

Пухов Илья Геннадьевич

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

05. 17. 01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Иваново – 2011 г.

Работа выполнена на кафедре технологии неорганических веществ ФГБОУ ВПО
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Смирнов Николай Николаевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Ксандров Николай Владимирович

доктор химических наук, профессор
Агафонов Александр Викторович

Ведущая организация: ОАО Научно-исследовательский институт по
удобрениям и инсектофунгицидам имени
профессора Я.В. Самойлова, г. Москва

Защита состоится « 12 » декабря 2011 г. в 10.00 часов в аудитории Г205 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.063.02 при ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр-т Ф. Энгельса, д. 10.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, Ученый совет. Электронный адрес: dissovet@isuct.ru. Факс: (4932) 325433.

Автореферат разослан « » ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета
д.т.н., доцент

Гришина Е.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи ростом потребления фосфорной кислоты кормового, технического и пищевого качества и фосфатов на её основе, а также значительным сокращением производства чистой термической фосфорной кислоты в настоящее время остро стоит проблема комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты (*ЭФК*) от соединений фтора, кремния, алюминия, железа, тяжелых металлов, сульфат-ионов.

Перспективным направлением развития технологии, позволяющей получать широкий ассортимент очищенных фосфорных кислот (*ОФК*) различной степени чистоты, является разработка и оптимизация схем очистки *ЭФК*, основанных на обессульфачивании, экстракции органическими растворителями, отдувке фтористых соединений при концентрировании, адсорбционной очистке. В качестве сорбентов хорошо себя зарекомендовали активные угли, не только проявляющие высокую адсорбционную способность к примесям, но и ускоряющие отгонку фтористых соединений. По технологии отгонка с паром фтористых газов и фильтрация *ФК* через слой угля замкнуты в цикл. Разделение стадий во времени приводит к неэффективному использованию свойств углеродного материала (*УМ*). Процесс адсорбционной очистки и функции *УМ* при отгонке соединений фтора изучены не до конца, остаются неизвестными механизмы взаимодействия углеродного материала и компонентов раствора. В работе проводится поиск технологических и технических решений по усовершенствованию работы узла отдувки фтористых газов и адсорбционной очистки, организации технологии очистки *ЭФК* в зависимости от требований к качеству продукта.

Развитие технологии адсорбционной очистки в промышленности большей частью оторвано от исследований в области разработки новых методов синтеза и модифицирования сорбентов, в то время как эффективность адсорбента напрямую зависит от его структурных и поверхностных свойств. Перспективным направлением модифицирования *УМ* является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных центров на наноуровне. Широкие возможности открывают механохимические методы управления наноархитектурой и химией поверхности *УМ*, позволяющие регулировать адсорбционно-каталитические свойства при очистке *ЭФК*.

Цель настоящей работы заключалась в разработке научных основ технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты методом отгонки соединений фтора с использованием углеродных материалов, механохимического модифицирования углеродных материалов, проявляющих адсорбционную способность к примесям из экстракционной фосфорной кислоты и ускоряющих процесс отдувки фтористых соединений. В связи с этим потребовалось решить следующие задачи:

- 1 – изучить влияние строения поверхности и структуры углеродных материалов на адсорбционную способность и селективность по отношению к примесям из экстракционной фосфорной кислоты, определить механизмы взаимодействия;
- 2 – установить влияние параметров механохимической обработки на процесс синтеза наноразмерных гетерообразований на поверхности углеродных адсорбентов, изучить кислотно-основные и структурные свойства синтезированных систем, их поведение в водных растворах электролитов и экстракционной фосфорной кислоты;
- 3 – оценить эффективность отгонки с паром фтористых соединений в присутствии углеродного материала в аппарате тарельчатого типа, работающего в пенном режиме;
- 4 – дать практические рекомендации по разработке технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты методом отгонки с паром в присутствии углеродного адсорбента и технологии механохимического модифицирования углеродных материалов.

