

К. т. н. **А. В. Федотов**¹, д. х. н. **А. В. Беляков**² (✉)

¹ ФГБНУ «Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 549.521.44-492.2:621.762.242

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА БЁМИТА

Изучен процесс гидротермального синтеза бёмита из порошков алюминия при температуре 330–350 °С и давлении 15–17 МПа. Проведен расчет механических напряжений, возникающих в оксидной пленке частиц порошка алюминия при нагревании, и объема водорода, образующегося при окислении алюминия в гидротермальных условиях. Выделяющийся водород оказывает давление на слой бёмита, разрушает его и приводит к образованию наноструктурных частиц бёмита из исходного порошка алюминия размерами несколько микрон. Определены зависимости объема реактора идеального смешения непрерывного типа от производительности по бёмиту, температуры и дисперсности порошка. Высокие скорости окисления позволяют уменьшить объем реактора до 2 л при производительности до 10 кг/ч и повысить безопасность процесса.

Ключевые слова: наноструктурный бёмит, гидротермальный синтез, реактор идеального смешения.

ВВЕДЕНИЕ

Гидроксиды алюминия благодаря широким областям применения являются многотоннажными продуктами рынка химических веществ в мире. Среди гидроксидов оксигидроксид алюминия — бёмит (AlOOH) и в еще большей степени псевдобёмит, содержащий в структуре AlOOH дополнительное количество воды (сверх стехиометрических 15 % мас. по формуле бёмита), являются ценным сырьем, например в производстве катализаторов и керамики. В отличие от других гидроксидов бёмит и псевдобёмит обладают способностью к пептизации, образованию пластичных паст и керамических материалов с высокоразвитой поверхностью.

Основными промышленными методами получения высокодисперсного бёмита и псевдобёмита являются переосаждение тригидроксида алюминия, изготовленного по методу Байера, и гидролиз алкоксидов алюминия. Среди других многочисленных методов синтеза бёмита перспективным, по нашему мнению, является гидротермальный метод с использованием металлического алюминия, позволяющий создавать широкий спектр гидроксидов и оксидов

алюминия [1]. Метод экологически чистый и обеспечивает получение наноструктурного порошка заданной дисперсности и морфологии с одновременным выделением водорода и тепла. Особенностью метода является изготовление бёмита высокой чистоты и совершенной кристаллической структуры. Положительные результаты получены при использовании бёмита гидротермального синтеза в керамике, агросервисе и в других областях [2, 3]. Один из существенных недостатков метода — необходимость соблюдения мер предосторожности, предусмотренных правилами Госгортехнадзора для агрегатов высокого давления, в частности наличие отдельного помещения для автоклава и автоматизация производства. При этом автоматизация производства сегодня является одним из наиболее широко применяемых методов. Важным является вопрос о том, что уменьшение размера реактора из-за быстроты химической реакции позволит уменьшить его объем и связанные с этим меры предосторожности.

Цель настоящей работы — исследование процесса образования наноструктурного порошка бёмита и определение предварительных зависимостей объема реактора от производительности по бёмиту, условий синтеза, дисперсности порошка алюминия, необходимых для уменьшения размера реактора, повышающего его безопасность, и определения возможности его масштабирования.



А. В. Беляков
E-mail: av_bel@bk.ru

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления наноструктурного бёмита применяли промышленные порошки алюминия марки АСД-4 (с удельной поверхностью 0,35 м²/г) и более мелкий порошок марки АСД-6 (с удельной поверхностью 0,54 м²/г). Средний размер частиц, по данным микроскопического анализа, составляет 10,8 мкм для порошка марки АСД-4 и 7,2 мкм для порошка марки АСД-6. Оптимальные условия для проведения хорошо управляемой реакции синтеза бёмита в виде мелкодисперсного порошка приведены в публикации [4]. Суспензию в воде мелкодисперсного порошка алюминия (Al/H₂O = 1/8) распыляли в реактор, в котором при докритических параметрах воды (T = 330–350 °С, P = 1517 МПа, критическая точка для воды T_{кр} = 374,3 °С, P_{кр} = 22,1 МПа) происходило образование бёмита. Химическая реакция образования бёмита является гетерогенной, необратимой, экзотермической с низшей теплотой реакции около 16 МДж/кг:



