

ВЛАСТИВОСТІ ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН, ЩО УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ЗВАРЮВАННІ, ТА МЕТОДИ ЇХ НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

А. О. Левченко, студ. (НТУУ “КПІ”)

Рассмотрены физико-химические и гигиенические свойства аэрозолей, образующихся при электродуговой сварке, и предложены методы их нейтрализации.

Одним з найбільш шкідливих та небезпечних для здоров'я зварника виробничих факторів є зварювальний аерозоль (ЗА). Токсичні речовини, що входять до його складу, такі як марганець, хром, нікель, залізо, силіцій, фториди, можуть викликати професійні захворювання зварників (пневмоконіоз, пиловий бронхіт), а також гострі отруєння, онкологічні захворювання тощо. Основним способом захисту від шкідливого впливу ЗА на організм працюючих є застосування вентиляції. До ефективних способів оздоровлення повітряного середовища належить і технологічний спосіб, який базується на удосконаленні зварювальних технологій та матеріалів і на виборі відповідних режимів зварювання. Для розроблення способів мінімізації виділень та нейтралізації ЗА необхідно глибоко вивчити процеси їх утворення при дуговому зварюванні.

Мета роботи – на основі вивчення фізико-хімічних та гігієнічних характеристик ЗА запропонувати методи їх нейтралізації.

Процеси утворення зварювальних аерозолів. Під час електродугового зварювання внаслідок впливу тепла дуги на основний метал і матеріал електрода відбувається їх плавлення і часткове випаровування. Пари матеріалу електрода і зварювальної ванни надходять у повітря навколишнього середовища, що має нижчу температуру, і, конденсуючись, зависають у вигляді дрібнодисперсних частинок. Таким чином, за механізмом утворення ЗА можна класифікувати як аерозолі конденсації, що являють собою дисперсну систему, в якій дисперсну фазу складають дрібні частинки твердої речовини (власне ЗА), а дисперсійне середовище – суміш газів (повітря і гази, що утворюються в результаті електродугового процесу) [1].

У праці [2] процеси утворення ЗА досліджували за допомогою швидкісної відеозйомки, метода мічених атомів, а також методів рентгенівської та електронної дифрактометрії. Було виявлено, що ЗА утворюється головним чином в результаті випаровування розплавленого металу на торці електрода: пари утворюються в нижній частині стовпа дуги і виносяться газовими потоками у навколишнє середовище, де окислюються і конденсуються у тверді частинки.

За результатами відеозйомки дуги змінного струму було зроблено висновок, що майже весь аерозоль утворюється у тій частині простору, де високотемпературна пара надходить у навколишню атмосферу. Торець електрода має найвищу температуру, тому саме тут створюються умови,

найсприятливіші для випаровування металу. Дані [3–5] свідчать, що температура металу в активних зонах дуги на аноді досягає 2600 К, на катоді – 2400 К. У звичайних зварювальних дугах температура їх активних зон досягає точки кипіння металу електрода [6, 7]. Температура крапель електродного металу і зварювальної ванни залежить від температури плавлення, його питомої теплоємності [8] і знаходиться в інтервалі між температурами плавлення та кипіння металу. Так, під час зварювання дротом марки Св-08Г2С у вуглекислому газі максимальна температура крапель електродного металу становить 2860...2970 К, а це дещо нижче температури кипіння низьколегованої сталі [9].

Значна частина енергії зварювальної дуги втрачається на перегрівання краплі і її випаровування. Так, за даними [10] під час зварювання покритими електродами 20–30% енергії зварювальної дуги витрачається на перегрівання краплі і близько 20% – на випаровування металу. Під час зварювання в аргоні приблизно 10–20% електродного металу переноситься з електрода на основний метал у вигляді пари [11]. Проте втрати металу на випаровування визначаються не загальною кількістю металу, що випаровується, а тільки тією його частиною, яка не сконденсувалась у ванні внаслідок розсіювання пари в навколишнє середовище [12]. Газовий струмінь, зазвичай спрямований з електрода в зварювальну ванну, прискорює виділення пари з поверхні торця електрода.

Метод мічених атомів [2] дозволив встановити, що роль елементів основного металу в утворенні аерозолу незначна (внаслідок нижчої температури поверхні ванни) у порівнянні з торцем електрода і краплями електродного металу. Тому можна стверджувати, що головним джерелом ЗА є випаровування металу з торця електрода, а також з поверхні крапель.

