

УДК 66.022.5:544.463

С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И В ПРОИЗВОДСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ*

(Московский государственный открытый университет (филиал в г. Воскресенск),
Ивановский государственный химико-технологический университет)

С учетом изменений структуры мирового производства и потребления удобрений и чистых фосфорных солей, а также катализаторов и сорбентов, используемых на различных стадиях указанных производств, показаны перспективы применения нанотехнологий, а также наноконпозиций в указанной отрасли химической промышленности с целью повышения эколого-экономической эффективности и безопасности. Анализ нанометодов производства приведен в виде обзора опубликованных источников и разработок, произведенных с участием авторов настоящего сообщения.



Кочетков Сергей Павлович –

д.т.н., профессор Московского государственного открытого университета, филиал в городе Воскресенске. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, очистка технологических газов и минеральных кислот.
Тел.: +7(49644)20746
e-mail: kafedra_filosofi@inbox.ru



Смирнов Николай Николаевич –

д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, очистка технологических газов и минеральных кислот.
Тел.: +7(4932)327410
e-mail: smirnov@isuct.ru



Ильин Александр Павлович –

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов.
Тел.: +7(4932)327410
e-mail: ilyinap@isuct.ru

Ключевые слова: механохимический синтез, фосфатное сырье, экстракционная фосфорная кислота, активный уголь, оксидные катализаторы, диспергационно-конденсационный метод получения нанодисперсных систем

ПРАКТИЧЕСКАЯ АКТУАЛЬНОСТЬ

Потребление фосфатного сырья в мире превысило в 2009 г. 51 млн.т. P_2O_5 . При этом 87 % идет на получение удобрений, 6 % - на кормовые фосфаты и 7 % - на технические и пищевые соли, а также медицинские препараты [1].

Основное количество удобрений производится из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая потребляет до 90 % добываемых

фосфатов. ЭФК содержит около 7-10 % примесей и используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных удобрений (фосфорных и комплексных), которые пользуются спросом на мировом рынке. При этом для получения этих концентрированных удобрений в водорастворимой форме предприятия химической индустрии России используют практически единственный источник сырья – апатитовый концентрат

* Обзорная статья

Кольского месторождения, запасы которого иссякают. В мировой практике для этих целей используют также богатые фосфором концентраты Афганских и Флоридских (США) месторождений.

Производство таких удобрений выгодно для производителя, учитывая их высокие рыночные цены (в настоящее время) и низкие транспортные издержки на единицу действующих веществ, однако в экологическом отношении – это пример крайне нерационального использования фосфора, так как большая часть удобрений вымывается из почвы стоками в мировой океан и там теряется безвозвратно. К тому же повышенное содержание фосфора вызывает бурное увеличение биомассы водных растений, «цветение» водоемов и их эвтрофикацию. Кроме того, технологические потери при производстве ЭФК загрязняют атмосферу, гидросферу и почву, ухудшая состояние окружающей среды.

Рано или поздно положение может стать катастрофическим, так как фосфор – это наиболее уязвимое звено в жизненной цепи, обеспечивающей существование человека.

Условия выхода из экологического кризиса общеизвестны: рациональное и комплексное использование фосфорного сырья, использование нанотехнологий переработки и получение экологически безопасных продуктов, таких как очищенные фосфорные кислоты (ОФК) и чистые фосфорные соли на их основе (кормовые, пищевые, медицинские), выпуск которых ежегодно возрастает в мире на 3-4%. Потребность в пищевых солях составляет 500 кг на человека в год.

Применение нанотехнологий в производстве катализаторов и сорбентов дает импульс для развития практически всей промышленности, так как более 80 % всех процессов в химической, нефтехимической и других отраслях являются каталитическими. Энергоэффективный механохимический синтез (МХС) каталитических наноконпозиций, вероятно, будет одним из самых многообещающих потому, что позволяет получать качественные контакты различного состава по экологически безопасной технологии.

В производстве сложных азото-фосфорных удобрений подобные наноматериалы могут быть использованы на различных стадиях сложной технологии получения азотного компонента и, в частности, при получении водорода путем конверсии природного газа и далее монооксида углерода. Полученный при этом водород идет на стадию синтеза аммиака, которая также каталитическая, а может быть использован как основа для экологически перспективной, альтернативной водородной энергетики. Отдельные сорбционно-ак-

тивные наноконпозиции рекомендовано использовать при получении концентрированной и очищенной фосфорных кислот в условиях высокодисперсных газожидкостных сред, а также для очистки отходящих газов указанных производств в основном от фтористых соединений.

Практическая актуальность перечисленных проблем (прежде всего экологического характера) обоснована в публикациях [2].

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УДОБРЕНИЙ

Использование для получения удобрений огромного количества апатитового сырья, перерабатываемого кислотными методами в водорастворимые формы, способствует усугублению нарастающих экологических проблем в данной отрасли химического производства: большим потерям и выбыванию из биохимического круговорота азота и фосфора, увеличению удельной природоемкости по сырью, энергетике и загрязнениям, истощению фосфатного сырья и увеличению загрязнений, что отнюдь не способствует выходу из экологического кризиса. Указанные проблемы могут успешно решаться с использованием нанотехнологий в переработке фосфатов, разработанных и апробированных в опытно-промышленных условиях совместно рядом организаций: ИГХТУ, ОАО «Воскресенский НИУиФ», ГУП ГИГХС, ГОУ ВПО МГОУ (Воскресенский филиал).

В данных проектах предусмотрено переориентирование фосфорной промышленности на использование дефицитного Кольского апатитового сырья для переработки в экологически безопасную и экономически выгодную продукцию (ОФК, пищевые и технические фосфаты). Производство же удобрений рекомендовано осуществлять с использованием низкосортного фосфатного сырья (Егорьевского, Чилисайского, Вятско-Камского и других месторождений), которые нецелесообразно перерабатывать кислотными методами в водорастворимые формы [3-5].

