

03;04;12

Контроль загрязнения окружающей среды и процессы очистки плазменными методами*

© Дж. Амору, Д. Морван, С. Кавадиас, Ф. Адам,¹ М.Ф. Гоннорд, К. Колибели, А. Винсент, С. Морел, Ф. Дау, П. Раусе, Л. Мартин

Laboratoire de Génie des Procédés Plasma et Traitement de Surface,
ENSCP 75231 Paris, France

¹ DGA — CEB BP3, 91710 Vert le petit

(Поступило в Редакцию 21 июля 2004 г.)

Евросоюз вводит жесткие стандарты на загрязнения воздуха, воды и переработку отходов. Выполнение этих стандартов невозможно без разработки новых процессов очистки на основе плазменной или лазерной технологии. Одна из основных задач — контроль загрязняющих веществ с использованием метода ЛСВРВП (метод лазерной спектроскопии с временным разрешением и вынужденным пробоем), позволяющий выполнить оперативный анализ без отбора проб с высокой чувствительностью для всех элементов периодической таблицы. При плазменной переработке летучих зол и загрязненных почв масс-спектрометрический или оптический эмиссионный спектрометрический контроль летучих органических соединений (ЛОС) и хлороорганических соединений занимает несколько секунд. Также описано плазменное обезвреживание органических летучих соединений в потоке воздуха DBD-методом с целью уничтожения или улавливания молекул полициклических ароматических углеводородов.

Введение

Деятельность человека (сжигание, добыча минералов, химические заводы, производство электроэнергии) приводит к загрязнению окружающей среды (рис. 1). Каждый год в Европейском союзе мы выбрасываем 1.3 миллиарда тонн отходов, приблизительно 40 миллионов тонн из них является опасными. Прибавьте к этому еще 700 миллионов тонн сельскохозяйственных отходов, и становится совершенно ясно, что обработка и захоронение всего этого количества отходов без ущерба окружающей среде становится главной головной болью. Согласно данным Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), в период с 1990 по 1995 г. количество отходов, произведенных в Европе, увеличилось на 10%. Большая часть того, что мы выбрасываем, сжигается в установках для сжигания отходов или выбрасывается на свалки (67%). По оценкам ОЭСР, к 2020 г. мы, возможно, будем производить на 45% больше отходов, чем в 1995 г.

Первый шаг для сокращения выбросов загрязняющих веществ и отходов — их идентификация и характеристика с помощью быстрых аналитических методов. Европейский союз ввел жесткие стандарты на выбросы в воздух, загрязнение воды, переработку отходов. Только разрабатывая новые методы очистки, можно выполнить эти стандарты. Поэтому вторым шагом должно быть развитие таких методов, основанных на плазменной науке.

В нашей лаборатории для первого шага мы разработали два метода исследования газов в режиме реального

времени: ЛСВРВП (метод лазерной спектроскопии с временным разрешением и вынужденным пробоем) позволяет идентифицировать элементы по атомной эмиссии, получаемой при мощном лазерном импульсе в газах, жидкостях, порошках или поверхности материалов; МС (масс-спектрометрия) применяется для газов, десорбированных с поверхностей или порошков типа летучих зол, полученных из муниципальных твердых отходов.

Для второго шага мы разработали термические плазменные технологии для витрификации летучих зол, получаемых из муниципальных твердых отходов и DBD-разряд для переработки летучих органических соединений (ЛОС).

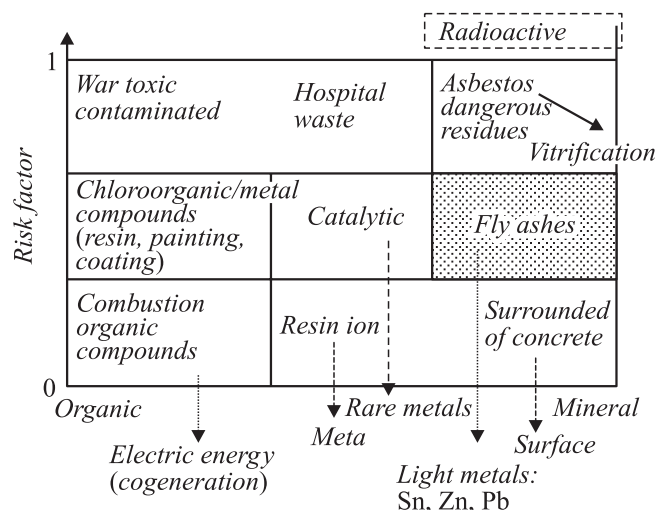


Рис. 1. Отходы, образующиеся в результате деятельности человека.

* По материалам круглого стола „Проблемы энергетики“, проходившего в рамках Санкт-Петербургской встречи Нобелевских лауреатов „Наука и прогресс человечества“ 16–21 июня 2003 г.

Таблица 1. Определение нормы выбросов в атмосферу

Загрязняющие вещества	Выбросы в атмосферу предельные величины
Пыль	10 mg/m ³ (#)
Газообразные и парообразные органические вещества	10 mg/m ³ (#)
Хлористый водород (HCl)	10 mg/m ³ (#)
Фтористый водород (HF)	1 mg/m ³ (#)
Диоксид серы (SO ₂)	50 mg/m ³ (#)
Закись азота (NO) и двуокись азота (NO ₂) для существующих мусоросжигательных заводов с номинальной производительностью, превышающей 6 тонн в час, и новых мусоросжигательных заводов	200 mg/m ³ (*) (#)
Закись азота (NO) и двуокись азота (NO ₂) для существующих мусоросжигательных заводов с номинальной производительностью 6 тонн в час или меньше	400 mg/m ³ (*) (#)
Кадмий + таллий	Общее количество 0.05 mg/m ³ (+)
Ртуть	0.05 mg/m ³ (+)
Сурьма+мышьяк+свинец+хром+кобальт+медь+марганец+никель+ванадий	Общее количество 0.5 mg/m ³ (+)
Диоксины и фураны	0.1 ng/m ³ (\$)

(#) — ежедневные средние значения; (+) — среднее число за период от 30 min до 8h; (\$) — среднее число за период от 6 до 8 часов; (*) — до 1 января 2007 г. предельные значения выбросов для NO_x не относятся ко всем предприятиям, а только к мусоросжигательным предприятиям по уничтожению опасных отходов.

