

На правах рукописи

ШИЛИНА АЛЛА СЕРГЕЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОДОРОДА И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ АДСОРБЕНТОВ
В ГЕТЕРОГЕННЫХ ГИДРОРЕАКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность: 02.00.21 – Химия твердого тела

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва-2010

Работа выполнена в «Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ) Обнинском институте атомной энергетики – филиале НИЯУ МИФИ.

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор
Милинчук Виктор Константинович
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук, профессор
Хмелевская Вита Сергеевна
- доктор химических наук, профессор
Брук Марк Абрамович
- Ведущая организация:** Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится « » мая 2010 г. в ... часов на заседании диссертационного совета Д 217.024.01 при ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова».

105064 г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр.6, ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНЦ РФ ФГУП «Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

Автореферат диссертации разослан « » апреля 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

С.Г. Лакеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Все возрастающее потребление человечеством энергии породило две глобальные проблемы современности: топливную и экологическую. Сжигание углеродсодержащего топлива, являющегося до сих пор основным источником энергии, создает серьезные экологические проблемы, связанные с выбросами в атмосферу огромного количества углекислого газа и других вредных веществ, загрязняющих окружающую среду. В связи с этим в последнее время все более возрастает интерес к проблеме экологически безопасных высокоэффективных способов преобразования энергии. Наибольшим успехом в этом плане пользуются топливные элементы, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива в электрическую. Наиболее перспективными признаны водородно-кислородные топливные элементы, в которых используется реакция окисления водорода с образованием воды.

Большую часть водорода сейчас получают из углеродсодержащего сырья, что не позволяет избежать выбросов в атмосферу оксида углерода (IV). Получаемый водород содержит примеси оксида углерода (II), отравляющего платиновые катализаторы в топливных элементах, и поэтому нуждается в дополнительной очистке. Кроме того, применяемые технологии получения водорода плохо адаптируются на установках малой производительности для децентрализованного производства водорода, например, на автозаправочных станциях, автономных и резервных энергосистемах, в удаленных и труднодоступных местах.

В рамках поиска альтернативных способов получения водорода одно из перспективных направлений лежит в области фундаментальных физико-химических исследований процессов получения водорода химическим разложением воды с использованием реагентов, не содержащих углерод. В настоящей диссертационной работе проведено обобщение результатов исследований закономерностей физико-химических процессов, протекающих в гетерогенных гидрореакционных композициях двух составов, содержащих в качестве твердой фазы микродисперсный порошок алюминия, а в качестве безуглеродного компонента – жидкое натриевое кремниевое стекло (композиция-1) или кристаллогидрат метасиликата натрия (композиция-2). Такие композиции обладают способностью генерировать чистый водород, без примесей моно- и диоксида углерода, в управляемом энергосберегающем режиме.

В таких композициях процесс получения водорода сопровождается одновременным синтезом твердых алумосиликатных адсорбентов с высокой удельной поверхностью $\sim 700\text{--}1000\text{ м}^2/\text{г}$, обладающих уникально высокой сорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов и радиоактивных элементов. Поэтому вторая часть диссертационной работы посвящена изложению результатов исследований химических закономерностей

стей синтеза твердых тел, которыми являются новые алюмосиликатные адсорбенты, изучению их физико-химических и сорбционных свойств. Полученные адсорбенты обладают высокой термической стойкостью и способны удалять катионы металлов из водных растворов при высоких температурах, что делает перспективным их применение для очистки водных и газовых сред на АЭС и предприятиях топливно-энергетического комплекса.

Цель работы

Провести исследования закономерностей физико-химических процессов получения водорода и твердых алюмосиликатных адсорбентов, как объектов химии твердого тела, с использованием гетерогенных гидрореакционных композиций, содержащих порошок алюминия и кремнийсодержащие реагенты – жидкое натриевое стекло и кристаллогидрат метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – в зависимости от состава композиции, температуры и других факторов. Изучить структуру и физико-химические свойства алюмосиликатных адсорбентов, как объектов химии твердого тела, а также их сорбционную способность по отношению к катионам различных металлов и некоторым органическим соединениям.

Научная новизна работы

- Проведены исследования закономерностей протекания физико-химических процессов получения водорода и твердых аморфных алюмосиликатных адсорбентов как объектов химии твердого тела в двух типах гетерогенных гидрореакционных композиций следующих составов: микродисперсный порошок алюминия, жидкое натриевое кремниевое стекло и вода (композиция-1); микродисперсный порошок алюминия, кристаллогидрат метасиликата натрия в твердом состоянии и вода (композиция-2).
- Изменением состава и вязкости реакционной среды можно управлять диффузионным режимом получения водорода и твердого алюмосиликатного адсорбента в композиции-1.
- Способ получения аморфного алюмосиликатного адсорбента на основе композиции-1 защищен патентом на изобретение – положительное решение о выдаче патента на изобретение Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам от 10.11.2009.
- Подбором состава и дробным введением воды можно управлять режимом получения водорода и твердого алюмосиликатного адсорбента-2 в условиях псевдооживленного (кипящего) слоя композиции -2.
- На способы получения водорода и алюмосиликатного адсорбента с использованием композиции-2 поданы заявки на предполагаемое изобретение.
- Методами ИК – Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и др. установлено, что адсорбенты являются аморфными алюмосиликатами, которые обладают свобод-

ным пористым пространством, придающим адсорбентам высокую удельную поверхность (700 -1000 м²/г) и способность поглощать различные вещества из жидкостей и газов.

- Адсорбенты обладают уникально высокой статической сорбционной емкостью (50 – 2000 мг/г) по отношению к катионам тяжелых металлов (Fe³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺) и радионуклидов (Sr²⁺, Cs⁺), а также к некоторым органическим соединениям.

- Адсорбенты сохраняют сорбционные свойства вплоть до 700 °С, что свидетельствует о перспективности их применения для очистки горячих промышленных и сточных вод без предварительного охлаждения.

- При термической обработке при нормальном давлении на воздухе происходит модифицирование адсорбентов, сопровождающееся изменением химического состава и активацией, что приводит к увеличению сорбционной емкости адсорбентов.

Практическая значимость

Разработанные способы получения водорода являются перспективными для использования в качестве альтернативного экологически чистого источника энергии, в том числе для питания топливных элементов, а также для децентрализованного автономного производства водорода, например, на заправочных станциях, для снабжения водородным топливом отдаленных труднодоступных мест. Синтезированные новые типы твердых термостойких алюмосиликатных адсорбентов, защищенные патентом на изобретение, обладают уникально высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам тяжелых металлов и радионуклидов. Адсорбенты могут найти применение в решении экологических проблем, например, для очистки питьевой воды, технических и сточных вод, осушки и очистки газовых выбросов предприятий промышленности и энергетики, в том числе от радиоактивных примесей на АЭС. Адсорбенты перспективны для сорбционной очистки без предварительного охлаждения высокотемпературных водных сред предприятий атомной промышленности, топливно-энергетического комплекса и др. С учетом таких превосходных физико-химических свойств как нерастворимость в воде, кислотах и щелочах, высокая термическая и радиационная стойкость, высокая механическая прочность, высокая химическая чистота, небольшие размеры частиц и других эксплуатационных параметров пористые алюмосиликатные материалы (ПАМ) можно рассматривать в качестве возможных конкурентов пористым углеродным материалам (ПУМ). Размер пор, механическая прочность и форма ПАМ позволяют рассматривать их как перспективный материал для использования в качестве пористых мембран и носителей каталитических систем.