Научная новизна подтверждается положениями, выносимыми на защиту:

1. впервые показано, каким образом комплексообразование в растворе *ЭФК*, формирование двойного ионного слоя (*ДИС*) у поверхности частиц сорбента влияет на

механизм взаимодействия углеродного материала с компонентами раствора;

2. разработан новый методический прием модифицирования углеродных материалов, основанный на механохимическом синтезе наноструктур на поверхности твердого тела, позволяющий управлять адсорбционными характеристиками сорбентов и их эффективностью при очистке жидких потоков, в частности, при очистке ЭФК;

3. апробирован процесс отгонки с паром фтористых соединений в присутствии углеродного материала, протекающий в трехфазной системе жидкость-газ-твердое; установлено, что сорбент проявляет адсорбционно-каталитические свойства, образуя поверхностные комплексы с ионами из экстракционной фосфорной кислоты, впоследствии разрушаемые под воздействием водяного пара, тем самым ускоряет отдувку фтористых соединений и инициирует кристаллизацию твердой фазы.

Практическая значимость работы. В настоящей работе разработан новый метод получения очищенных фосфорных кислот марок ТЗ и «Улучшенная» из экстракционной фосфорной кислоты, основанный на организации циркуляции кислотного-угольной суспензии по контуру: концентратор-дефторатор – отстойник. Технология позволяет эффективно очищать ЭФК до технического и кормового уровня без стадии экстракции органическим растворителем, снизить энергозатраты и кратность циркуляции кислоты через дефторатор, уменьшить расход адсорбента.

Разработан новый универсальный метод формирования активных центров на поверхности УМ, заключающийся в механическом воздействии на углеродное сырье в присутствии жидких и газовых модифицирующих агентов. Данный подход позволяет получать широкий класс сорбентов, пригодных для очистки различных сред.

Достоверность результатов основывается на применении современных методов исследования, воспроизводимости данных в пределах заданной точности анализа и отсутствием противоречий с современными представлениями по технологии неорганических веществ и механохимической активации.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач, проведении эксперимента, обработке литературных и экспериментальных данных, написании в соавторстве научных статей.

Публикации и апробация работы. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, включая 3 статьи в журналах из перечня ВАК РФ, 12 тезисов докладов. Получен патент. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались: на III региональной конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2008), на VIII международной конференции “Mechanisms of catalytic reactions” (Новосибирск, 2009), на XIII международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Суздаль, 2010), на международном научно-практическом семинаре «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений» (Москва, 2011), на заседании технического совета ОАО «Аммофос», на заседании кафедры ТНВ ИГХТУ.

Объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка используемой литературы и приложений. Работа изложена на 201 странице, содержит 60 таблиц, 49 рисунков и 191 литературный источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко освещается общее состояние проблемы, обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи исследования.

В **первой главе** выполнен детальный обзор развития технологии очистки ЭФК. Проанализированы литературные данные по влиянию наноархитектуры и строения поверхности УМ на адсорбцию веществ из растворов электролитов. Сравнены способы синтеза и модифицирования УМ, выявлены преимущества механохимической обработки.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов исследования. В качестве углеродных материалов для изучения закономерностей очистки ЭФК и МХ модифицирования использованы активный уголь БАУ ГОСТ 6217-74, древесный уголь ГОСТ 7657-84, технический углерод П514 ГОСТ 7535-86, природный графит Кыштымского месторождения. Эксперименты по очистке проводили на полугидратной ЭФК ОАО «Аммофос» г. Череповец. Углеродные материалы модифицировали в ролико-кольцевой вибромельнице VM-4, электромагнитном измельчителе (ЭМИ), миксере ЕТА-12 и гомогенизаторе MPW-324. Приведены схемы лабораторных установок по исследованию адсорбционной и комбинированной очистки ЭФК. Свойства УМ изучали с помощью современных методов: рентгеноструктурного анализа (ДРОН 3М), потенциометрического титрования, рК спектроскопии (иономер И-160.1МП), исследования пористой структуры (Quantachrome Nova 1200e), определения электрокинетического потенциала (Zetasizer Nano ZS), измерения размера частиц (Analizette 22), ИК-Фурье спектроскопии (Thermo-Nicolet AVATAR 360, Bruker Optics Tensor 27), элементного анализа (CHNSO анализатор). Эффективность очистки оценивали по показаниям фторселективного электрода, данным синхронного термического анализа (Netzsch STA449F3, дериватограф Q1500D), атомно-абсорбционного анализа (САТУРН-2).