В разделе 1 представлено Европейское законодательство для переработки отходов. Раздел 2 посвящен различным видам анализа загрязнителей в режиме реального времени (ЛСВРВП и метод неравновесной плазменной десорбции с масс-спектрометрией) в режиме реального времени. Промышленная переработка отходов плазменными методами и использование методов DBD (DBD разряд — высокоскоростной электрический пробой между электродом высокого напряжения и керамическим заземленным материалом) для очистки газов от летучих органических соединений (ЛОС) представлены в разделе 4.

1. Европейское законодательство для переработки отходов

Шестая программа действий по охране окружающей среды ЕС определяет предотвращение образования отходов и обращение с ними как одно из четырех приоритетных направлений. Программа предполагает сократить количество отходов, подлежащих „окончательному захоронению“ на 20% с 2000 до 2010 г. и на 50% к 2050 г., причем основное внимание уделено сокращению опасных отходов.

Подход Европейского союза к обращению с радиоактивными отходами основан на трех принципах:

1) Предотвращение образования отходов. Это ключевой фактор стратегии организации сбора и удаления отходов. Если прежде всего нам удастся уменьшить количество производимых отходов и уменьшить их опасность, уменьшая наличие опасных веществ в продуктах, то тогда их захоронение автоматически станет проще.

Предотвращение образования отходов тесно связано с методами улучшения производства и воздействия на потребителей, чтобы они требовали продукты, соответствующие более надежной защите окружающей среды и с меньшим количеством упаковки.

2) Переработка отходов. Так как нельзя предотвратить образование отходов, то многие материалы нужно и можно переработать. Европейская комиссия определила несколько потоков отходов, требующих особого внимания с целью уменьшения их общего вредного воздействия на окружающую среду. Эти отходы включают упаковку, старые машины, батарейки, электротехнические отходы. Директивы ЕС требуют от государств-членов ЕС ввести закон на сбор отходов, повторное использование, утилизацию и захоронение этих потоков отходов. Несколько стран ЕС уже утилизируют более 50% упаковки.

3) Улучшение окончательного захоронения и контроль. Отходы, которые не подлежат повторному использованию и утилизации, должны быть подвергнуты безопасному сжиганию, а захоронение используется только как крайняя мера. Оба этих метода нуждаются в строгом контроле, так как потенциально могут нанести значительный ущерб окружающей среде. ЕС недавно утвердил директиву, устанавливающую жесткие правила на захоронение отходов. Она запрещает захоронение определенных типов отходов, таких как использованные автомобильные шины, и ставит задачу уменьшения количества мусора, разлагаемого биоорганизмами. Другая недавняя директива накладывает жесткие ограничения на уровни выбросов мусоросжигательных печей. Союз также хочет уменьшить выбросы диоксинов и кислотных

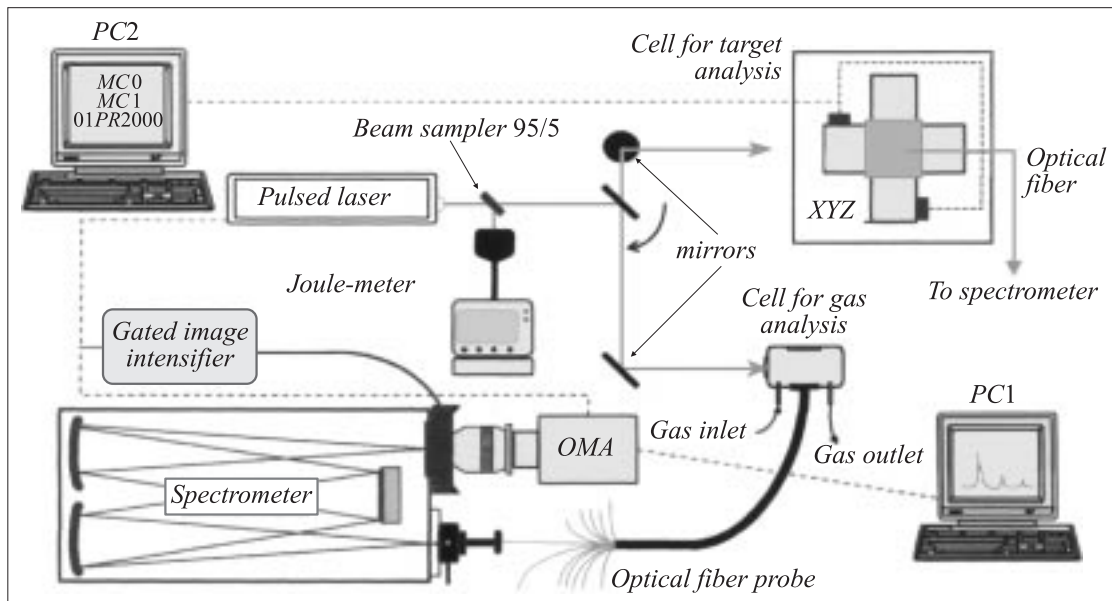


Рис. 2. Экспериментальная установка анализа ЛСВРВП.

газов, таких как оксиды азота (NO_x), сернистого газа (SO_2) и хлористого водорода (HCl), опасных для здоровья человека.

Еще одна недавняя директива (Директива 2000/76/ЕС, опубликованная 28 декабря 2000 г.) накладывает жесткие ограничения на уровень выбросов от установок для сжигания отходов. Хотя в ближайшем будущем в ЕС прогнозируют увеличение объема сжигаемых отходов, директива приведет к существенным сокращениям выбросов нескольких основных загрязняющих веществ. Значительные сокращения будут достигнуты для кислых газов: оксидов азота (NO_x), диоксидов серы (SO_2) и хлористого водорода (HCl) и для тяжелых металлов: Cd от 16 до 1 тонны в 2005 г.; диоксинов и фуранов от ежегодных 2.400 граммов в 1995 г. только до 10 грамм (табл. 1). Эта директива в статье 10 определяет условия управления и контроля за выбросами и в статье 11 — периодичность измерений.

2. Анализ загрязняющих веществ в выбросах

Наша цель — применение диагностики в режиме реального времени для контроля отходящих газов при сжигании отходов. Необходимые условия — быстрое получение данных и высокий уровень чувствительности. ЛСВРВП анализ и анализ с помощью десорбции неравновесной плазмы в совокупности с масс-спектрометрией (МС) — новые методы, удовлетворяющие указанным выше требованиям.