Реакция окисления алюминия протекает с образованием водорода и значительным энерговыделением. В связи с этим прорабатывают разные технологии преобразования водорода в электрическую и тепловую энергии в зависимости от нужд потребителя [5]. В составе энергетической установки реактор гидротермального окисления алюминия используют для производства пароводородной смеси высокого давления, что повышает экономическую привлекательность синтеза наноструктурного бёмита этим способом. В настоящей работе рассмотрен процесс изготовления только оксигидроксида алюминия. Бёмит готовили на экспериментальном стенде гидротермального синтеза наноструктурных порошков гидроксидов и оксидов алюминия, зарегистрированном в качестве уникальной научной установки (УНУ) [6]. Схема экспериментального стенда показана на рис. 1. Стенд работает в периодическом режиме. Последовательность операций включает приготовление суспензии мелкодисперсного алюминия в смесителе 2, создание в реакторе 4 давления насыщенных паров, подачу суспензии с помощью дозирующего насоса высокого давления 3 в реактор, вывод из реактора оксигидроксида алюминия в приемное устройство 5, удаление из реактора водорода и его сбор 13.

Процесс гидротермального окисления алюминия определяется не только химизмом реакции, но и влиянием на него термомеханических свойств компонентов системы. При нормальных условиях частицы алюминия покрыты сплошной оксидной пленкой. При нагревании в пленке появляются растягивающие напряжения, поскольку ТКЛР алюминия больше ТКЛР материала ок-

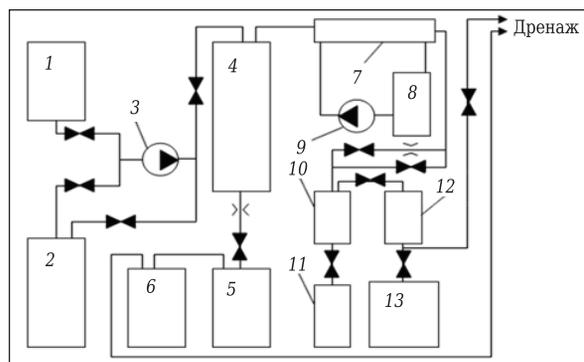


Рис. 1. Схема экспериментального стенда гидротермального синтеза наноструктурного бёмита, водорода и тепловой энергии: 1 — емкость с водой; 2 — смеситель; 3 — насос высокого давления; 4 — реактор; 5 — емкость для гидроксидов; 6 — конденсатор; 7 — теплообменник; 8 — емкость с водой; 9 — насос; 10 — конденсатор; 11 — емкость для слива конденсата; 12 — осушительная колонка; 13 — емкость для водорода

сидной пленки в несколько раз. Оксидная пленка имеет малую толщину, и напряжения в ней рассчитывали по методике расчета тонкостенных оболочек (отношение толщины пленки к диаметру частицы не превышает 1 : 20). При этом величину внутреннего давления на пленку корректировали с учетом внешнего давления образующейся пароводяной и водородной смеси (16 МПа).

Процесс окисления в гидротермальных условиях отличается от окисления в воздушной среде. Если в воздушной атмосфере процесс идет в сторону образования сплошной пленки оксида алюминия, то в гидротермальных условиях происходит непрерывное образование пленки бёмита и водорода, который оказывает давление на образующийся слой бёмита. Объем образующегося водорода рассчитывали для химической реакции (1). Объем образующегося водорода в гидротермальных условиях пересчитывали, используя известное уравнение Клапейрона – Менделеева. Уравнение относится к состоянию идеального газа. Однако, по литературным данным [7, 8], физические свойства водорода не сильно отличаются от свойств идеального газа в диапазоне температур 0–500 °С и давлении до 10 МПа. Например, при температуре 300 °С и давлении 10 МПа отклонение может составить 2–6 %. Поэтому для оценочных расчетов будем использовать уравнение идеального газа.