Основные положения, выносимые на защиту

1. В основе физико-химических процессов получения водорода и твердых наноструктурированных алюмосиликатных адсорбентов, протекающих в гетерогенных гидрореакционных композициях на основе микродисперсных порошков алюминия и солей кремниевой кислоты, лежат реакции гидролиза силикатов, активации алюминия в результате взаимодействия продуктов гидролиза с защитной оксидной пленкой, окисления алюминия водой с образованием водорода и одновременно протекающим синтезом твердых пористых аморфных алюмосиликатных адсорбентов. Формирование твердого алюмосиликата происходит через образование гелеобразного субстрата, в котором молекулярный водород создает свободное пористое пространство, представляющее собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы в виде нано- и микропор, придающим адсорбентам высокую удельную поверхность.

2. Процессы получения водорода и алюмосиликатных адсорбентов осуществляются в одну технологическую стадию, являются энергосберегающими и экологически безопасными (протекают без образования моно- и диоксидов углерода).

3. Кинетические и термодинамические закономерности получения водорода и алюмосиликатных адсорбентов, определяющие оптимальные условия проведения процесса в управляемом режиме.

4. Химический состав, микро- и наноразмерную структуру аморфных пористых алюмосиликатных адсорбентов с удельной поверхностью около 700–1000 м²/г, придающие им уникально высокую сорбционную статическую емкость по отношению к катионам тяжелых металлов и радионуклидов до значений 50–2000 мг/г.

5. Высокую термостойкость алюмосиликатных адсорбентов до 700 °С, позволяющую проводить очистку горячих водных сред без предварительного охлаждения.

6. Высокая пористость, уникально высокие сорбционные способности и комплекс исключительных физико-химических свойств позволяют выделить эти сорбенты в особый класс синтетических сорбентов – пористых алюмосиликатных материалов (ПАМ).

Апробация работы

Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на конференции «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-Х)» (Обнинск, 2009 г.), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2009 г.), V и VI региональных научных конференциях «Технологические системы и экологический риск» (Обнинск, 2008 г. и 2009 г.), 1 отраслевой конференции «Вен-

тиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли» (Санкт-Петербург, 2008 г.),

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 12 научных работ, получен 1 патент, в 2009 г. работе присуждена премия им. А.Л. Чижевского.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, пяти глав изложения результатов работы и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы и сформулированы основные задачи исследования.

Первая глава. В литературном обзоре рассмотрены концепции водородной и алюмоводородной энергетики, основные предпосылки их возникновения, обсуждены свойства водорода, делающие его перспективным топливом для использования в качестве альтернативного источника энергии. Рассмотрены физико-химические проблемы, а также проблемы химии твердого тела, связанные с очисткой питьевых и сточных вод при использовании природных и синтетических адсорбентов различной природы. Сформулированы основные задачи по изучению закономерностей химических процессов, протекающих в гетерогенных композициях, содержащих твердую металлическую фазу и водные растворы неорганических солей, и приводящих к образованию новой твердой фазы – аморфного алюмосиликатного адсорбента, а также по изучению свойств перспективных адсорбентов, как объектов исследования химии твердого тела.

Во второй главе дано описание экспериментальных методов исследования закономерностей синтеза водорода и алюмосиликатных адсорбентов в двух видах гетерогенных гидрореакционных композиций (композиция-1 на основе порошка алюминия, жидкого натриевого кремниевого стекла и воды; композиция-2 на основе порошка алюминия, кристаллогидрата метасиликата натрия и воды), а также методов исследования газообразных и твердых продуктов реакций.

В третьей главе изложены результаты исследования закономерностей образования водорода в композициях-1, приведены результаты исследований влияния состава композиции, температуры и степени гетерогенности твердой фазы на скорость накопления и выход водорода.

Четвертая глава посвящена исследованию образования алюмосиликатного адсорбента в композициях-1, приведены статические сорбционные емкости адсорбента-1 по отношению к ряду катионов металлов и результаты

исследований по изучению влияния предварительной термической обработки адсорбента-1 на его химический состав и сорбционные свойства.

В пятой главе изложены результаты исследований закономерностей образования водорода в композициях-2, приведены результаты исследований по влиянию состава композиции, температуры и степени гетерогенности твердой фазы на скорость накопления и выход водорода, представлены результаты исследований по управлению скоростью реакции путем дробного введения в реакционную смесь воды.

Шестая глава посвящена исследованиям образования алюмосиликатного адсорбента в композициях-2, приведены максимальные сорбционные емкости по отношению к ряду катионов металлов и некоторым органическим соединениям, а также результаты исследований по влиянию термической обработки адсорбента-2 на его химический состав и сорбционные свойства.

В седьмой главе проведен сравнительный анализ физико-химических процессов в двух видах гетерогенных гидрореакционных композиций, обсуждены физико-химические процессы получения водорода и алюмосиликатных адсорбентов в композициях на основе алюминия и кремнийсодержащих соединений на их соответствие основным принципам «зеленой» химии.

Глава 2. Методика эксперимента

Исследования физико-химических процессов, протекающих в гетерогенных гидрореакционных композициях-1 и 2, проводили на лабораторной установке, состоящей из стеклянного реакционного сосуда, помещенного в термостат и снабженного газоотводной трубкой, и мерного измерительного цилиндра, в котором методом Лаувазье (через водный затвор) собирают получаемый водород.

В гетерогенных композициях использовали порошок алюминия со средним размером частиц не более 25 мкм и площадью поверхности 1 г ~ 90 м². Размеры частиц порошка алюминия были измерены с помощью цифрового микроскопа Motik 3 и определены с использованием программы Motic Images Plus 2.0 ML. Жидкое натриевое стекло с силикатными модулями 2.56 и 3.2 было предоставлено Ступинским стекольным заводом (Московская область) (ГОСТ 13078-81). Измерения водородного показателя жидкого стекла и его водных растворов проводили с помощью рН-метра марки «Анион 104». Для приготовления всех необходимых реагентов, применяемых в методиках, использовались химические реактивы марок «х.ч.», «ч.д.а.» и «о.с.ч.». Растворы готовили на дистиллированной воде. Массы навесок реагентов измеряли с помощью электронных весов марки Scout.