2.1. Анализ в режиме реального времени методом лазерной спектроскопии с временным разрешением и вынужденным

пробоем (ЛСВРВП) [1–4]. Целью этого метода является определение элементов, входящих в состав газов, порошков или поверхности материалов, по эмиссии атомов. Мы используем для этого луч лазера на

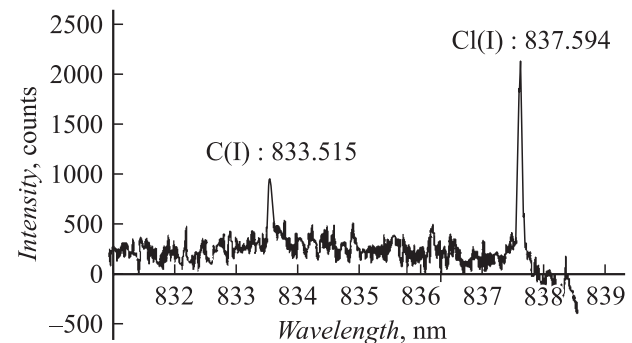


Рис. 3. Спектральная разрешающая способность и идентификация атомных линий спектра испускания: хлор и углерод.

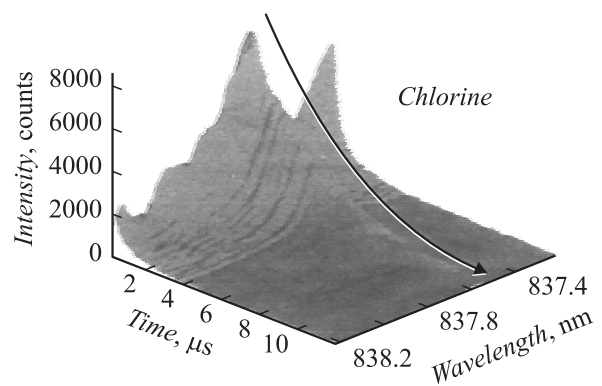


Рис. 4. Интенсивность эмиссии в зависимости от времени.

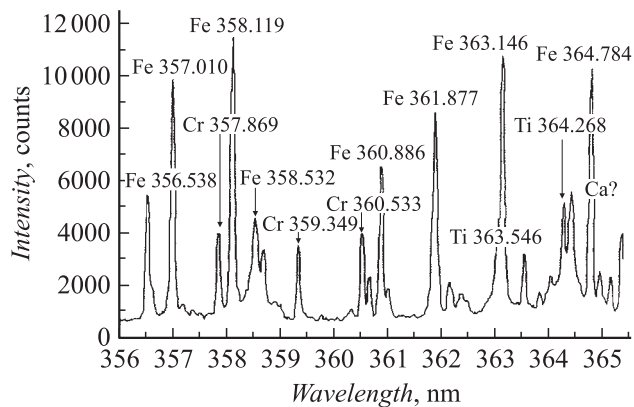


Рис. 5. Идентификация атомных элементов летучих зол. Атомная линия Ni при 361.939 nm перекрывается линией Fe 361.876 nm.

алюмо-итриевом гранате ($\lambda = 1064$ nm) с энергией в диапазоне от 25 до 160 мДж в импульсе и частотой от 50 Hz (рис. 2). В фокусе линзы луч лазера создает плазменное образование длительностью 10 ms, длиной 6 mm и высотой 3 mm. В этом плазменном эллипсоиде температура достигает 20 000 K и через 500 ns в течение нескольких микросекунд существует излучение, что позволяет с помощью оптического волокна, спектрометра и анализатора „ОМА“ измерить интенсивность света для каждой длины волны, а компьютерная программа — определит элементы и их концентрацию.

Выполнялись измерения предела чувствительности, времени испускания и стехиометрического состава молекул для фтора, хлора, и серы (рис. 3–5). Измерение длится около 10 μ s в объеме несколько mm^3 газа и достигается чувствительность 10^{-6} g/g. Также с помощью этого метода мы можем определить химический состав расплавленных летучих зол, идентифицируя ряд элементов в объеме (Si, Ca, Mg, Al) или тяжелые металлы в оксидах матрицы (Ti, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe, Pb).

Основное преимущество этого метода заключается в возможности провести прямой анализ сухого вещества без сложной химической подготовки. Объем, необходимый для анализа, всего несколько mm^3 газа или поверхность диаметром 100 μm жидкостей или сухих веществ. Требуется только оптический доступ к пробе, риск загрязнения при отборе пробы является минимальным.

Этот метод позволяет выявить и идентифицировать основные опасные для здоровья человека элементы (фтор, хлор, сера), а также Si, Ca, Al, Cr, Mg, Pb, Fe в летучих золах при очень слабой концентрации (10^{-6} g/g). Еще одним преимуществом является использование оптического волокна для вывода и обработки сигнала на значительное расстояние от места проведения измерений.

2.2. Неравновесная плазменная десорбция в сочетании с масс-спектрометрией для анализа летучих зол содержащих органические летучие соединения (ОЛС) [5-8]. Для анализа органических соединений, содержащихся в

