
5. Убеллоде А. Р. Продолжительность жизни активных молекул в газофазных реакциях // Химическая кинетика и цепные реакции. — М.: Наука, 1966. — 200 с.
6. Неравновесная колебательная кинетика. Пер. с англ. / Под ред. М. Капителли. — М.: Мир, 1989. — 392 с.
7. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Физические процессы в газовых лазерах. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 152 с.
8. Месяц Г.А. Импульсная энергетика и электроника. — М.: Наука, 2004. — 704 с.
9. Пушкарев А.И., Новоселов Ю.Н., Ремнев Г.Е. Цепные процессы в низкотемпературной плазме. — Новосибирск: Наука, 2006. — 226 с.
10. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Распределение энергии электронного пучка в плазме азота // Физика плазмы. — 1978. — Т. 4. — Вып. 6. — С. 1262–1266.
11. Рыжов В.В., Ястремский А.Г. Особенности генерации низкотемпературной плазмы при ионизации смесей газов электронным пучком // Журнал технической физики. — 1979. — Т. 49. — № 10. — С. 2141–2145.
12. Баранчиков Е.И., Бельский Г.С., Денисенко В.П. и др. Окисление SO_2 в воздухе под действием высокоэнергетического пучка релятивистских электронов // Доклады АН СССР. — 1990. — Т. 315. — № 1. — С. 120–123.
13. Новоселов Ю.Н., Суслов А.И., Кузнецов Д.Л. Воздействие импульсных пучков электронов на примесь сероуглерода в воздухе // Журнал технической физики. — 2003. — Т. 73. — № 6. — С. 123–129.
14. Ремнев Г.Е., Фурман Э.Г., Пушкарев А.И. и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором // Приборы и техника эксперимента. — 2004. — № 3. — С. 130–134.
15. Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Власов В.А., Сосновский С.А., Ежов В.В. Плазмохимические процессы, инициируемые импульсным электронным пучком в газовой смеси SF_6 и N_2 // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 6. — С. 59–62.
16. Власов В.А., Пушкарев А.И., Ремнев Г.Е., Сосновский С.А., Ежов В.В., Гузеева Т.И. Экспериментальное исследование и математическое моделирование восстановления фторидных соединений импульсным электронным пучком // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 5. — С. 89–93.
17. Пат. 2228239 РФ. МПК⁷ C22B 5/00, C21B 13/00. Способ прямого восстановления галогенидов / Г.Е. Ремнев, А.И. Пушкарев, М.А. Пушкарев, В.А. Красильников, Т.И. Гузеева. Заявлено 04.02.2002, Опубл. 10.05.2004, Бюл. № 13.
18. Remnev G.E., Pushkarev A.I., Pushkarev M.A., Reznichenko M.F. High-current pulsed electron beam application for silicon reduction // Proc. of 3rd Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. — China, 2002. — P. 152–154.
19. Remnev G., Pushkarev A. Chain plasmachemical synthesis of superdispersed silicon dioxide // Proc. of 4th Intern. Symp. on pulsed power and plasma applications. — Japan, 2003. — P. 180–184.
20. Сараева В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 256 с.
21. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41. — № 6. — С. 137–156.

Поступила 7.12.2006 г.