Для исследования закономерностей получения газообразных и твердых продуктов химических реакций, протекающих в этих композициях, а также физико-химических свойств продуктов реакций использовали инструментальные методы анализа. Спектры в видимой и УФ области измеряли на

спектрофотометре марки СФ-56. Для измерения ИК- спектров в диапазоне 400-4000 см^{-1} использовали ИК-Фурье спектрометр марки «ИнфраЛЮМ ФТ-02» с компьютерной системой регистрации и обработки спектров. Измерения структуры пористого порошка проводили на сканирующем электронном микроскопе типа TESLA BS-340 в институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Анализ состава газовых продуктов проводили на газовом хроматографе ЛХМ в лаборатории фильтрации жидкостей и газов физико-энергетического института им. акад. А.И. Лейпунского. Рентгеноструктурный анализ твердых образцов сорбента проводился на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН – 2,0 на кафедре материаловедения ИАТЭ.

Гравиметрический метод анализа использовали для установления химической формулы алюмосиликата. Для определения тепловых эффектов изучаемых реакций применяли калориметрическую методику. Коэффициенты внутреннего трения жидкого стекла и его водных растворов измеряли капиллярным вискозиметром. Для определения удельной поверхности адсорбента находили максимальную избыточную адсорбцию $\Gamma_{\text{макс}}$ поверхностно-активного вещества на 1 см^2 поверхности адсорбент – раствор и максимальную адсорбцию $a_{\text{макс}}$ этого же вещества 1г адсорбента, определив экспериментально зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от концентрации сталогмометрическим методом. Сорбционную емкость сорбента определяли графически с помощью линейной анаморфозы изотермы адсорбции Ленгмюра. Равновесные концентрации сорбируемых компонентов определяли: спектрофотометрическим методом на спектрофотометре марки СФ-56, спектрофлуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02-2М» с криопроставкой, а также методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), прямой потенциометрии, потенциометрического титрования, объемного анализа и гравиметрическим методом.

Для десорбции сорбированных компонентов использовали дистиллированную воду, насыщенный раствор хлорида натрия, соляную и серную кислоты разных концентраций. Концентрацию десорбированных компонентов находили перечисленными выше методами. Методом прямой потенциометрии с использованием стеклянного электрода с Na^+ -функцией определяли ионообменную часть механизма десорбции.

Глава 3. Исследование образования водорода в композициях на основе алюминия и жидкого натриевого стекла

Применение в таких композициях коллоидных растворов силиката натрия полностью исключает возможность образования в качестве продуктов реакции оксидов углерода, что подтверждают результаты анализа газообразных продуктов реакции. В составе газообразных продуктов не обнаружены и такие постоянные газы как азот, кислород, метан. Получение чистого водорода исключает стадию его доочистки от оксида углерода (II) при использовании для питания топливных элементов.

Влияние состава композиции на скорость накопления и выход водорода

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие зависимость скорости образования и выхода водорода от состава композиции – концентрации порошка алюминия и жидкого стекла с силикатным модулем 2.56. Скорость образования и выход водорода возрастают с увеличением концентрации жидкого стекла. Максимальное значение выхода водорода ~ 1.2 л/г достигается при массовом соотношении порошка алюминия к жидкому стеклу $\sim 1:10$ (1.5 М водорода на 1 моль Al).

В композициях, содержащих разбавленные водные растворы жидкого стекла, скорость образования и выход водорода растут нелинейно с увеличением степени разбавления жидкого стекла водой. Выход водорода достигает предельной величины при степени разбавления ~ 70 – 80 %, при этом требуется в ~ 5 раз меньше жидкого стекла, чем в композициях, содержащих только жидкое стекло. Это свидетельствует об огромном влиянии добавляемой к жидкому стеклу воды на активацию алюминия в процессе образования водорода.

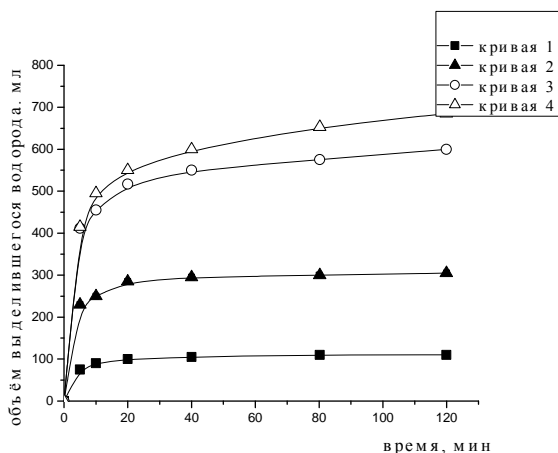


Рис. 1. Синтез водорода в зависимости от соотношения в композиции алюминия и жидкого стекла при 60 °С:
 кривая 1 – 1:1,
 кривая 2 – 1:3,
 кривая 3 – 1:5,
 кривая 4 – 1:7.

Зависимость процесса образования водорода от температуры и степени гетерогенности твердой фазы

На рис. 2 представлены кривые зависимости скорости образования и выхода водорода в интервале температур от комнатной (кривая 1) до 80 °С (кривая 5) для композиции, содержащей порошок алюминия, жидкое стекло и воду в соотношении 1 : 2 : 4. Образование водорода с очень низкой скоростью происходит уже при комнатной температуре. При нагревании до 40 °С скорость накопления возрастает, а при нагревании до 60 °С скорость накопления и выход водорода увеличиваются более чем в 10 раз (кривая 4). Установленная температурная зависимость свидетельствует об эндотермическом

характере процесса образования водорода в таких гетерогенных гидрореакционных композициях.

Зависимость скорости образования и выхода водорода от степени гетерогенности твердой фазы изучали на примере гетерогенных композиций, в состав которых входит порошок алюминия с размерами частиц около 0.1 мм и меньше 25 мкм.

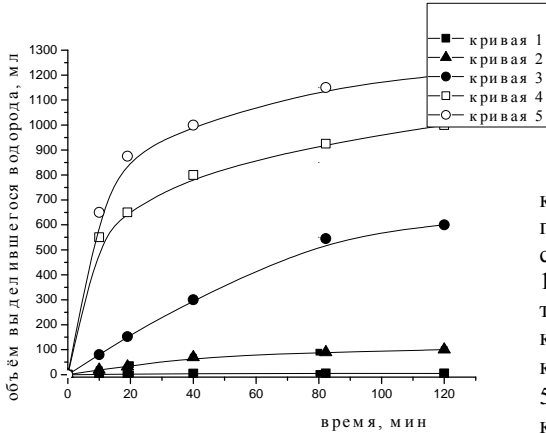


Рис. 2. Синтез водорода в композиции, содержащей порошок алюминия, жидкое стекло и воду в соотношении 1:2:4, в зависимости от температуры: кривая 1 – комнатная температура, кривая 2 – 40 °С, кривая 3 – 50 °С, кривая 4 – 60 °С, кривая 5 – 80 °С

Было обнаружено, что скорость образования и выход водорода в композиции, содержащей микродисперсный порошок алюминия, почти на порядок больше, чем в композиции, содержащей зернистый порошок алюминия.