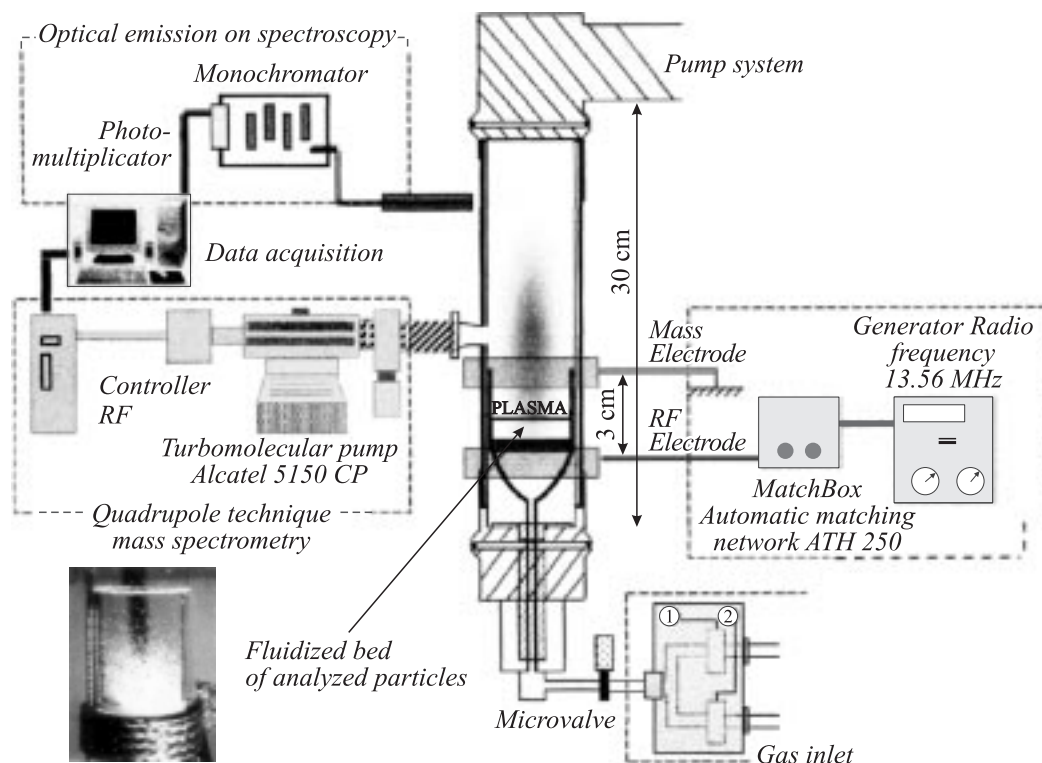


Рис. 6. Экспериментальное устройство для определения веществ, десорбированных из золы. Радиочастотные плазменные процессы низкого давления (давление = 5–10 Pa).

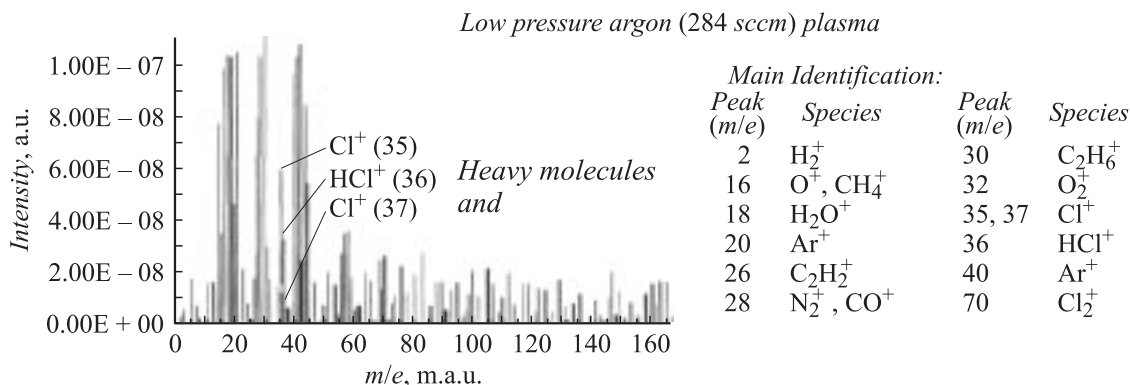


Рис. 7. Масс-спектр обработки летучих зол аргонной плазмой низкого давления. Условия эксперимента: масса летучей золы = 0.7 g, мощность = 100 W, расход аргона = 284 sccm, давление 5 Pa (sccm — cm³/min в стандартных условиях).

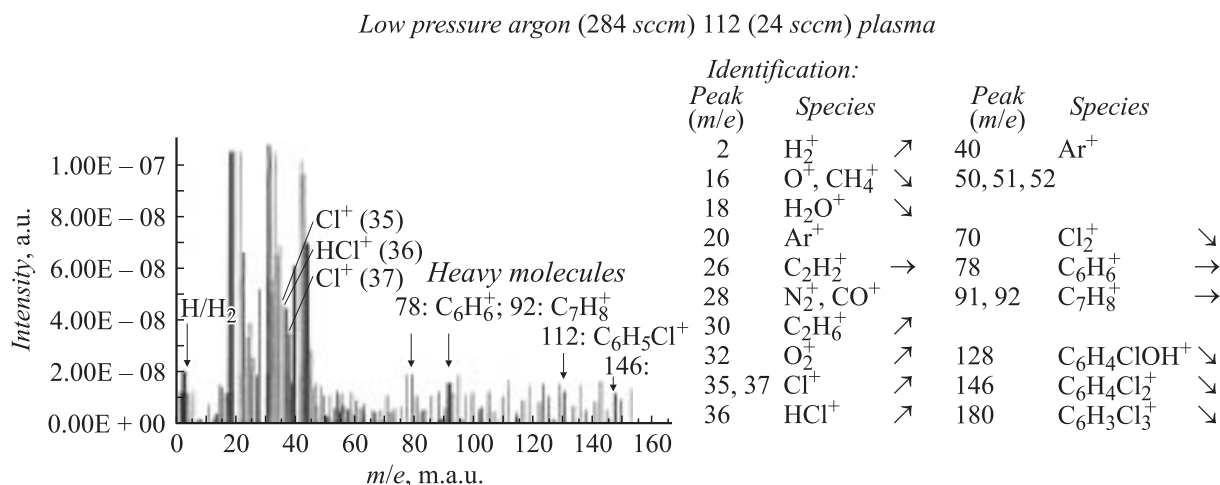


Рис. 8. Масс-спектр обработки летучих зол аргонной водородной плазмой низкого давления. Условия эксперимента: масса летучей золы = 0.7 g, мощность = 100 W, расходы Ar = 284 sccm, H₂ = 24 sccm, давление 5 Pa.

летучей золе, обычно требуются такие методы: десорбция с помощью микроволновой экстрекции микроволнового Соксклета (Sohxlet) жидкостной/твердотельной и анализ газовой хроматографией/масс-спектрометрией. Эта методика требует значительного времени для анализа, и именно поэтому мы разработали процесс десорбции плазмой низкого давления для обработки загрязненных порошков с масс-спектрометрическим анализом десорбированных органических соединений в режиме реального времени (ОЛС и разновидности органохлорных соединений). Требуется только несколько секунд для отбора пробы порошка и проведения масс-спектрометрического анализа органических составляющих.