При зварюванні змінним струмом інтенсивність виділення аерозолу періодично змінюється у відповідності до частоти зміни полярності струму незалежно від частоти переносу крапель. При цьому кількість аерозолу, що виділяється, залежить від зварювального струму; вона практично дорівнює нулю, коли миттєве значення зварювального струму близьке до нуля і досягає свого максимуму при максимальному значенні струму.

Автори праці [2] вважають, що потік газу плазми є основною силою, що переносить пару з атмосфери дуги в навколишнє середовище, а швидкість цього потоку досягає свого максимального значення при максимальному миттєвому значенні струму.

Швидкість утворення пари при високій температурі залежить від пружності компонентів пари, температури поверхні випаровування та її площі. Разом з тим було експериментально підтверджено, що утворення аерозолу при зварюванні залежить від тривалості формування краплі розплавленого металу, її розмірів і довжини зварювальної дуги. При великокраплинному перенесенні металу у випадку зварювання в CO_2 спостерігається більш інтенсивне пилоутворення, ніж при дрібнокраплинному перенесенні (зварювання у суміші вуглекислого газу з 5% O_2). Під час імпульсно-дугового зварювання в аргоні також було помічено менш інтенсивне, порівняно зі звичайним зварюванням, утворення аерозолу через мінімальний час перебування краплі в дузі [13].

Отже, хоч основне джерело ЗА знаходиться на торці електрода, випаровуванням розплавленого металу під час перенесення крапель нехтувати не можна.

Що стосується випаровування металу, то згадаємо про вплив вибіркового випаровування на втрати марганцю та інших летючих елементів під час зварювання. Як відомо [14, 15], склад насиченої пари над розчином відрізняється від складу самого розчину – пара збагачена легколеткими компонентами. Частково цим пояснюють підвищений вміст марганцю і його сполук у ЗА. Поняття пружності пари над розплавом у зоні активної плями зварювальної дуги, де переважно здійснюється випаровування металу, а також деякі інші фізичні поняття певною мірою втрачають свій сенс, оскільки умови на поверхні металу в активних плямах суттєво відрізняються від звичайних умов, в яких визначають пружність пари та інші фізичні властивості матеріалів [12].

Властивості ЗА. Аерозолі, що мають розміри частинок від тисячних часток мкм до 10 мкм, завдяки аеродинамічним силам, створеним повітряним потоком, тривалий час можуть знаходитися в повітрі у зваженому стані. За певних умов вони осідають і повітря очищується.

Дисперсний склад аерозолів значною мірою обумовлює їх проникаючу здатність. Експериментальні дослідження [16] осідання аерозолів в системі дихання людини привели до таких важливих результатів. Частинки аерозолів розміром понад 10 мкм повністю осідають у порожнині носа, а при диханні через рот не проникають далі верхніх бронхів. В носі та бронхіолах внаслідок седиментації затримується більшість частинок, що мають розміри понад 5 мкм, та незначна кількість частинок, дрібніших 5 мкм, і тільки дуже незначна їх кількість проникає в альвеоли легень. Максимальну проникну здатність мають частинки діаметром 0,8...1,6 мкм, які осідають у тонких бронхіолах та альвеолах легень. Зі зменшенням розмірів частинок відсоток їх осадження в альвеолах знижується. Так, близько 80% частинок діаметром 0,2...0,3 мкм видихаються з легенів назад в повітря. Частинки аерозолу, менші 0,2 мкм, також осідають у бронхах та легенях, причому їх осідання збільшується при зменшенні розмірів частинок внаслідок броунівського руху. Для організму людини найбільш небезпечні аерозолі, розмір частинок яких становить 0,015 мкм, оскільки вони погано затримуються слизовими оболонками верхніх дихальних шляхів і проникають далеко в легеневу тканину.

В залежності від розмірів частинок аерозолу вони можуть осідати в трахеї, бронхах та бронхіолах, а потім видалятися з цих органів за допомогою волосків. Довгострокове вдихання пилу, що попадає в легені, викликає пневмокніоз. Якщо осілий пил погано розчиняється в слизовій оболонці та тканинах органів дихання, то він не викликає пневмокніозу. Якщо ж осілі частинки аерозолу розчинні, то їх загальна токсична дія на організм залежить від хімічного складу цього аерозолу.