Рассчитывали объем реактора идеального смешения непрерывного типа, соответствующий объему продуктов химической реакции гидротермального окисления алюминия. Объем продуктов химической реакции рассчитывали как сумму приведенных объемов компонентов смеси в соответствии с законом Амага, т. е. как сумму произведений масс компонентов продуктов реакции на их удельный объем в условиях проведения эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основным уравнением безмоментной теории оболочек является уравнение Лапласа, которое для частицы в форме шара имеет следующий вид:

$$\sigma_t = \sigma_s = qR/2\delta, \tag{2}$$

где σ_t — меридиональные напряжения в оболочке, МПа; σ_s — кольцевые напряжения в оболочке, МПа; R и δ — радиус частицы и толщина оболочки, принятые равными 10^{-5} и $4 \cdot 10^{-8}$ м соответственно [9]; q — внутреннее газовое давление, МПа.

Внутреннее давление на пленку (считали состоящей из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого хорошо известны термомеханические свойства) возникает за счет расширения при нагревании частицы алюминия. Это давление q на пленку можно оценить по уравнению:

$$q = \delta_\alpha \cdot \delta_T \cdot E, \tag{3}$$

где δ_α — средняя разность между ТКЛР металлического алюминия и ТКЛР оксидной пленки, равная для интервала 20–340 °С $24,1 \cdot 10^{-6} - 7,7 \cdot 10^{-6}$ 1/град; δ_T — разность температур 20–340 °С; E — модуль упругости алюминия, равный $0,7 \cdot 10^5$ МПа.

Полученную величину внутреннего давления $\sigma_{t,s}$ следует уменьшить на величину давления субкритической окружающей среды реактора (16 МПа). После подстановки уравнения (3) в уравнение (2) получаем:

$$\sigma_{t,s} = (\delta_\alpha \cdot \delta_T \cdot E - 16) \cdot R / 2\delta. \tag{4}$$

После подстановки всех значений растягивающие напряжения в пленке составят $3,5 \cdot 10^4$ МПа, которые на два порядка превосходят прочность новообразований (например, предел прочности при изгибе разных марок корундовой керамики составляет 300–450 МПа). Отсюда можно сделать вывод о растрескивании поверхностного оксидного слоя при нагревании и окислении алюминия. Анализ напряжений, рассчитанных по формуле (2), показывает, что нагрев уже на 10 °С приведет к разрушению пленки. К подобному выводу пришли и другие исследователи, которые рассчитали, что термические напряжения для порошка АСД-4 с разме-

ром частиц 20 мкм превышают механическую прочность оксидной пленки уже при 10 °С [10].

Процесс окисления в гидротермальных условиях отличается от окисления в воздушной среде. Если в воздушной атмосфере процесс идет в сторону образования сплошной пленки оксида алюминия, то в гидротермальных условиях происходит непрерывное образование слоя бёмита и водорода, который непрерывно разрушает слой новообразований. В принятых условиях гидротермального синтеза процесс идет с образованием хорошо закристаллизованного бёмита без образования каких-либо побочных продуктов (рис. 2). Особенностью создания порошков в гидротермальных условиях является то, что в них обычно получают хорошо закристаллизованные неагрегированные или слабоагрегированные наночастицы. Материал характеризуется высокой чистотой, зависящей от чистоты порошка алюминия, воды и материала реактора (массовое содержание наиболее распространенных примесных элементов не превышает 0,07 мас. %), и нанокристаллической структурой — размер частиц не превышает 35 нм (рис. 3).