В третьей главе изучено влияние ионного состава ЭФК и свойств углеродных сорбентов на фазовые равновесия при отгонке фтористых газов и адсорбционной очистке.

По известному составу ЭФК, табличным значениям констант устойчивости комплексов, констант ионизации кислот рассчитано распределение ионов по концентрациям. Около половины суммарного количества фтора находится в виде комплексных соединений с металлами и кремнием. Более половины кремния связано в комплекс SiF_6^{2-} , другая часть находится в виде летучего соединения SiF_4 , переходящего при отгонке в газовую фазу. Соединения алюминия присутствуют в растворе преимущественно в виде нейтральных AlF_3 и отрицательно заряженных AlF_4^- комплексов фтора, в то время как соединения железа – в виде отрицательно заряженных $Fe(H_2PO_4)^{4-}$ фосфатных, нейтральных FeF_3 и положительных FeF^{2+} фторидных комплексов. Таким образом, фазовые равновесия при отгонке фтористых газов, кристаллизации солей, адсорбционной очистке осложнены комплексобразованием в растворе ЭФК.

Таблица 1

Параметры структуры углеродных материалов

Адсорбент	hkl	$d, \text{\AA}$	A	$a, c, \text{\AA}$	$R_{C-C}, \text{\AA}$	$L_a, L_c, \text{\AA}$	$\xi, \%$
Сажа П514	002	3.589	19656	$c=7.178$	1.387	$L_c=20.6$	4.5
	100	2.08	2117	$a=2.402$		$L_a=27.4$	2.3
Природный графит	002	3.37	240875	$c=6.74$	1.42	$L_c=231$	0.37
	110	1.23	2007	$a=2.46$		$L_a=1411$	0.02
Древесный уголь	002	3.74	14223	$c=7.48$	1.377	$L_c=11.1$	8.6
	100	2.066	2676	$a=2.386$		$L_a=17.6$	3.2
Активный уголь БАУ	002	3.74	10332	$c=7.48$	1.395	$L_c=11.6$	8.3
	100	2.093	2511	$a=2.42$		$L_a=30.3$	1.8

hkl – индексы Миллера; d – межплоскостное расстояние; A – интегральная интенсивность пика; a, c – параметры гексагональной решетки, R_{C-C} – длина связи C-C; L_a, L_c – размер графеновых блоков по оси a и c ; ξ – величина микродеформации.

В адсорбционной активности УМ можно выделить структурную и поверхностную компоненту. От наноархитектуры углеродного скелета зависит пористость и способность к поглощению поверхностью гетероатомов. С помощью рентгеноструктурного анализа рассчитаны основные параметры графеновых блоков (Табл. 1). Установлено, что в отличие от графита сажа и угли обладают структурой, характеризующейся малым размером кристаллических фрагментов (2-3 слоя графенов из 5-12 циклов), высокой степенью

аморфности (порядка 90%), величиной микродеформаций (5-10%) и соответственно большим количеством активных атомов углерода на боковых гранях кристаллитов с оборванными связями, способных к образованию поверхностных гетероструктур.

Методом БЭТ определили, что уголь БАУ обладает максимальным значением удельной поверхности ($1100\text{ м}^2/\text{г}$), в то время как значение поверхности графита ($7\text{ м}^2/\text{г}$), сажи П514 ($50\text{ м}^2/\text{г}$) и древесного угля ($250\text{ м}^2/\text{г}$) на порядок ниже.