На основании полученных экспериментальных результатов была определена композиция с оптимальным соотношением компонентов (в массовых единицах, порошок алюминия: жидкое стекло: вода – 1:2-2.5:3-7), обеспечивающая максимальный выход водорода, и условия проведения реакции, заключающиеся в термостатировании реакционной смеси при 60 °С и использовании порошка алюминия с размерами частиц не более 25 мкм.

Глава 4. Исследование образования и свойств алюмосиликатного адсорбента-1

В процессе получения водорода в гетерогенных композициях-1, наряду с водородом, синтезируется легкий пористый порошок, являющийся аморфным алюмосиликатом, что подтверждают исследования ИК-спектров и рентгенограмм образца адсорбента. Масса твердого синтезированного продукта при оптимальном соотношении компонентов после выдерживания его на воздухе при комнатной температуре в течение 2-4 суток равна сумме масс используемых алюминия и жидкого стекла.

Структура и химический состав алюмосиликатного адсорбента-1

Алюмосиликат представляет собой легкий порошок серого цвета (размер частиц 2–20 мкм), с насыпной плотностью $\rho = 0.30 \pm 0.05$ г/см³, не растворяющийся в воде, кислотах и щелочах, очень тугоплавкий. В ходе синтеза сорбента образуется большое количество газообразного молекулярного водорода, который создает в сорбенте поры различного размера и формы – нанопоры (≤ 2 нм), мезопоры (2–50 нм) и макропоры (>50 нм). Благодаря этому сорбент обладает свободным пористым пространством и представляет собой трехмерный лабиринт из пор различного размера и формы, обеспечивающих сорбенту высокую удельную поверхность (700 ± 50 м²/г).

Используя данные по массам веществ, вступающих в реакцию, данные по массам продуктов реакции и учитывая следующие соотношения:

$$m_{\text{исх. комп.}} = m_{\text{сорб}} + m_{\text{водор}} + \Delta m_{\text{потеря воды}} \quad (1)$$

$$m_{\text{исх. комп.}} = m(\text{Al}) + m(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + m(\text{H}_2\text{O}) \quad (2)$$

$$m_{\text{сорб}} = m(\text{Na}_2\text{O}) + m(\text{SiO}_2) + m(\text{Al}_2\text{O}_3) + m_1(\text{H}_2\text{O}) \quad (3)$$

$$x\text{Al}_T + y\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}_T + z\text{H}_2\text{O}_\text{ж} = [(\text{Na}_2\text{O})_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_x/2(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_n]_T + \text{H}_2\text{O}_T + 1,5x \text{H}_2 + \text{Q}, \quad (4)$$

где 1–3 – уравнения материального баланса, а 4 – суммарное уравнение химического процесса, протекающего в гетерогенной композиции), был определен примерный химический состав алюмосиликата, которому отвечает следующая формула $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_z(\text{H}_2\text{O})_n$, где $x = 1-2$, $y = 2-4$, $z = 1-2$, $n = 13-20$.

При прокаливании сорбента при температурах от 100 до 600 °С происходит последовательная потеря структурной воды. Адсорбент, прокаленный в течение двух часов при температуре 600 °С, полностью теряет воду, добавленную в реакционную смесь, и частично воду, входящую в состав жидкого стекла. Состав такого алюмосиликата отвечает химической формуле $(\text{Na}_2\text{O})_{1-2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2-4}(\text{SiO}_2)_{1-2}(\text{H}_2\text{O})_{2-3}$.

Сорбционные свойства адсорбента-1 по отношению к катионам ряда металлов

Было найдено, что 1 г сорбента полностью устраняет жесткость 100 мл водопроводной воды, а 5 г сорбента полностью удаляют кальций и в 3 раза снижают жесткость по магнию из 100 мл модельного раствора, суммарная жесткость которого соответствует жесткости воды мирового океана – (130.5 мэкв/л).

Для катионов Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} были получены изотермы адсорбции Ленгмюра. Адсорбцию этих катионов изучали на модельных растворах хлоридов и сульфатов соответствующих солей. Были получены следующие значения максимальной сорбционной емкости (мг/г): Fe^{3+} – 650 ± 50 , Ni^{2+} – 110 ± 20 , Pb^{2+} – 50 ± 10 , Co^{2+} – 60 ± 10 , Sr^{2+} – 300 ± 40 . На рис. 3

представлены изотерма адсорбции (а) и линейная анаморфоза изотермы адсорбции (б) для катиона Fe^{3+} , полученные с использованием адсорбента-1.

Для изучения термостойкости адсорбента его образцы были подвергнуты термической обработке в течение 2 час в муфельной печи при 100–700 °С и исследованы после этого на сорбционные свойства по отношению к катионам никеля и железа (III). Установлено, что прокаленный при температурах от 100 до 600 °С сорбент сохраняет свои сорбционные способности по отношению к этим катионам. Адсорбент, прокаленный при температуре 700 °С, полностью теряет свою сорбционную активность; по-видимому, при этой температуре происходит необратимое изменение химического строения и структуры адсорбента.

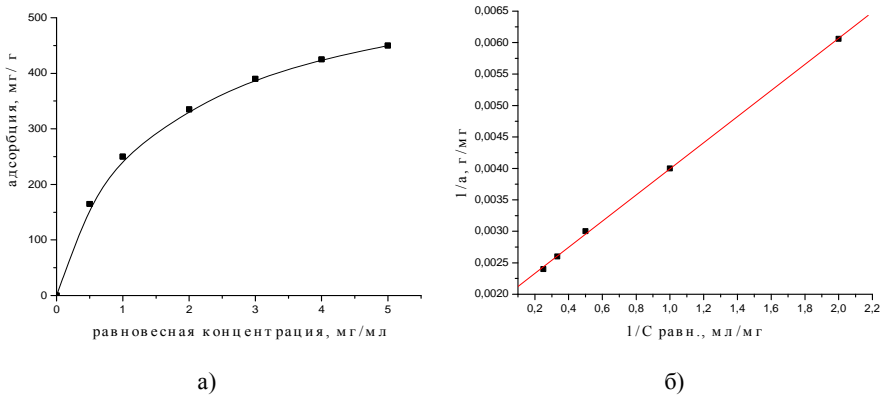


Рис. 3. Изотерма адсорбции (а) и линейная анаморфоза изотермы Ленгмюра (б) для катиона Fe^{3+} (адсорбент-1)

Исследования сорбции из кипящего при 100 °С водного растворов хлорида железа с концентрацией 3 мг/л и хлорида никеля с концентрацией 10 мг/л показали, что в этих условиях 1 г сорбента полностью поглощает железо и никель из 100 мл исходного раствора.

Глава 5. Исследование образования водорода в композициях на основе алюминия и кристаллогидрата метасиликата натрия

Влияние состава композиции на скорость образования и выход водорода

На рис. 4 приведена зависимость объема выделившегося водорода от времени для трех составов гетерогенной композиции, в которых варьируется только содержание алюминия (масса метасиликата натрия – 2 г, масса воды – 5 г). Максимальный выход водорода (1,2 л), соответствующий теоретическим расчетам, наблюдается для композиции, содержащей 1г алюминия. В композициях, содержащих 2 г и 3 г алюминия, выход водорода, хотя и возрастает, но не достигает расчетного теоретического значения.