Попробуем представить механизм образования наноструктурного порошка. В соответствии с уравнением химической реакции объем водорода, образующегося при нормальных условиях ($V_{н.у.}$, м³), можно определить по следующему уравнению:

$$V_{н.у.} = 1,5 \cdot P_{Al} \cdot M_H \cdot 22,4 / M_H \cdot A_{Al}, \tag{5}$$

где P_{Al} — масса частицы алюминия; M_H — молекулярная масса водорода, равная 2,016; 22,4 —

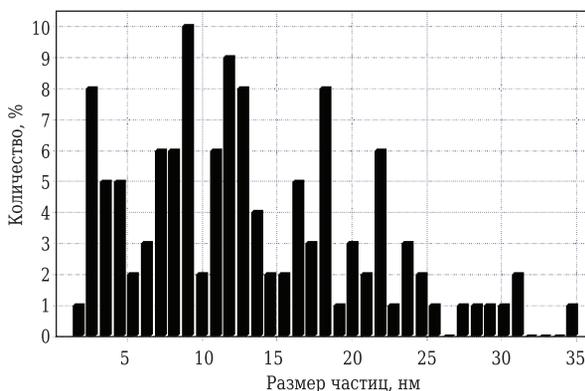


Рис. 3. Распределение частиц бёмита по размерам (по результатам зондовой микроскопии)

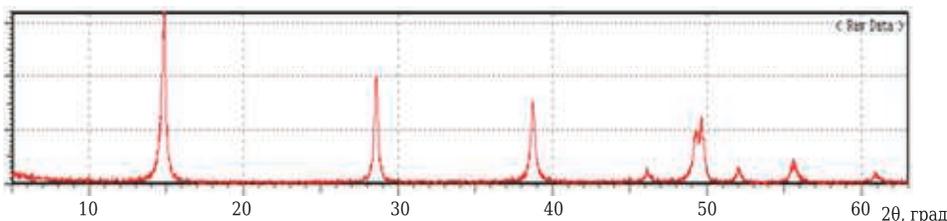


Рис. 2. Рентгенограмма образца бёмита гидротермального синтеза

объем 1 кг моля газа, м^3 ; A_{Al} — атомная масса алюминия, равная 26,98.

Для объема водорода, образующегося при окислении одной частицы алюминия в гидротермальных условиях $V_{\text{г.у.}}$ получили выражение

$$V_{\text{г.у.}} = 5,6 \cdot \pi \cdot \varnothing^3 \cdot \rho_{\text{Al}} \cdot P_1 \cdot T_2 / P_2 \cdot T_1 \cdot A_{\text{Al}}, \quad (6)$$

где P_1 — давление газа в нормальных условиях; T_1 — температура газа в нормальных условиях; T_2 и P_2 — температура и давление в условиях синтеза (613 К и 16 МПа соответственно); \varnothing и ρ_{Al} — средний диаметр сферической частицы алюминия и его плотность, равные соответственно $7,2 \cdot 10^{-6}$ м (для порошка алюминия марки АСД-6) и 2700 кг/м^3 .

Рассчитанный по уравнению (3) объем водорода, образующийся при окислении частицы алюминия, составляет $9,21 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3$, что в 47 раз превосходит объем частицы алюминия. Выделяющийся водород оказывает давление, превосходящее прочность слоя бёмита, и разрушает (измельчает) его почти до отдельных наночастиц. По нашему мнению, этот механизм отвечает за превращение частиц алюминия микронного размера в наноразмерные частицы бёмита (рис. 4).

Расчет ориентировочный, поскольку не учитывает изменение объема частицы алюминия при нагревании, отклонение состояния газовой среды реактора от состояния идеального газа и, возможно, некоторые другие факторы, но позволяет понять процесс образования наноразмерных частиц. В гидротермальных условиях происходят непрерывное образование пленки бёмита и ее разрушение. Диффузионная стадия реагирующих веществ через слой бёмита не является лимитирующей, поскольку разрушение пленки обнажает ювенильную поверхность частиц алюминия и процесс идет непрерывно до полного окисления алюминия. Это объясняет высокую скорость процесса. В результате полное окисление порошка марки АСД-4 происходит за 320 с, более мелкого порошка марки АСД-6 — за 55 с [4]. Средний размер частиц составляет 10,8 мкм для порошка марки АСД-4 и 7,2 мкм для порошка марки АСД-6.