Эта экспериментальная методика использует псевдооживленный слой в кварцевой трубке (диаметром 0.04 m и длиной 0.3 m), подачу газа (Argon-H₂-O₂) снизу и подключение вакуумной откачки сверху. СВЧ генератор (13.56 MHz) создает неравновесную плазму, используя псевдооживленный слой (рис. 6) в золе. OES система позволяет проанализировать десорбиро-

ванные органические молекулы непосредственно масс-спектрометрическим четырехполосником, соединенным с реактором капиллярной трубкой (рис. 7, 8). Использование неравновесной плазмы для переработки лату-

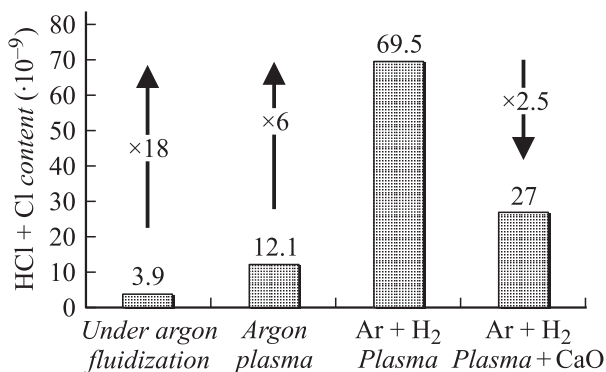


Рис. 9. Баланс основных десорбированных веществ (Cl+HCl), полученных в результате обработки. Условия эксперимента: масса летучей золы = 2 g, Ar = 300 sccm, H₂ = 24 sccm, O₂ = 10 sccm, P_w = 100 W, P = 1 mbar.

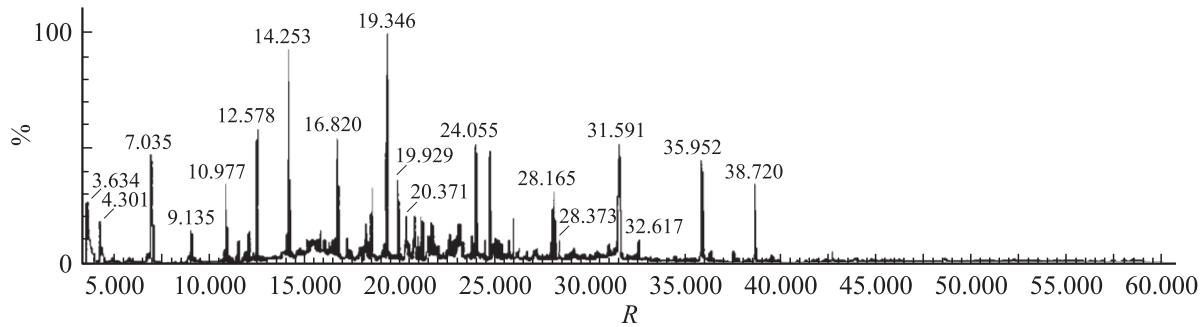


Рис. 10. Хроматограмма растворимой органической фракции промышленных летучих зол.

чей золы обеспечивает удельную реакционную способность, где электронная бомбардировка — первый шаг к суммарной реакции без вклада по тепловой энергии. Основные преимущества этой методики — обнаружение и контроль хлора, органохлорных молекул, или соединений алканов, имеющих в порах матрицы (рис. 9). Этот

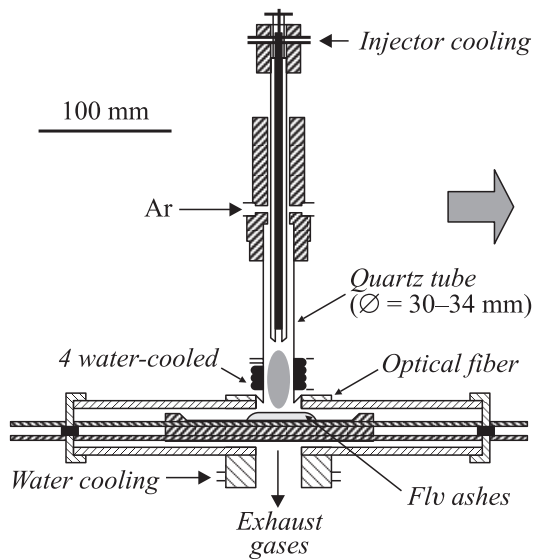


Рис. 11. Экспериментальная установка для витрификации летучих зол термической плазмой.

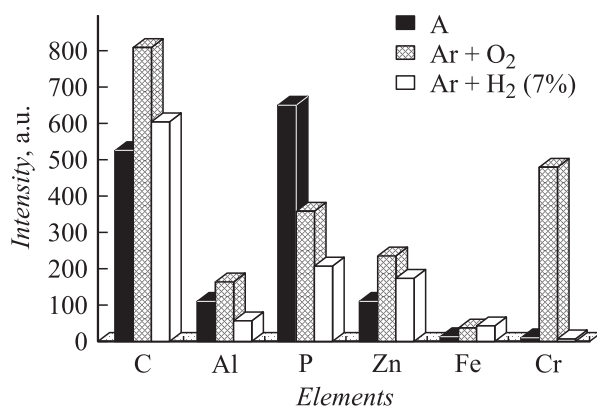


Рис. 12. Испарение веществ при плавлении летучих зол.

процесс длится несколько секунд. Действительно, когда используется чистый аргон, предпочтительно десорбируется хлор. В случае плазмы Ar–H₂ соляная кислота является десорбируемым веществом, хлор не реагирует с молекулами бензола и таким образом уменьшается содержание хлорбензолов. Кроме того, эта методика показывает образование фосгена COCl₂, который легко синтезируется при реакции между CO и атомами хлора от хлорированных металлов.

2.3. Метод микроволновой экстракции (микроволнового Соксклета (Sohxlet)) и анализ методами газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС). Эта методика использует дихлорметан для жидкостной экстракции органических молекул, содержащихся в пористой структуре зольных порошков. Для экстракции необходимо 24 h, в то время как для определения концентрации раствора и его анализа необходимо всего 2 h (рис. 10).