Изучение зависимости выхода водорода от времени для композиций, в которых варьируется содержание метасиликата натрия от 1 до 7 г (масса алюминия и воды во всех композициях составляет 1 г и 5 г соответственно), показало, что при таком соотношении реагирующих компонентов масса взятого метасиликата натрия не оказывает существенного влияния на выход водорода.

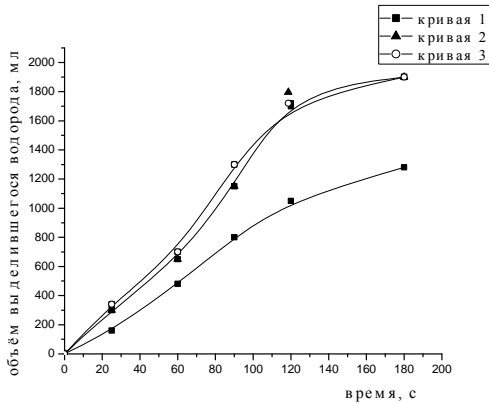


Рис. 4. Зависимость выхода водорода от времени при варьировании количества алюминия в смеси, содержащей метасиликат натрия – 2 г, вода – 5 г: кривая 1: алюминий – 1 г; кривая 2: алюминий – 2 г, кривая 3: алюминий – 3 г

На рис. 5 представлена зависимость выхода водорода от времени для композиций, в которых варьируется содержание воды при постоянных количествах алюминия (1 г) и метасиликата натрия (2 г). Начиная с 5 г воды, дальнейшее увеличение ее содержания при таком соотношении компонентов неэффективно.

Таким образом, композиция-2 с оптимальным соотношением массы компонентов следующая: алюминий – 1 г, метасиликат натрия – 2–2.5 г, вода – 5 г.

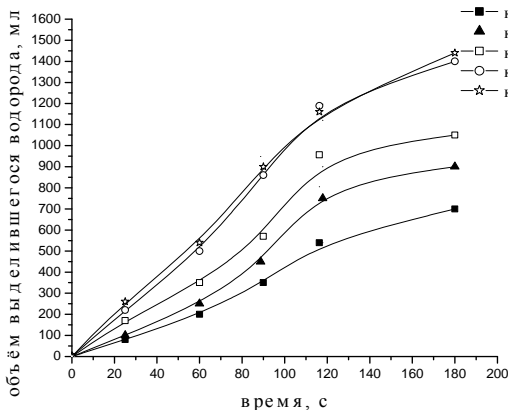


Рис. 5. Зависимость выхода водорода от времени в композициях, содержащих 1 г алюминия и 3 г метасиликата натрия, при варьировании количества воды:

кривая 1 – 1 г,
кривая 2 – 2 г,
кривая 3 – 3 г,
кривая 4 – 5 г,
кривая 5 – 7 г

Получение водорода при дробном добавлении воды

Если в состав композиции-2 сразу вводить указанные выше объемы воды, то получение всего количества водорода протекает за $\sim 2-3$ мин. Такой быстротечный режим получения водорода не всегда практически приемлем (например, при использовании данной композиции в составе автономного мобильного источника водорода для питания топливного элемента).

Зачастую возникает необходимость организовать такой управляемый режим генерации водорода, который должен обеспечить получение водорода в течение определенного потребителем промежутка времени. Установлено, что при подаче воды к смеси порошка алюминия и твердой соли периодически, дробно и небольшими порциями водород можно получать в нужном объеме в течение длительного промежутка времени. На рис. 6 приведены зависимости выхода водорода от времени при дробной подаче воды порциями по 0,5 мл для композиций различного состава. Видно, что в этих условиях процесс получения водорода длится $\sim 4-5$ час.

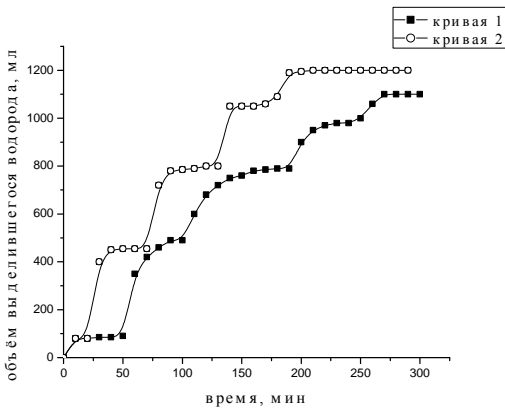


Рис. 6. Зависимость объема выделившегося водорода от времени при дозированной подаче воды по 0,5 мл: кривая – 1 – состав композиции: 1 г алюминия, 1 г метасиликата натрия, 5 г воды); кривая 2 – состав композиции: 1 г алюминия, 2 г метасиликата натрия, 5 г воды

Глава 6. Исследование образования и свойств алюмосиликатного адсорбента -2

В гидрореакционных композициях на основе кристаллогидрата метасиликата натрия, как и в композиции-1 на основе жидкого стекла, наряду с водородом, образуется твердый аморфный алюмосиликат (адсорбент-2). Адсорбент-2 представляет собой легкий порошок белого цвета с размерами частиц $2-20$ мкм, насыпной плотностью 0.3 ± 0.05 г/см³, с удельной поверхностью ~ 1000 м²/г, не растворяется в кислотах и щелочах, обладает высокой термостойкостью.

На рис. 7 представлена СЭМ-микрофотография образца алюмосиликата-2. Видно, что он содержит огромное количество капилляров и пор микронного

размера и, не исключено, нанопор. В формировании такой высокоразвитой поверхности предполагается участие молекулярного водорода, образующегося в процессе синтеза адсорбента.

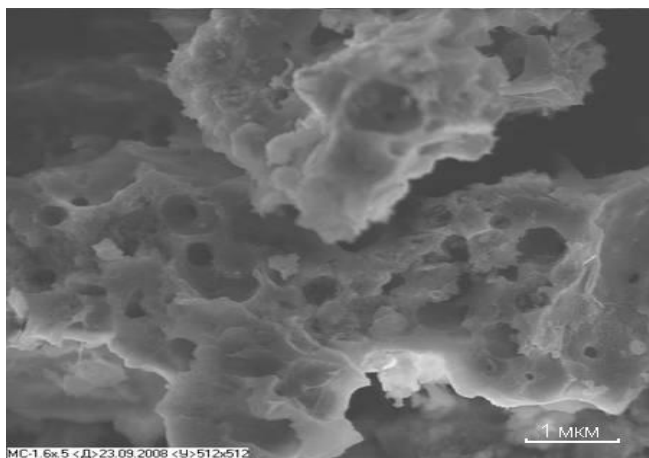


Рис. 7. СЭМ-микрофотография адсорбента-2; состав композиции: алюминий – 1 г, метасиликат натрия – 2 г, вода – 5 г

Подобранное экспериментальным путем оптимальное соотношение компонентов реакционной смеси обеспечивает максимальный выход водорода и максимальный выход твердого алюмосиликата. При таком соотношении реагирующих компонентов масса синтезированного сорбента равна сумме масс порошка алюминия и кристаллогидрата метасиликата натрия. Другие соотношения компонентов не дают полного протекания процесса, и, наряду с адсорбентом-2, продукты реакции включают в себя частично не израсходованные исходные компоненты, что приводит к неоднородности полученного материала.