Пилові частинки здатні сприймати електричний заряд як безпосередньо із газового середовища (пряма адсорбція іонів з повітря), так і в результаті тертя частинок пилу між собою або безпосереднього контакту з якою-небудь зарядженою поверхнею. ЗА отримують електричний заряд ще у зоні дуги. Встановлено, що із загальної кількості пилових частинок, які заносяться із

повітрям в дихальні шляхи, затримуються слизовими оболонками переважно заряджені частинки.

Біологічна дія ЗА здебільшого визначається структурою і формою його частинок. Результати досліджень форми частинок ЗА методом електронної мікроскопії [17] дають підстави для припущення, що в конденсованих після високотемпературної відгонки матеріалах відбувається ліквідація, яка обумовлює появу в пиловій частинці ядра і оболонки. В той же час в аерозолях присутні частинки, в яких зазначені структурні елементи виражені нечітко. Видимі в них темні утворення являють собою, очевидно, коагулянт високотемпературних фракцій пилу. Ці ультрадрібні частинки добре помітні на знімках, отриманих на растровому мікроскопі.

Було встановлено, що частинки ЗА мають ядерно-оболонкову будову. При цьому і оболонка, і ядро характеризуються зернистою структурою. Аерозолі конденсації, що утворюються під час зварювання не однотипними зварювальними матеріалами, відрізняються за ступенем сформованості цих структурних елементів, їх густини (суцільності), величини зерен тощо. Відмінність цих характеристик слід враховувати при вивченні специфічності біологічного впливу на аерозолі, що утворюються при зварюванні [17].

Токсичність ЗА. Найбільш поширеними і шкідливими хімічними речовинами, які визначають токсичність аерозолів, що утворюються при зварюванні легованих сталей, є сполуки марганцю, хрому, нікелю та фтору (таблиця).

Основні шкідливі речовини (у вигляді аерозолів і газів), що утворюються під час зварювання, та їх ГДК

Речовини	ГДК, мг/м ³
Аерозолі	
Марганець у зварювальних аерозолях при його концентрації: до 20%	0,2
від 20 до 30%	0,1
Оксид хрому (в перерахунку на Cr ³⁺)	1
Хромати, біхромати (в перерахунку на CrO ₃)	0,01
Нікель, оксиди нікелю (по Ni)	0,05
Залізо, оксид заліза (по Fe)	6
Діоксид кремнію аморфний в суміші з оксидом марганцю у вигляді аерозолу конденсації при вмісті кожного з них не більше 10%	1* 1/0,5**
Мідь	10,0
Титан, діоксид титану (по Ti)	0,5
Оксид цинку	2
Алюміній і його сплави (в перерахунку на алюміній)	

Солі фтористоводневої кислоти (по F):	
а) фториди натрію, калію...	1/0,2**
б) фториди алюмінію, магнію, кальцію, стронцію, міді, хрому...	2,5/0,5**
Гази	
Оксиди азоту (NO ₂ , NO)	2,0
Озон	0,1
Оксид вуглецю	2,0
Фтористий водень (в перерахунку на F)	0,5/0,1**

Примітка. * ГДК для загальної маси аерозолі; ** в чисельнику максимальна, в знаменнику – середньозмінна ГДК

Марганець, який під час зварювання потрапляє в організм через дихальні шляхи, має властивість відкладатися в мозку та печінці [18]. Його сполуки є сильною протоплазматичною отрутою, що діє на центральну нервову систему. Отруєння марганцем має хронічний характер і може призводити до розвитку професійної марганцевої пневмонії. Захворювання починається з таких симптомів, як слабкість у ногах, тремтіння рук, печія, сонливість. Може наступати розлад ходи, утруднення мови, виникнення болю в кінцівках, ураження центральної системи.

Хром, як легуюча добавка у складі зварювальних матеріалів, потрапляє в організм через дихальні шляхи і починає діяти вже в ділянці верхніх дихальних шляхів, причому під його впливом на слизовій оболонці носа можуть розвиватися некротичні процеси, виразки верхніх дихальних шляхів, можливі пневмонії. Шестивалентний хром, як канцерогенна речовина, створює ризик розвитку віддалених у часі онкологічних наслідків.