В табл. 2 представлен перечень основных веществ, исследованных методами ГХ/МС. Сложность этой методики и сложность молекул определяют время, необходимое для определения загрязнения в промышленном процессе. ГХ/МС анализ 75 диоксинов (полихлордифенилов (ПХДД) изомеры) и 135 фуранов (полихлордифензофуранов (ПХДФ) изомеры) был выполнен группой доктора М.Ф. Гоннорда, специалиста по анализу диоксинов. Одним из основных результатов мы считаем измерение концентрации в ng/g и определение природы ПХДД и ПХДФ изомеров. Мы должны помнить, что европейские правила для этих соединений (0.1 ng/Nm³) требуют очень длинной процедуры анализа и очень дороги.

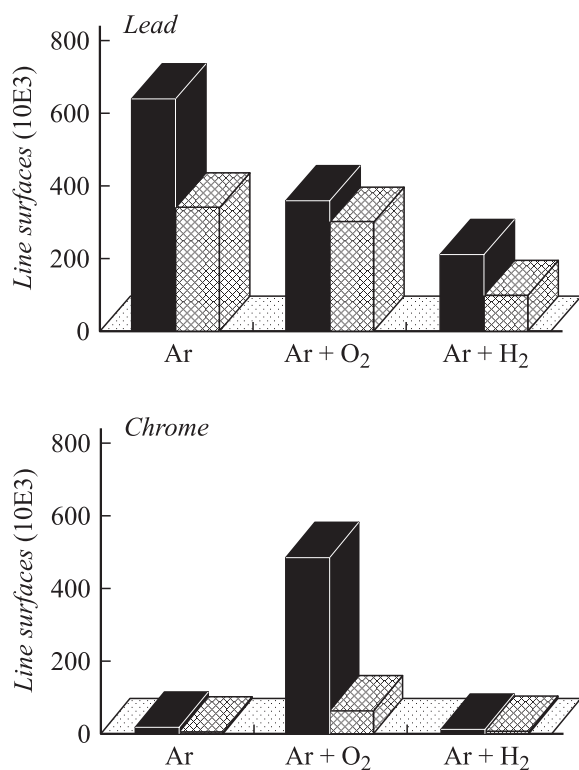
3. Плазменные процессы для промышленной переработки отходов и загрязняющих веществ

Плазменная витрификация летучих зол и удаление органических летучих зол DBD плазмой — два метода, разработанные в лаборатории и в настоящее время используемые в промышленности.

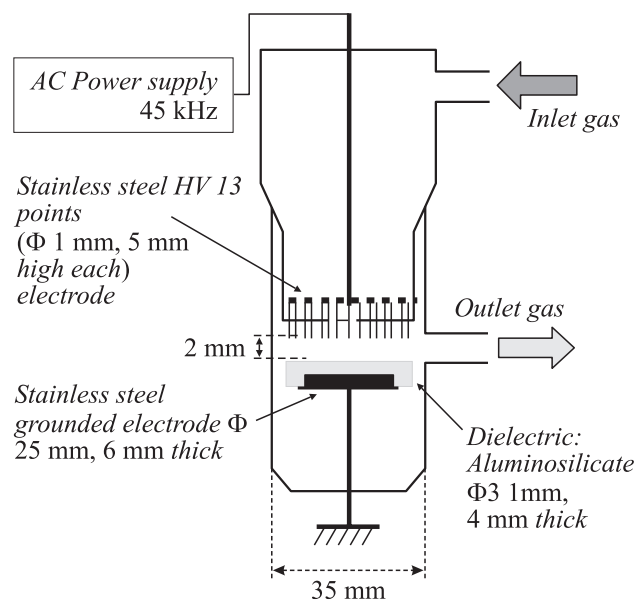
Таблица 2. Перечень химических веществ, полученных методами микроволнового Сохсклета и ГХ/МС анализом

Алканы	Бензо(ghi)перилен/Indeno(1,2,3,-cd)пирен
C_{10} à C_{31}	Алкил ПАХ
Полихлорбензолы (2, 3, 4, 5 Cl)	Метилнафталин
Дихлортетрациклоэтан $C_7H_6Cl_2$	Этилнафталин
Этилметилбензол	Ди/три метилнафталин
Бензальдегид (C_7H_6O)	Метилфенантрен
Бифенил ($C_{12}H_{10}$)	Алкилфенолы
Диметилбифенил ($C_{14}H_{14}$)	Фосфорные соединения
Сера S_8 (256)	Триэтилен фосфорная кислота $C_6H_{15}O_4P$
Фенол $C_{15}H_{24}O$, $C_{16}H_{26}O$	Бромоватые соединения
ПАХ	Тербутилбромометилфенол ($C_{15}H_{23}OBr$)
Нафталин	Сернистые соединения
Аценафталин	Этилфенилтиопентанон ($C_{13}H_{18}OS$)
Аценафтен	Ацетилтионилбутанон ($C_{10}H_{12}O_2S$)
Антрацен/Фенантрен	Сульфонлбензол ($C_{12}H_{10}O_2S$)
Флуорантен	
Пирен Хризен/Бензо(а)антрацен	Ароматические соединения
Бензо(б)флуорантен	Метилфенол
Бензо(к)флуорантен	Этанолфеноксил ($C_8H_{10}O_2$)
Бензо(а)пирен	Метанонбифенил ($C_{13}H_{10}O$)

3.1. Плазменная витрификация для зольных порошков [9–17]. Плавка дуговой плазмой или радиочастотная плазменная плавка (рис. 11) используются для переработки зольных порошков с целью уменьшения объема и производства расплавленного материала, напоминающего шлак.

**Рис. 13.** Конкуренция между десорбцией оксидов металла и хлоридов металла (на примере свинца и хрома).

Термическая плазма вызывает нагревание летучих зол и плавление матрицы с образованием шлака. Результатом является испарение летучих оксидов или хлоридов и тяжелых металлов (рис. 12, 13), содержащихся в расплавленном шлаке (алюмосиликатная матрица). Эффективность процесса зависит от температуры плавления, поэтому калькозидные (calcosodic) материалы добавляют в ванну расплава для уменьшения температуры. Испарение зависит от состава плазменного газа и конкуренция между кислородом или водородом изменяет комплексный равновесный состав, что подтверждено вычислением комплексного химического равновесия.