Для адсорбента-2 гравиметрическим методом определена химическая формула: $(\text{Na}_2\text{O})_1(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,6}(\text{SiO}_2)_1(\text{H}_2\text{O})_{11}$. Молекулярная масса адсорбента – 585 г. Из полученной брутто-формулы видно, что вода, входящая в состав сорбента, составляет 33,8% его массы. Из результатов гравиметрических исследований влияния термической обработки на состав адсорбента следует, что при термической обработке адсорбент-2 постепенно теряет свою структурную воду и полностью лишается ее после обработки при 600 °С в течение 2 час, и составу адсорбента-2 соответствует химическая формула $(\text{Na}_2\text{O})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{2,6}(\text{SiO}_2)$. В дальнейшем при длительном выдерживании на воздухе при комнатной температуре адсорбент не возвращается к исходной формуле с 11 молекулами воды, а поглощает лишь 2–3 молекулы воды на один моль адсорбента.

Сорбционные свойства алюмосиликатного адсорбента-2

Сорбционные свойства адсорбента-2 изучались в статических условиях по отношению к катионам Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Cs^+ , а также по отношению к водным растворам фенола и бенз(а)пирена. Были установлены следующие максимальные статические сорбционные емкости по этим компонентам (мг/г): Fe^{3+} – 582 ± 30 , Ni^{2+} – 120 ± 20 , Pb^{2+} – 240 ± 20 , Cu^{2+} – 160 ± 20 , Sr^{2+} – 226 ± 11 , Cs^+ – 2350 ± 117 , фенол – 13 ± 1 . Среди канцерогенных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) наиболее распространенным в окружающей среде является бенз(а)пирен (индикатор ПАУ). Было установлено, что 1 г адсорбента-2 способен сорбировать 16000 нг канцерогена из водного раствора.

Сорбция катионов Sr^{2+} и Cs^+ представляет особый интерес, так как многие промышленные воды атомных предприятий загрязнены радиоактивными изотопами этих металлов. На примере стронция изучали сорбцию из двух серий модельных растворов, максимально приближенных по составу к сливным водам прачечных предприятий атомной промышленности. Первая серия модельных растворов – слабосоленые растворы – содержит хлорид стронция $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различных концентрациях соли стронция (1500-12000 мг/л по Sr^{2+}), NaNO_3 – 1 г/л, трилон Б – 1 г/л, шавелевую кислоту – 1 г/л, ПАВ – 1 г/л. Вторая серия модельных растворов хлорида стронция – среднесоленые растворы – содержит NaNO_3 – 13 г/л, трилон Б – 1 г/л, шавелевая кислота – 1 г/л, ПАВ – 0,1 г/л. Максимальная сорбция катионов Sr^{2+} из слабосоленых растворов составила 132 ± 7 мг/г, а из среднесоленых – 103 ± 6 мг/г.

Установлено, что с повышением температуры предварительной термической обработки адсорбента происходит увеличение его сорбционной емкости по отношению к катионам никеля в $\sim 2,1$ раза – от 100 мг/г (25°C) до 210 мг/г (600°C) (рис. 8) и к катионам свинца в $\sim 2,7$ раза – от 240 мг/г (25°C) до 660 мг/г (600°C).

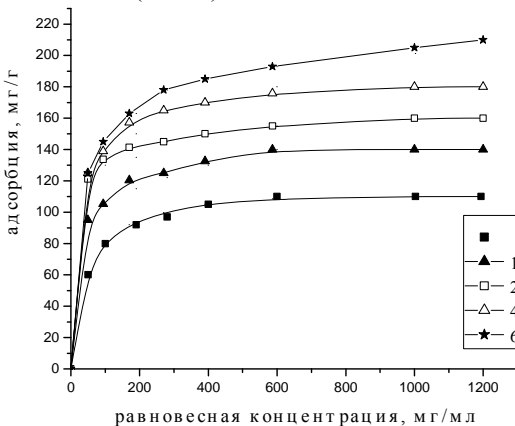


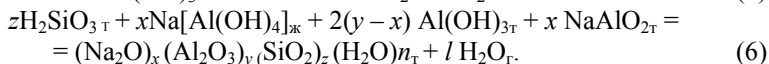
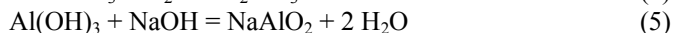
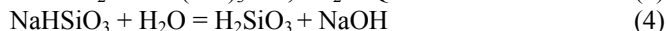
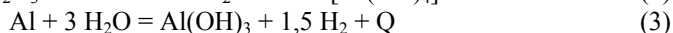
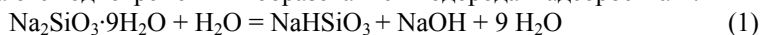
Рис. 8. Изотермы адсорбции катионов никеля (Ni) для адсорбента-2 после предварительной температурной обработки

Эксперименты по проведению сорбции катионов никеля и свинца из кипящих водных растворов показали, что статические сорбционные емкости составляют для никеля ~100 мг/г и свинца ~240 мг/г, т.е. в этих условиях сорбционные емкости адсорбента-2 по этим катионам остаются без изменения.

Глава 7. Физико-химические процессы получения водорода и алюмосиликатных адсорбентов как процессы, соответствующие принципам «зеленой» химии

Схема химических реакций с участием алюминия, кристаллогидрата метасиликата натрия и воды

В основе синтеза алюмосиликатных адсорбентов с одновременной генерацией водорода из обеих рассмотренных гетерогенных гидрореакционных систем лежат сходные физико-химические процессы, протекающие в мягких гидротермальных условиях. Центральным звеном химических процессов, протекающих в этих двух системах, являются гидролиз метасиликата натрия и реакция окисления порошка алюминия водой с образованием водорода. Ниже приведены реакции, которые, наиболее вероятно, протекают в композиции-2 и сопровождаются одновременным образованием водорода и адсорбента-2:



Процесс разложения воды алюминием инициирует реакция гидролиза метасиликата натрия (реакции 1 и 4), вследствие чего жидкое стекло и растворы метасиликата натрия имеют ярко выраженную щелочную реакцию (pH = 12–14). В этих условиях на порошке алюминия растворяется защитная оксидная пленка (реакция 2), и алюминий начинает непосредственно реагировать с водой (реакция 3). Неамальгамированный алюминий всегда покрыт очень прочной тончайшей оксидной пленкой, которая может быть устранена действием на алюминий водных растворов щелочей, как правило, при высоких температурах, так как реакция взаимодействия оксида алюминия со щелочами является эндотермической. В силу того, что рассматриваемая реакция является гетерогенной, ее скорость зависит от площади поверхности твердого реагента. В данной работе используется микродисперсный порошок алюминия со средним размером частиц не более 25 мкм. Пленка окиси алюминия, образованная на частицах столь малых размеров, может не иметь устойчивой кристаллической структуры, свойственной объемной фазе, и, как следствие, будет проявлять большую химическую активность. При полном

окислении алюминия на 1 г алюминия получаем 0,1 г водорода (1,2 л), что соответствует уравнению 3. Уравнения 5 и 6 описывают реакции, происходящие между продуктами реакций 1–4. В условиях повышенных температур происходит дегидратация образующихся продуктов с одновременным синтезом алюмосиликатного адсорбента (реакция 6).