Фтор у формі різних хімічних сполук (див. таблицю) діє на зварників при застосуванні зварювальних матеріалів зі шлакоутворюючою основою фтористо-кальцієвого виду. Під впливом фтористих сполук розвиваються дерматити, іноді виразки. Ураження дихальних шляхів спричинює бронхіти, пневмонії. Хронічне отруєння спостерігається під час тривалого впливу малих концентрацій фтору. Внаслідок порушення обміну кальцію уповільнюється ріст кісток, зростає їх ламкість. Відзначаються також зміни в бронхах та легенях. Хронічне захворювання шкіри та верхніх дихальних шляхів, хвороби кісток є протипоказаннями для прийому на роботу.

Класифікація ЗА. В залежності від хімічного складу та рівня виділення ЗА і газів, що утворюються під час зварювання, було виконано їх систематизацію і виявлено характерні для них речовини, що визначають вид (клас) аерозолі і спосіб зварювання, при застосуванні якого вони утворюються:

- 1) безфтористий;
- 2) фтористий;
- 3) оксидовуглецевий;
- 4) озоновий; 5)
- фтористо-оксидовуглецевий;

б) фтористо-озоновий.

Для ЗА 1 класу характерна наявність у повітрі робочої зони шкідливих речовин у складі ЗА та оксидів азоту і монооксиду вуглецю, кількість яких, як правило, не перевищує гранично допустиму концентрацію (ГДК) [19]. Аерозолі цього класу утворюються при ручному дуговому зварюванні електродами з покриттям рутилового та кислого видів, які умовно можна назвати безфтористими. При роботі зі зварювальними матеріалами цього виду необхідний захист людини і навколишнього середовища, у першу чергу від твердих частинок ЗА. Це не викликає суттєвих проблем, оскільки для очищення повітря від ЗА застосовується переважно механічна фільтрація або електростатичне осадження ЗА.

Аерозолі 2 класу утворюються при зварюванні електродами з покриттям основного (фтористо-кальцієвого) виду, порошковими дротами з осередком такого ж виду та під флюсами (усі флюси мають фтористо-кальцієву основу). Крім твердих частинок, до складу ЗА входять газоподібні фтористий водень і тетрафтористий кремній. Саме ці газу і визначають токсичність ЗА, а також пов'язані з цим проблеми їх нейтралізації засобами захисту навколишнього середовища і ЗІЗОД, оскільки необхідні додаткові заходи захисту від газоподібних фторидів. Концентрації оксидів азоту та монооксиду вуглецю у повітрі робочої зони при використанні цих зварювальних матеріалів, як правило, нижчі за ГДК [19]. Аерозолі та зварювальні матеріали цього класу за наявністю характерних речовин належать до фтористих.

Аерозолі 3 класу утворюються при дуговому зварюванні плавким електродом в активних газах (вуглекислому та сумішах з ним) та при газовому зварюванні. Для цього класу характерна наявність, крім ЗА, підвищеної кількості монооксиду вуглецю CO (чадного газу), дія якого на організм людини може призвести до гострого отруєння. Вміст оксидів азоту і озону в повітрі зазвичай у нормі [19]. При газовому зварюванні в ЗА в незначних кількостях також присутній фосфін (PH_3). У зв'язку з цим виникають додаткові проблеми захисту зварника та атмосфери, переважно від монооксиду вуглецю. Аерозолі цього класу відносять до оксидовуглецевих.

Для ЗА 4 класу (озонових) характерна присутність високої кількості озону та відносно невеликої кількості ЗА, оксидів азоту і монооксиду вуглецю [19]. Токсичність таких ЗА визначається озоном, утворення якого характерне для дугового зварювання в аргоні плавким та неплавким електродами. ЗА, що вміщують озон, утворюються також при плазмовому зварюванні.

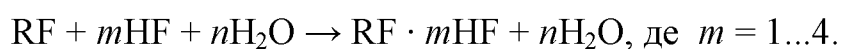
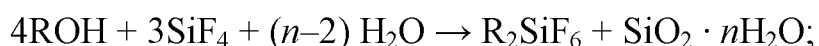
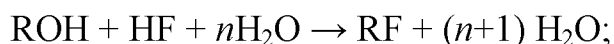
5 клас ЗА – комбінація 2 та 3 класів. Ці ЗА утворюються при зварюванні порошковим дротом у вуглекислому газі і містять газоподібні фториди, оксиди вуглецю та азоту. Оксиди азоту та озон переважно утворюються в кількостях, на порядок або два менших, ніж монооксид вуглецю [19].