**Рис. 14.** Система электрического барьерного разряда: реактор разрядной плазмы.

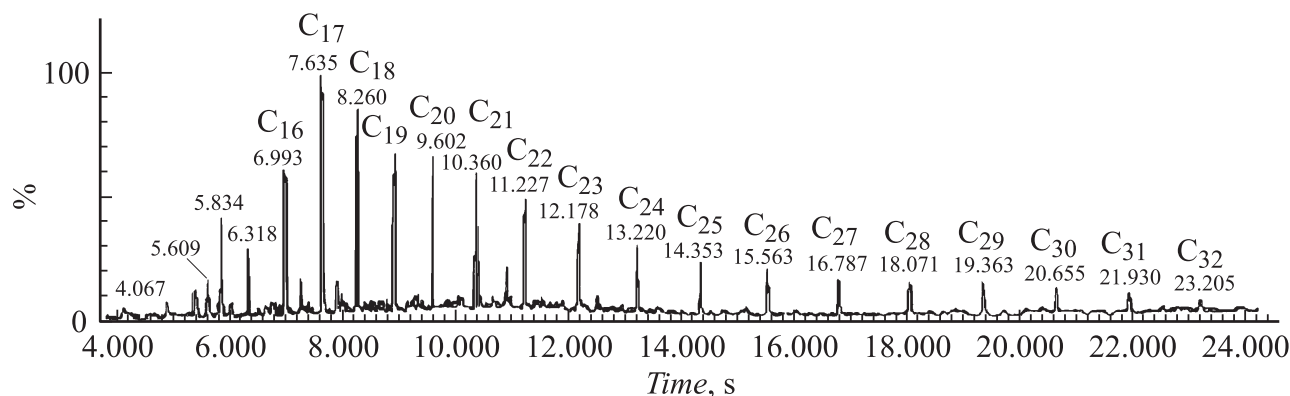


Рис. 15. Анализ углеводородов из CH_3CHO воздушной смеси, обрабатываемой DBD: 1 min при 80°C и $80 \rightarrow 240^\circ\text{C}$ за $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 1 min при 240°C и $240 \rightarrow 320^\circ\text{C}$ за $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2. Плазменное обезвреживание органических летучих соединений в потоке газа DBD-процессом [18–23]. DBD-разряд — высокоскоростной электрический пробой между электродом высокого напряжения и керамическим заземленным материалом. Газ продувается через промежуток между двумя электродами и происходит электрический разряд длительностью (50–100 ns). Энергия разряда в несколько нанокулонов вызывает диссоциацию основных молекул газа электронной бомбардировкой и образованием радикалов из органических летучих соединений.

Высокая кинетическая скорость возбужденных радикалов вызывает деструкцию молекул, окисление или полимеризацию. Таким образом уничтожается большая часть органических летучих соединений. Экспериментальные устройства могут быть многоточечными, плоской (рис. 14) или цилиндрической формы с винтовыми электродами в центре. Эти два основных метода используются для очистки газа (рис. 15). Материальный баланс на рис. 16, 17 представляет некоторые детали явления

возбуждения, вызывающего окисление CH_3CHO на примере органических загрязняющих веществ.

Процесс применим для устранения паров или раствора углеводородов в таких отраслях промышленности, как сжигание, окрашивание, растворы, типографское дело.

Заключение

Плазменные процессы открывают новые пути для очистки газов, токсичных порошков, таких как летучие зола, в том числе уничтожения химических отходов. Основные плазменные процессы используют генерируемую дугу для переработки твердых веществ, псевдоожигенного слоя для регистрации органических молекул и DBD-реакторы для регистрации органических летучих соединений очень небольшой концентрации в промышленных отходящих газах. Контроль газа в режиме реального времени является ключевым для оптимизации рабочих параметров процесса. ЛСВРВП анализ и анализ с помощью десорбции неравновесной плазмы с масс-спектрометрией благодаря их чувствительности и скорости (менее 1 s) удовлетворяют требованиям законодательства ЕС „по непрерывному контролю выбросов загрязняющих веществ“. Краткое время пребывания токсичных смесей в плазменном реакторе позволяет уменьшить риск отравления при переработке материалов или газов. Процессы, использующие дуговой разряд являются очень гибкими технологиями применительно к большому разнообразию химических составов отходов.

Профессор Дж. Амору хотел бы выразить благодарность за приглашение на конференцию профессору Филиппу Рутбергу из Российской академии наук, а также профессору Сергею Дресвину из Технического университета (Санкт-Петербург) за плодотворное сотрудничество в течение последних 10 лет.

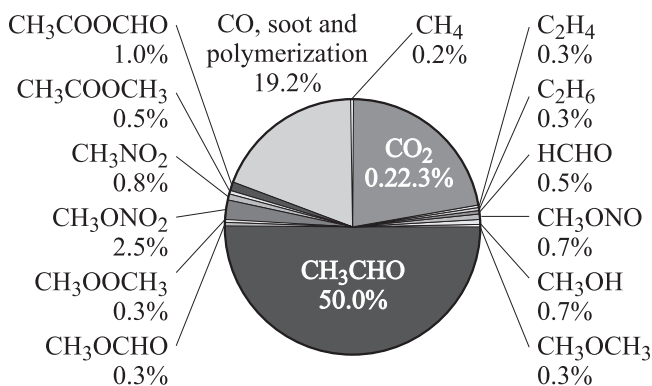


Рис. 16. Материальный баланс углеводородов в DBD.