Сравнение физико-химических процессов в композициях 1 и 2

Композиция-1 на основе натриевого кремниевого жидкого стекла для осуществления процесса синтеза водорода и адсорбента нуждается в подводе теплоты и дальнейшем термостатировании в диапазоне температур 60–80 °С. Необходимость подвода к композиции-1 энергии обусловлена тем, что натриевое кремниевое стекло представляет собой коллоидный раствор с высокой вязкостью, в десятки раз превосходящей вязкость воды. За высокую вязкость жидкого стекла ответственно образование ассоциатов кремнекислородных анионов, что накладывает значительные диффузионные ограничения на течение всего процесса. С другой стороны, вязкость коллоидных систем с повышением температуры значительно снижается. Поэтому путем варьирования температуры можно изменять скорость реакции и управлять процессами получения водорода и адсорбента. При температуре 60 °С синтез водорода и адсорбента с участием 1 г алюминия протекает в течение более 120 мин, хотя основное количество водорода выделяется в первые 30 мин. Таким образом, физико-химические процессы в композиции-1 протекают в эндотермическом режиме, обусловленном вязкостью жидкого стекла, которая влияет на диффузию реагентов.

Получение водорода и адсорбента-2 в композиции на основе кристаллогидрата метасиликата натрия не требует подвода энергии. Реакция после смешивания порошка алюминия и кристаллической соли метасиликата натрия начинается только при добавлении небольших количеств воды, которые инициируют реакцию гидролиза соли и следующие за этим химические превращения композиции, приводящие к образованию водорода и адсорбента. Этот физико-химический процесс характеризуется высокой скоростью, большим тепловым эффектом и выделением такого большого количества газообразного водорода, которые переводят процесс синтеза в условия режима псевдооживленного (кипящего) слоя, который характеризуется непрерывным интенсивным перемешиванием реагирующих ингредиентов с активным участием молекулярного водорода. Итак, физико-химические процессы с участием кристаллогидратов метасиликата натрия, в отличие от композиции-1, протекают в экзотермическом режиме с большим тепловым эффектом (энтальпия суммарного процесса составляет $\Delta H_{298^\circ} = -239 \pm 5$ кДж/моль) в условиях кипящего слоя. Для того чтобы контролировать скорость реакции и эффективно управлять процессами получения водорода, а также структурой и пористостью адсорбента предложен способ дробной подачи воды в химический реактор.

Кроме водорода, в композициях-1 и композициях-2 синтезируется аморфный алюмосиликатный адсорбент, обладающий уникальными сорбционными свойствами по отношению к ряду катионов металлов. Алюмосиликатный адсорбент-1, синтезированный на основе жидкого стекла, имеет удельную площадь поверхности $\sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$, а адсорбент-2, синтезированный на основе кристаллогидрата метасиликата натрия, имеет еще большую удельную поверхность, которая достигает $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Так как алюмосиликатные адсорбенты обладают свободным пористым пространством, представляющим собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы – в виде нано- и микропор, придающим адсорбентам высокую удельную поверхность, то наблюдаемое различие в величинах удельных поверхностей адсорбента-1 и адсорбента-2, по-видимому, и определяется количеством и структурой этих пор.

Следует отметить близость химического строения адсорбента-1 и адсорбента-2. Отличие наблюдается лишь в количестве молекул воды, которой в адсорбенте -1 содержится в $\sim 1.5\text{--}2$ раза больше, чем в адсорбенте-2. По-видимому, это обусловлено тем, что жидкое стекло содержит достаточно много связанной воды, входящей в его структуру. Близость строения алюмосиликатных адсорбентов подтверждается идентичностью ИК-спектров адсорбента-1 и адсорбента-2, на которых отчетливо видны интенсивные полосы в области $950\text{--}1050 \text{ см}^{-1}$ (связь Si-O), $1400\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$ (Na-O), $3400\text{--}300 \text{ см}^{-1}$ (O-H) (рис. 9). Эти полосы регистрируются и в ИК- спектрах природных силикатов. После термической обработки при температурах $700\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ исчезает полоса в области $3400\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$, что, вероятно, обусловлено полным удалением молекул воды из структуры адсорбента.

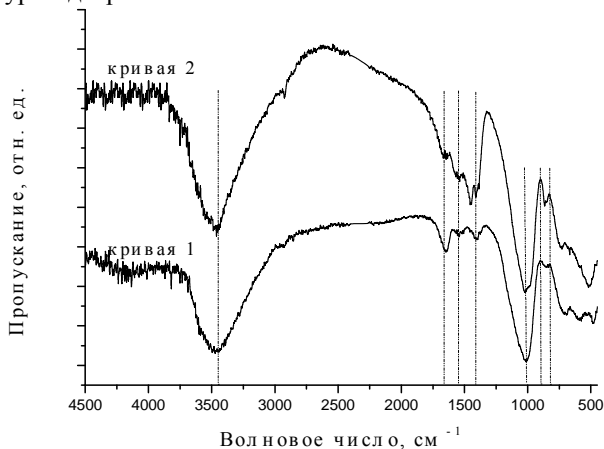


Рис. 9. ИК-спектры алюмосиликатных адсорбентов: кривая 1 – адсорбент-1, кривая 2 – адсорбент-2. Спектры измерены при комнатной температуре в матрице КВг

Оба адсорбента обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ряду катионов тяжелых металлов и катионам цезия и стронция, причем у алюмосиликата-2 эта способность выражена более ярко. Было установлено, что сорбция осуществляется благодаря ионному обмену катионов натрия в сорбенте на катионы металла из раствора (в результате протекания сорбции в растворе увеличивается концентрация катионов натрия, между концентрацией Na^+ в растворе и величиной адсорбции катионов наблюдается корреляция); при этом образуются прочные химические связи между адсорбентом и сорбируемым катионом, имеющие, вероятно, донорно-акцепторную природу. В качестве акцептора, скорее всего, выступают свободные *d*-орбитали металлов, катионы которых сорбируются. Донорами могут быть фрагменты адсорбентов с атомами кислорода, имеющими неподеленную пару электронов. Поэтому частичная десорбция катионов с этих адсорбентов происходит только при использовании концентрированных растворов минеральных кислот – соляной, серной.