ЗА 6 класу, що містять у великих кількостях газоподібні фториди та озон, а також невелику кількість оксидів азоту та монооксиду вуглецю, зустрічаються дуже рідко – при зварюванні порошковим дротом в аргоні.

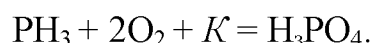
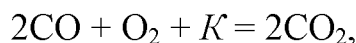
Методи нейтралізації ЗА. Запропонована хімічна класифікація ЗА дозволяє дати кожному способу зварювання конкретну назву за характерним для нього складом і вибрати відповідний метод нейтралізації шкідливих речовин.

Для очищення повітря від ЗА та шкідливих газів необхідно застосовувати механічні та хімічні фільтри, призначені для уловлювання певних газів або комбінованої нейтралізації всіх можливих компонентів ЗА [20–23]. Одним з таких універсальних фільтрів є зернистий природний кліноптилоліт [24] (загальна формула $(R'_2R)O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, де $R'' - K^+, Na^+, Li^+$; $R - Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$).

Фтористі гази (HF, SiF_4, TiF_4) при взаємодії з водою та її паром утворюють кислоти, для уловлювання яких використовують сполуки різної природи. При використанні розчинів або суспензій неорганічних сполук (лугів, карбонатів лужних металів, гідроксидів лужноземельних металів) мають місце хімічні реакції кислотно-основної та обмінної взаємодії, що протікають з утворенням відповідних солей, води, вуглекислого газу [21]. Фтористі гази також можна нейтралізувати, використовуючи аніоніти з матрицями R, за допомогою реакцій

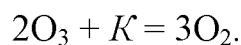


Найперспективнішим методом знешкодження CO є його каталітичне окиснення до нетоксичного CO_2 , краще до CO і PH_3 . Для нейтралізації ЗА розроблено нові ефективні металокомплексні каталізатори K [22, 26], що дозволяють окиснювати не тільки CO, а й PH_3 шляхом формування поверхневого комплексу та внутрішньосферного редокс-перетворення токсичних молекул CO і PH_3 :



Крім того, очищення повітря, забрудненого CO, можна здійснювати за допомогою фільтрів-сорбентів на основі модифікованих кобальтом або кадмієм іонообмінних форм природного зернистого кліноптилоліту [20].

Для захисту від озонових ЗА потрібні особливі заходи, що полягають, зокрема, в низькотемпературному розкладанні шкідливого озону O_3 за допомогою спеціальних каталізаторів K на основі вуглецевих волокнистих матеріалів [27]



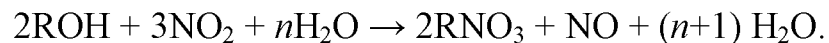
Разом з тим присутній в ЗА озон добре розкладається і на фільтрі з природного зернистого кліноптилоліту [20].

Для захисту органів дихання та атмосфери від фтористо-оксидовуглецевого ЗА потрібні особливі заходи, а саме: комбіноване

очищення від фтористих газів і монооксиду вуглецю методами, характерними для 2 і 3 класів ЗА.

Для захисту працюючих і навколишнього середовища від фтористо-озонових ЗА потрібно використовувати комбінації різних методів, що застосовуються для ЗА 2 та 4 класів.

Слід враховувати, що практично всі способи зварювання супроводжуються утворенням незначних кількостей оксидів азоту. Тому у вентиляційних системах очищення повітря з рециркуляцією та в фільтровентиляційних агрегатах необхідно передбачити очищення і від оксидів азоту, які можна нейтралізувати за допомогою аніонітів з матрицями R [25]:



Висновки

Виходячи з теорії утворення ЗА та їх властивостей, пропонується такий комплекс заходів захисту від шкідливої дії ЗА:

мінімізувати шкідливу біологічну дію ЗА на організм людини можна регулюванням їх хімічного та дисперсного складу, форми і структури твердих частинок шляхом удосконалення зварювальних матеріалів та технологій;

для повного усунення шкідливої дії ЗА на організм працюючих необхідно застосовувати санітарно-технічне очищення повітря за допомогою спеціальних хімічних, механічних та електростатичних методів.