Рассчитаем объем реактора идеального смешения непрерывного действия, в котором давление, температура и концентрация всех веществ в объеме реактора во времени постоянны. Для такого реактора суммарный объем исходной суспензии и пароводородной смеси соответствует объему реактора. По определению непрерывный реактор идеального смешения (РИС-Н) — это реактор с мешалкой, в который непрерывно подают реагенты и выводят из него продукты реакции. Благодаря интенсивному перемешиванию потоков мгновенно устанавливается одинаковая по всему объему реактора концентрация реагента, равная его концентрации на выходе из реактора. Авторы использовали реактор без

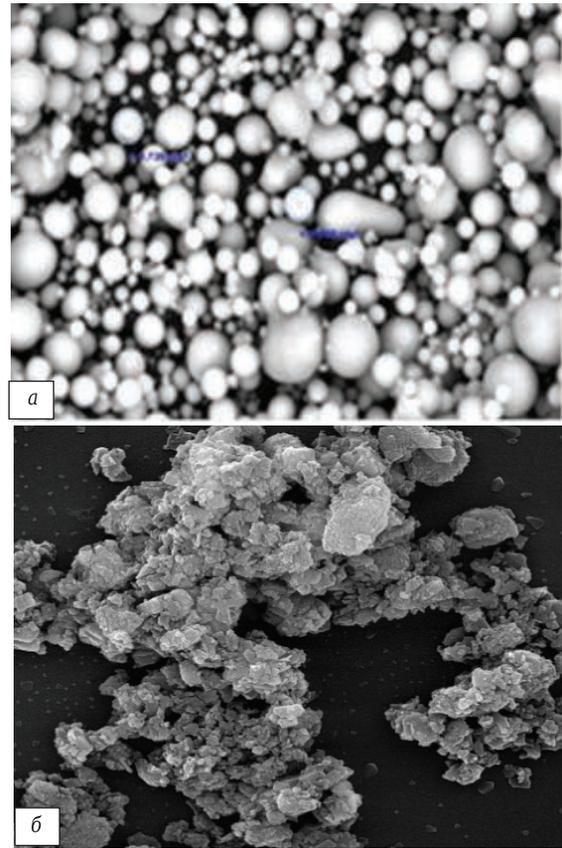


Рис. 4. Фотографии порошков исходного алюминия марки АСД-4 (а, $\times 300$) и изготовленного из него наноструктурного бёмита (б, $\times 1500$)

мешалки, но высокая скорость диффузии и малый размер частиц алюминия приводят к тому, что в результате высокая скорость химической реакции (полное превращение проходит за 55–320 с) приближает реактор к РИС-Н. Отношение массы воды к массе алюминия в суспензии составляет 8 : 1. Из равенства суммы масс исходных компонентов и продуктов реакции уравнение материального баланса химической реакции окисления алюминия имеет вид:

$$m_{\text{Al}} + m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{H}_2} + m_{\text{AlOОН}} + m_1 + m_2, \quad (7)$$

где m_{Al} и $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — массы алюминия и воды соответственно; m_{H_2} и $m_{\text{AlOОН}}$ — массы водорода и бёмита соответственно; m_1 и m_2 — массы воды в жидкой фазе и насыщенного водяного пара соответственно.

Объем продуктов реакции больше объема исходных веществ, поскольку меняется компонентный состав с образованием пароводородной смеси. Объем продуктов химической реакции V можно определить (в первом приближении) как сумму приведенных объемов компонентов смеси в соответствии с законом Амага, т. е. как сумму произведений масс компонентов на их удельный объем в гидротермальных условиях по уравнению

$$V = m_{\text{H}_2} \cdot v_{\text{H}_2} + m_{\text{AlOОН}} / \rho_{\text{AlOОН}} + m_1 \cdot v_1 + m_2 \cdot v_2, \quad (8)$$

где v_{H_2} — удельный объем водорода, м³/кг; ρ_{AlOOH} — плотность бёмита, равная 3100 кг/м³; m_1 и m_2 — массы воды в жидкой фазе и насыщенного водяного пара соответственно; v_1 и v_2 — удельный объем соответственно кипящей воды и сухого насыщенного водяного пара, м³/кг.