Выводы

1. В основе физико-химических процессов получения водорода и твердых наноструктурированных алюмосиликатных адсорбентов, протекающих в гетерогенных гидрореакционных композициях на основе микродисперсных порошков алюминия и солей кремниевой кислоты, лежат реакции гидролиза силикатов, активации алюминия в результате взаимодействия продуктов гидролиза с защитной оксидной пленкой, окисления алюминия водой с образованием водорода и одновременно протекающим синтезом твердых пористых аморфных алюмосиликатных адсорбентов. Формирование твердого алюмосиликата происходит через образование гелеобразного субстрата, в котором молекулярный водород создает свободное пористое пространство, представляющее собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы в виде нано- и микропор, придающим адсорбентам высокую удельную поверхность.

2. Установлено, что процессы в гетерогенных композициях на основе жидкого стекла протекают в эндотермическом режиме, что обусловлено высокой вязкостью реакционной композиции, а процессы в композициях на основе кристаллогидрата метасиликата натрия – в условиях мягкого гидротермального синтеза в экзотермическом режиме с энтальпией $\Delta H_{298^\circ} \approx -240$ кДж/моль. Процессы получения водорода и алюмосиликатного адсорбента в исследованных гетерогенных композициях отвечают принципам «зеленой» химии.

3. Скоростью процесса получения и выходом водорода и твердых адсорбентов можно эффективно управлять составом композиций, температурой, вязкостью реакционной среды и дробным введением воды в химический реактор.

4. Оптимальный состав гетерогенных композиций позволяет получать из 1 кг алюминия и 2 кг кремнийсодержащих соединений ~0,1 кг чистого водорода (без оксидов углерода) и 3 кг адсорбента с насыпной плотностью $\rho = 0,3$ г/см³.

5. Алюмосиликатные адсорбенты обладают высокой удельной поверхностью: у адсорбента-1, получаемого из жидкого стекла, удельная поверхность $S_{уд} = 700 \pm 50 \text{ м}^2/\text{г}$, у адсорбента-2, получаемого из кристаллогидрата метасиликата натрия, $S_{уд} = 1000 \pm 70 \text{ м}^2/\text{г}$.

6. Алюмосиликатные адсорбенты проявляют уникально высокую сорбционную способность по отношению к катионам тяжелых металлов и радиоактивных элементов: статическая сорбционная емкость (мг/г) составляет по Fe^{3+} - 582 ± 30 , Ni^{2+} - 120 ± 20 , Pb^{2+} - 240 ± 20 , Cu^{2+} - 160 ± 20 , Sr^{2+} - 226 ± 11 , Cs^+ - 2350 ± 117 . Предложен механизм сорбции катионов, в основе которого лежит процесс замещения катионов натрия в структуре адсорбента на катион сорбируемого металла с образованием донорно-акцепторной связи.

7. Установлено, что сорбционная емкость адсорбента увеличивается в 2–3 раза после термической обработке, что обусловлено изменением химического состава и активацией адсорбентов.

8. Алюмосиликатные адсорбенты обладают высокой химической, радиационной и термической стойкостью, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных адсорбентов для очистки водных сред, в том числе промышленных и сточных вод без предварительного охлаждения.

9. Такие физико-химических свойств как нерастворимость в воде, кислотах и щелочах, высокая термическая и радиационная стойкость, высокая механическая прочность, высокая химическая чистота, небольшие размеры частиц и других эксплуатационных параметров пористые алюмосиликатные материалы (ПАМ) можно рассматривать в качестве возможных конкурентов пористым углеродным материалам (ПУМ). Размер пор, механическая прочность и форма ПАМ позволяют рассматривать их как перспективный материал для использования в качестве пористых мембран и носителей каталитических систем.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

1. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционные свойства нового типа алюмосиликатного сорбента. // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2008. № 3. 24–30 с.

2. Шилина А.С., Милинчук В.К. Исследование сорбционных свойств термостойкого алюмосиликатного сорбента // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2009. № 3. 58–65 с.

3. Шилина А.С., Милинчук В.К. Физико-химические процессы получения водорода и адсорбента, соответствующие принципам «зеленой химии». // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2009. № 10. 10–14 с.

4. Милинчук В.К., Шилина А.С. Способ получения аморфного алюмосиликатного адсорбента. Положительное решение о выдаче патента на изобретение Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам от 10.11.2009.

5. Шилина А.С., Милинчук В.К., Мартынов П.Н., Подзорова Е.А., Чабань А.Ю. Очистка водных сред с помощью трепела – природного сорбента Зикеевского месторождения Калужской области. // Журн. «Вода: химия и экология». 2009. № 11. 25-29 с.

6. Шилина А.С., Милинчук В.К. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента. // Журнал «Сорбционные и хроматографические процессы». 2010. Т.10. Вып. 2. 237–245 с.

7. Шилина А.С., Милинчук В.К., Силян Н.А. Очистка природных и сточных вод новым типом алюмосиликатного адсорбента // Тезисы докладов V региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологические системы и экологический риск», Обнинск, 25–26 апреля 2008, 166–168 с.

8. Шилина А.С., Кочеткова Е.С., Милинчук В.К. Очистка водных сред высокотемпературным алюмосиликатным сорбентом. // Тезисы докладов VI региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Технологические системы и экологический риск», Обнинск, 25–26 апреля 2009, 66–67 с.

9. Шилина А.С., Милинчук В.К. Исследование гидрореакционных гетерогенных композиций как перспективных экологически безопасных источников энергии, соответствующих принципам «зеленой» химии. // Тезисы докладов Международного семинара «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий (МНТ-Х)». Обнинск, 13–19 июня 2009, 91–93 с.

10. Милинчук В.К., Шилина А.С. Физико-химические процессы получения водорода и адсорбента, соответствующие принципам «зеленой» химии. // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». Москва, 9–13 ноября 2009, 113–114 с.

11. Шилина А.И., Шилина А.С. ПАУ в отходящих газах. // Тезисы докладов первой отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли». Санкт-Петербург, 21–23 октября 2008, 20-21 с.

12. Шилина А.С., Шилина А.И. Динамика содержания ПАУ в воздухе г. Красноярска. // Тезисы докладов первой отраслевой конференции «Вентиляция, газоочистка и аэрозольный контроль на предприятиях атомной отрасли». Санкт-Петербург, 21–23 октября 2008, 24–25 с.

13. Шилина А.С., Милинчук В.К. Новый тип микро- и наноструктурированного алюмосиликатного сорбента // Аннотации докладов научной сессии НИЯУ МИФИ. Москва. 2010 г. т.2. С.130.

Компьютерная верстка А.С. Шилина

ЛР № 020713 от 27.04.1998

Подписано к печати

Формат бумаги 60×84/16

Печать ризограф.

Бумага МВ

Печ. л. 1,5

Заказ №

Тираж 105 экз.

Цена договорная

Отдел множительной техники ИАТЭ
249035, г. Обнинск, Студгородок, 1