1. Левченко О. Г. Процессы образования сварочного аэрозоля // Автомат. сварка. – 1996. – № 4. – С. 17–22.
2. *Quelques considerations sur le mecanisme de formation des fumees de soudage* / М. Kobayaski, S. Maki, V. Hashinoto, T. Suga // Soudage et technique connexes. – 1979. – № 3/4. – Р. 124–131.
3. Алов А. А. Основы теории процессов сварки и пайки. – М.: Машиностроение, 1964. – 272 с.
4. Фролов В. В. Физико-химические процессы в сварочной дуге. – М.: Машгиз, 1954. – 131 с.
5. Хренов К. К. Электрическая сварочная дуга. – М.: Машгиз, 1949. – 140 с.
6. Лесков Г. И. Электрическая сварочная дуга. – М.: Машиностроение, 1970. – 335 с.
7. Рабин Д. М. Энергетическое исследование приэлектродных областей мощной сварочной дуги // Автомат. сварка. – 1951. – № 2. – С. 325.
8. Фрузин И. И., Походня И. К. Исследование средней температуры сварочной ванны // Автомат. сварка. – 1955. – № 4. – С. 13–30.
9. Походня И. К. Газы в сварных швах. – М.: Машиностроение, 1972. – 256 с.
10. Ерохин А. А. Кинетика металлургических процессов дуговой сварки. – М.: Машиностроение, 1964. – 256 с.
11. Петров В. А. Перенос металла в дуге и проплавление основного металла при сварке в среде защитных газов // Автомат. сварка. – 1957. – № 4. – С. 19–28.

12. *Ерохин А. А.* Основы сварки плавлением: физико-химические закономерности. – М.: Машиностроение, 1973. – 448 с.
13. *Эрман М. И., Потаповский А. Г., Бучинский В. Н.* Некоторые пути уменьшения пылевыведения при сварке плавящимся электродом в защитных газах // Сварочное производство. – 1972. – № 3 – С. 51–52.
14. *Кох Б. А.* Основы термодинамики металлургических процессов сварки. – Л.: Судостроение, 1975. – 240 с.
15. *Новожилов Н. М.* Основы металлургии дуговой сварки в газах. – М.: Машиностроение, 1979. – 231 с.
16. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли – пыли, дымы, туманы. – Л.: Химия, 1972. – 428 с.
17. *Пилянкевич А. Н.* Электронная микроскопия твердой фазы электросварочного аэрозоля // Свароч. пр-во. – 1984. – № 3. – С. 39.
18. *Трахтенберг І. М., Коршун М. М., Чабанова О. В.* Гігієна праці та виробнича санітарія. – К., 1997. – 464 с.
19. *Левченко О. Г.* Классификация сварочных аэрозолей и выбор методов их нейтрализации // Автомат. сварка. – 1999. – № 6. – С. 38–41.
20. *Левченко О. Г., Грищенко С. А.* Методи нейтралізації токсичних речовин у зварювальному виробництві // Вісник Національного науково-дослідного інституту охорони праці. – № 6. – С. 19–23.
21. *Эннан А. А., Ракитская Т. Л.* Улавливание и нейтрализация токсичных газообразных веществ в сварочном производстве // Автомат. сварка. – 2000. – № 1. – С. 48–52.
22. *Эннан А. А., Ракитская Т. Л., Паина В. Я.* Катализаторы низкотемпературного окисления монооксида углерода для очистки сварочных аэрозолей // Автомат. сварка. – 1997. – № 2. – С. 42–44.
23. *Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Бандурко А. Ю.* Углеродные волокнистые материалы для респиратора “Снежок ГП-Озон” // Автомат. сварка. – 1995. – № 7. – С. 62–64.
24. *Сербін В. П., Шевченко О. Г., Шевченко Л. А.* Застосування кліноптилоліту для очищення повітря від зварювального аерозолю // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2000. – № 6. – С. 111–117.
25. *Вулих А. И., Аловяйников А. А., Никандров Г. А.* Новая сфера применения ионитов – очистка газов // Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 214–229.
26. *Ракитская Т. Л., Эннан А. А.* Физико-химические основы очистки газов от фосфина и фосфора. – М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1992. – 95 с.
27. *Кинетика низкотемпературного разложения озона углеродными волокнистыми материалами / Т. Л. Ракитская, А. Ю. Бандурко, А. А. Аннан, В. В. Литвинская* // Кинетика и катализ. – 1994. – № 4 (35). – С. 703–705.