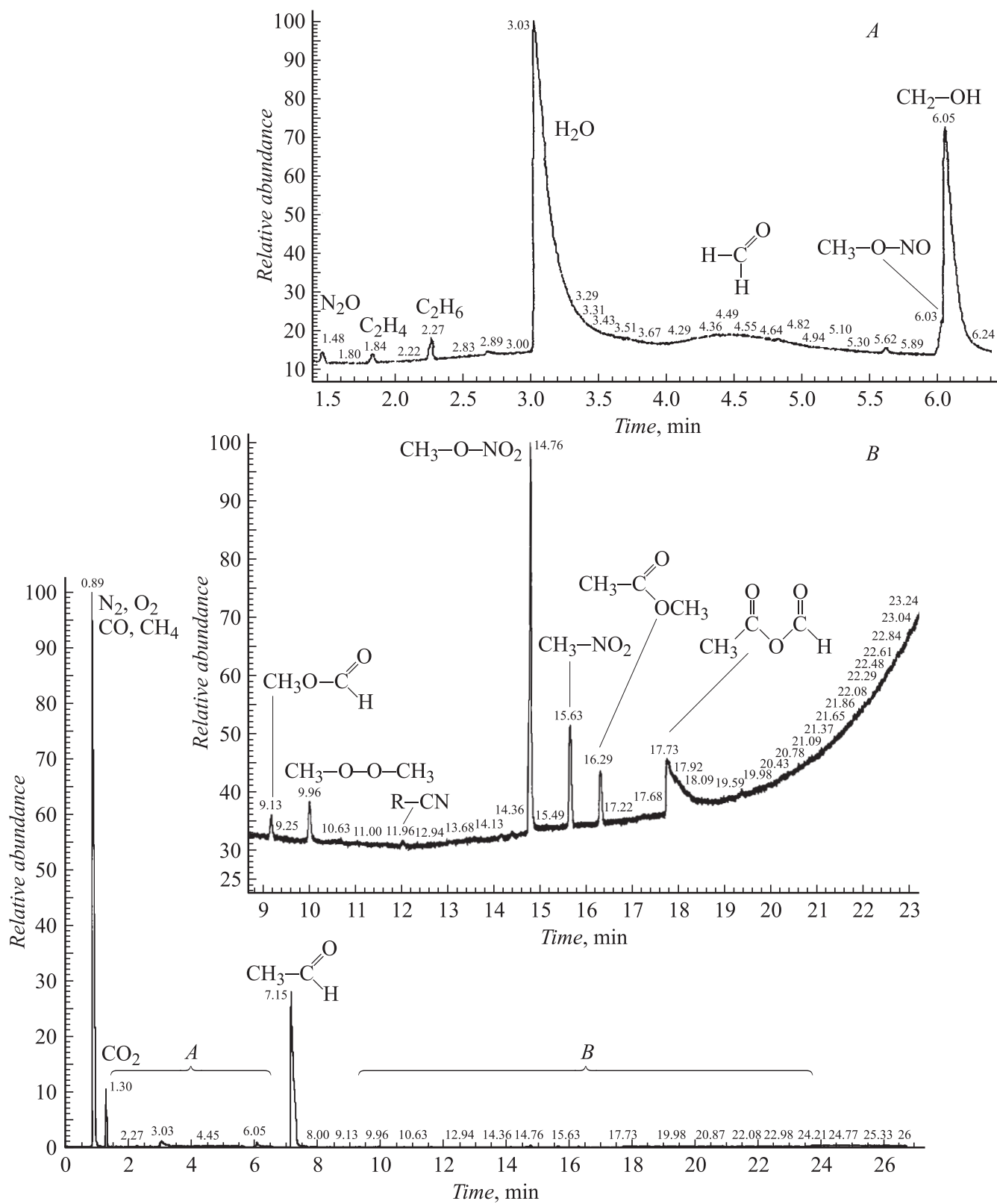


Рис. 17. Хроматограмма состава отходящего газа из DBD реактора воздух- CH_3CHO (1000 ppm).

Список литературы

- [1] *Amouroux J., Lancelin H., Coulibaly K.* et al. // Proc. of the 1st World Congress on Microwave Processing, Orlando; Floride; Californie, 1997. Vol. 80. P. 565–575.
- [2] *Dudragne V., Adam Ph., Amouroux J.* et al. // Appl. Spectr. 1998. Vol. 52. N 10. P. 1321–1327.
- [3] *Lancelin H., Dudragne L., Adam P.* et al. // Amouroux J. International J. High Temperature Material Processes / Ed. P. Fauchais. New York: Begell House; Wallingford, 1999. Vol. 10. P. 121–124.
- [4] *Morel S., Adam P., Amouroux J.* // Progress in Plasma Processing of Materials / Ed. P. Fauchais. New York: Begell House; Wallingford, 2001. P. 11–22.
- [5] *Genet F., Rousseau P., Cavadias S.* et al. // Proc. of the ISPC 15. Orléans (France), 2001. Vol. 7. P. 3059–3065.
- [6] *Rousseau P., Cavadias S., Amouroux J.* // High Temperature Material Processes. 2003. Vol. 7. N 2. P. 391–405.
- [7] *Rousseau P., Genet F., Cavadias S.* et al. // Progress in Plasma Processing of Materials, New York: Begell House; Wallinford, 2001. P. 785, 792.
- [8] *Cavadias S., Rousseau P., Genet F.* et al. // Ibid. P. 785, 791.
- [9] *Coulibaly K., Genet F., Morvan D.* et al. // 5th European Conf. of Thermal Plasma Process. St. Petersburg, 1998.
- [10] *Rutberg Ph.G., Safronov A.A., Bratsev A.N.* et al. // Progress in Plasma Processing of Materials, New York; Begell House; Wallinford, 2001. P. 745–760.
- [11] *Cerqueira N., Ghiloufi I., Barthelemy B.* et al. // Ibid. 2001. P. 761–768.
- [12] *Bernard S., El Ganaoui M., Fauchais P.* et al. // Ibid. P. 769–776.
- [13] *Goriachev V.L., Kulishhevich A.I., Ufimtsev A.A.* et al. // Ibid. P. 827–832.
- [14] *Goldfard, Shneerson G.* // Ibid. 1999. P. 701–707.
- [15] *Coulibaly K., Genet F., Morvan D.* et al. // Ibid. P. 753–758.
- [16] *Genet F., Coulibaly K., Cavadias S.* et al. // Ibid. P. 837–845.
- [17] *Rutberg Ph.G., Ufimtsev A.A., Bratsev A.N.* et al. // Ibid. P. 821–827.
- [18] *Vincent A., Daou F., Amouroux J.* // High Temperature Material Processes. 2002. Vol. 6. N 2. P. 167–180.
- [19] *Francke E., Robert S., Amouroux J.* // High Temperature Processes, 2000. Vol. 4. N 1. P. 138–150.
- [20] *Amouroux J., Lancelin H., Coulibaly K.* et al. // Proc. of the 1st World Congress on Microwave Processing. Orlando; Californie, 1997. Vol. 80. P. 565–575.
- [21] *Parissi L., Odic E., Dupre S.* et al. // Progress in Plasma Processing of Materials. New York: Begell House, Wallinford, 2001. P. 777–784.
- [22] *Francke E., Robert S., Amouroux J.* // Ibid. 1999. P. 759–765.
- [23] *Renou-Gonnord M.F., Coulibaly K., Genet F.* // Ibid. 1999. P. 765–771.