В течение трех последних десятилетий прошлого века была разработана и апробирована в опытно-промышленных условиях технология МХС фосфоритов в удобрения пролонгированного действия [5-8]. На примере егорьевского фосфорита было показано, что за счет превращения механической энергии в химическую в результате разрыва молекулярных связей значительно улучшались физико-химические свойства продуктов и, прежде всего, растворимость. Это позволяло получать удобрения и тукосмеси с 95%-ной усвояемостью (в водной, лимонной и цитратной формах). Разработанная технология отличается высокой экологичностью из-за полного отсутствия от-

ходов. Отдельные примеси в сырье (например, железо, кремний и др.) в процессе механоактивации оказывают положительное каталитическое действие на агрохимические свойства, например, растворимость, так как последняя коррелирует с работой выхода электрона оксидов этих примесных соединений [9-11].

В указанных работах мерой МХ эффекта считалось изменение лимоннокислой растворимости фосфатов ($\Delta\alpha$). При этом авторами использовалась «мокрая» механохимическая активация (МХА), при которой роль воды жидкой фазы сводится к инициированию протекания МХ реакций и изменению фазового состава фосфатов кальция с ее участием, а также к упрочению связи растворителя жидкой фазы с активированной твердой фазой за счет вовлечения кислорода в координационную связь с катионом Ca^{2+} , а протона – в водородную с анионом PO_4^{3-} .

В качестве энергетической меры реакционной способности фосфатов после МХА использовали величину изменения избыточной энтальпии ($\Delta H_{\text{изб.}}$). Так как на всех этапах степень превращения в лимоннорастворимую форму носит экспоненциальный характер, а изменение избыточной энтальпии лишь на последнем этапе имеет отклонение от экспоненты, следует считать, что последняя отражает полную энергию активации, нереализованной частью которой в данном процессе и является $\Delta H_{\text{изб.}}$. С учетом вышеуказанного, полная энергия активации складывается из $\Delta H_{\text{изб.}}$ и энергии, пошедшей на протекание механохимической реакции: $E_{\text{м.а.}} = \Delta H_{\text{изб.}} + E_{\text{м.х.р.}}$. В свою очередь, $\Delta H_{\text{изб.}}$ складывается из энергии, аккумулированной на поверхности и во внутренних дефектах: $\Delta H_{\text{изб.}} = E_s + E_{\text{вн.деф.}}$. С учетом вышесказанного и согласно литературным данным, полную энергию активации предложено рассчитывать с помощью уравнения: $k_1/k_2 = \exp(E_{\text{м.а.}}/RT)$, где k_1/k_2 – отношение скоростей растворения в лимонной кислоте активированного и неактивированного образцов с одинаковой поверхностью; R – газовая постоянная; T – средняя температура растворения.

При переработке фосфоритов непосредственно в удобрения ввиду малого содержания фосфора при «мокрой» МХА значительный практический интерес представляет использование в качестве жидкой фазы азот- или калийсодержащих растворов, позволяющих увеличить сумму питательных элементов и повысить агрохимическую ценность. Используемые растворы NH_4NO_3 , NH_4OH , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl , K_2SO_4 помимо изменения рН системы положительно действуют на глубину протекания механохимического процесса. Судя по изменениям величин α и $\Delta H_{\text{изб.}}$, наиболее эффек-

тивен из вышеперечисленных нитрат аммония, используемый в виде 54 %-го раствора. Химическим анализом и методом ДТА установлено химическое взаимодействие нитрата аммония с активированным фосфатом с образованием довольно прочных поверхностных наноконпозиций со свободными связями катионов кальция, образующимися на дефектных участках поверхности при активации. Связывание кальция приводит к увеличению растворимости в лимонной кислоте полученного соединения [11-12].

НАНОТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ И ОЧИЩЕННЫХ ФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Объем мирового спроса на фосфорную кислоту технических и пищевых марок (ОФК) оценивается в настоящее время на уровне 3,5 млн. т P_2O_5 и ежегодно растет [1]. Нанотехнологии получения ОФК из кольского апатита разработаны совместно в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и ГОУ ВПО ИГХТУ, апробированы в опытно-промышленных условиях и отличаются высокой экологичностью, меньшей природоемкостью по сырью, энергоресурсам и загрязнению, а также более высокой ресурсоотдачей по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами.

Технологии осуществляются с использованием интенсивного тепломассообменного аппарата – концентратора-дефторатора тарельчатого типа, работающего в пенном режиме, а также угольного адсорбента, активированного в условиях механохимического синтеза [3-13].

Процесс заключается в комбинированной тонкой очистке ЭФК от фтора, сульфатов, железа и других примесей и подробно описан в источниках [1, 14, 15].

Для механохимии жидкости в объеме равновесного флюида (жидкость – газ) единственным видом деформации является всестороннее сжатие, а локальное механическое состояние характеризуется заданием давления P . Если в качестве сродства берется стандартное химическое сродство реакции A_s , то уравнение $\frac{dA_s}{dP} = -\Delta V$ выражает

принцип смещения химического равновесия под действием давления.

Иллюстрировать это можно моделью процессов дегидратации и дефторирования ЭФК на примере испарения сферической капли в газовую фазу в зависимости от ее размера. Благодаря Лапласову давлению $2\delta/r$ (δ – поверхностное натяжение, r – радиус капли) давление внутри капли тем больше, чем меньше ее радиус. При этом эффективным показателем структуры пенного слоя можно считать межфазную поверхность – S . Ис-