Для расчета выбрали область температур, обеспечивающую наноструктурное состояние бёмита в условиях гидротермального синтеза. Область когерентного рассеивания, по которой оценивали размер наночастиц бёмита, составила 32–55 нм [5]. Такому интервалу размеров соответствует температура реактора 300–350 °С. При меньшей температуре размер кристаллов еще меньше, но при этом неоправданно возрастают характерное время реакции и объем реактора. Кроме того, можно не достигнуть полного превращения алюминия в наноразмерный бёмит.

Удельный объем водорода пересчитывали для гидротермальных условий из табличных значений плотности [7, 8]. Для воды разница удельных объемов кипящей воды и сухого насыщенного водяного пара в условиях синтеза составляет 0,03–0,9 %, и поэтому их объемы отдельно не учитывали, а брали их сумму [11]. С учетом сказанного уравнение (8) преобразовали в зависимость объема реакционного пространства V , м³, от производительности по бёмиту:

$$V = (0,05 \cdot G \cdot v_{H_2} + G/\rho_{AlOOH} + 3,00 \cdot G \cdot v) \cdot t_{реак}, \quad (9)$$

где G — производительность получаемого бёмита, кг/с; $t_{реак}$ — характерное время химической реакции, с.

Характерное время химической реакции рассчитывали по уравнению [5]:

$$t_{реак} = K_1 \cdot e^{(K_2/T)}, \quad (10)$$

где K_1 и K_2 — коэффициенты уравнения, равные соответственно $1 \cdot 10^{-5}$ с (при температуре $9,2 \cdot 10^3$ К для порошка марки АСД-6) и $4 \cdot 10^{-8}$ с (при температуре $12,9 \cdot 10^3$ К для порошка марки АСД-4).

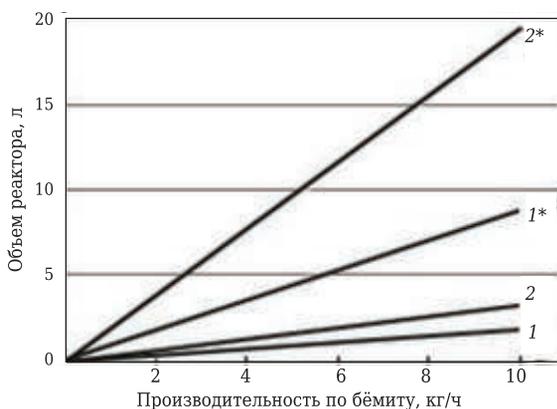


Рис. 5. Зависимость необходимого объема реактора от производительности по бёмиту: 1* — порошок алюминия АСД-6; 2, 2* — порошок алюминия АСД-4; 1, 2 — температура в реакторе 350 °С; 1*, 2* — температура в реакторе 300 °С

На рис. 5 показаны рассчитанные зависимости объема реактора от марки порошка алюминия и температуры в реакторе. Видно, что уменьшить объем реактора можно за счет использования порошка алюминия большей дисперсности и повышения температуры. Для выполнения требований по безопасности реакторов, работающих при повышенной температуре и давлении, желательно уменьшить их объем при сохранении достаточной скорости процесса. В данном случае это удалось сделать. Высокие скорости реакции окисления микрочастиц порошка алюминия позволили уменьшить объем реактора до 2 л при производительности по нанопорошку до 10 кг/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс образования наноструктурного порошка бёмита из промышленных порошков алюминия в гидротермальных условиях. В условиях нагрева происходит растрескивание оксидной пленки на поверхности частиц алюминия в результате термических напряжений и окисления ювенильной поверхности частиц алюминия. При окислении в гидротермальных условиях при температуре 330–350 °С и давлении 15–17 МПа образующийся объем водорода в 47 раз превосходит объем частицы и выделяющийся водород оказывает разрушающее давление на слой бёмита. Этот механизм отвечает за превращение частиц алюминия микронного размера в наноразмерные частицы бёмита.

Разработана модель расчета объема реактора идеального смешения непрерывного типа для гидротермального окисления алюминия. Высокие скорости окисления позволяют минимизировать объем реактора до 2 л при производительности до 10 кг/ч, что снизит требования к безопасности подобных реакторов.

Библиографический список

1. Пат. 2223221 РФ, МПК С 01 F 7/42, С 01 В 3/1. Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода / Берш А. В., Жуков Н. Н., Иванов Ю. Л., Иконников В. К., Мазалов Ю. А., Рыжкин В. Ю., Трубочев О. А. ; заявл. 11.02.2003 ; опубл. 10.02.2004, Бюл. № 4.
2. **Bersh, A. V.** Formation and sintering of boehmite and aluminum oxide nanopowders / A. V. Bersh, A. V. Belyakov, D. Yu. Mazalov [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 609–613.
3. **Берш, А. В.** Формование и спекание нанопорошков бёмита и оксида алюминия / А. В. Берш, А. В. Беляков, Д. Ю. Мазалов [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 46–51.
4. **Федотов, А. В.** Применение оксигидроксида и оксида алюминия в агросервисе / А. В. Федотов // *Техника и оборудование для села.* — 2019. — № 10. — С. 38–42.
5. **Bersh, A. V.** Study of the processes of steam-hydrogen mixture generation in a reaction hydrothermal aluminum

oxidation for power units / A. V. Bersh, A. V. Lisitsyn, A. I. Sorokovikov [et al.] // High temperature. — 2010. — Vol. 48, № 6. — P. 866–873.

Берш, А. В. Исследование процессов генерации пароводородной смеси в реакторе гидротермального окисления алюминия / А. В. Берш, А. В. Лисицын, А. И. Сороковиков [и др.] // Теплофизика высоких температур. — 2010. — Т. 48, № 6. — С. 908–915.

Власкин, М. С. Реактор гидротермального окисления алюминия непрерывного действия и энергетическая установка на его основе : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.14.01 / Власкин Михаил Сергеевич. — М. : ОИВТ РАН, 2009. — 26 с.

Витязь, П. А. Функциональные материалы на основе гидроксида алюминия / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, Л. В. Судник, Ю. А. Мазалов, А. В. Берш. — Минск : Беларуская навука, 2010. — 184 с.

Гамбург, Д. Ю. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение : справочник / Д. Ю. Гамбург, В. П. Семенов, Н. Ф. Дубовкин, Л. Н. Смирнова. — М. : Химия, 1989. — 672 с.

Бабичев, Н. А. Физические величины : справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.] ; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.

9. Нечитайлов, А. П. Оценка толщины поверхности пленок алюминиевых порошков и пудр / А. П. Нечитайлов, Н. А. Плахотникова, Т. А. Шитова // Литье и обработка алюминия : тр. ВАМИ. — 1977. — Вып. 99. — С. 96–100.

10. Shevchenko, V. G. Influence of the properties of surface oxide layers on the oxidation of aluminum powders / V. G. Shevchenko, M. A. Bulatov, V. I. Kononenko [et. al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1988. — Vol. 27, № 2. — P. 89–92.

Шевченко, В. Г. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия / В. Г. Шевченко, М. А. Булатов, В. И. Кононенко [и др.] // Порошковая металлургия, Киев. — 1988. — № 2. — С. 1–5.

11. Александров, А. А. Таблицы стандартных справочных данных ГСССД 187–99. Вода. Удельный объем и энтальпия при температурах 0...1000 °С и давлениях 0,001..1000 МПа / А. А. Александров, Б. А. Григорьев. — М. : Всерос. науч.-иссл. центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ Госстандарта РФ, 1999. — 39 с. ■

Получено 08.09.21

© А. В. Федотов, А. В. Беляков, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**С
И
М
Т
Е
С**

15th
International
Ceramics
Congress
June 20-24/2022

Celebrating
50 YEARS

9th
Forum
on
New Materials
June 25-29/2022

**15-й МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС
ПО КЕРАМИКЕ**
20–24 июня 2022 г.

**9-й ФОРУМ
ПО НОВЫМ МАТЕРИАЛАМ**
25–29 июня 2022 г.

г. Монтекатини-Терме, Италия

<http://2022.cimtec-congress.org/>

Montecatini Terme, Italy
June 20-29, 2022

PISA FIRENZE SIENA