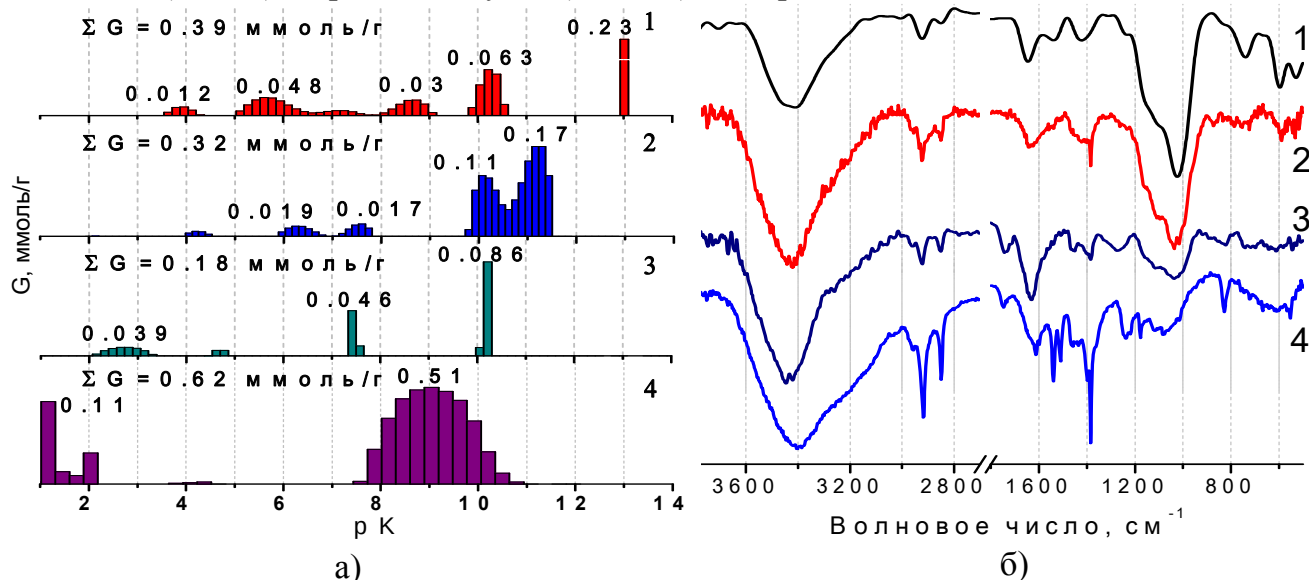


Рис. 1 pK спектры (а), ИК спектры (б) углеродных материалов

1 –БАУ, 2 – древесный уголь, 3 – сажа П514, 4 –графит.

По данным элементного анализа обнаружено, что в составе сорбентов присутствует от 0.1 до 5 мас. % кислорода (максимальное у древесного угля). Результаты pK спектроскопии (Рис. 1а) доказывают наличие функциональных центров на поверхности углеродных материалов в количестве от 0.2 до 0.6 ммоль/г. Анализ ИК спектров (Рис. 1б) подтверждает, что кислотно-основные свойства обусловлены поверхностными кислородосодержащими группами. Пики с pK 10-13 для углей соответствуют эфирным, спиртовым ($O-H$ 3400 см^{-1} , $C-O$ 1100 см^{-1}), хиновым, пионовым ($C=O$ 1620 см^{-1}) группам, проявляющим основные свойства, в то время как для сажи и графита эти пики указывают на слабокислотные карбоксильные, лактоновые ($C-O$ 1250 см^{-1} , $C=O$ 1750 см^{-1}), фенольные группы. Во всех сорбентах присутствуют среднекислотные центры с pK 2-6 и нециклические фрагменты ($C-H$ 2950 см^{-1}).

Таблица 2

Содержание фторид-ионов в ЭФК до и после адсорбционной очистки, мас. %

Соотношение адсорбент/кислота	До очистки	Уголь БАУ	Сажа П514	Древесный уголь	Графит
ЭФК с верхнего уровня емкости до и после адсорбционной очистки					
1/10	0.02	0.13	0.03	0.15	0.29
1/100	0.02	0.18	0.15	0.2	0.31
ЭФК со дна емкости до и после адсорбционной очистки					
1/10	5.2	1.47	0.27	2.05	4.2
1/100	5.2	3.39	0.29	2.4	4.8

Эксперименты по адсорбционной очистке проводили путем суспензирования сорбента в ЭФК в течение суток. Обнаружено, что ионный состав ЭФК зависит от условий хранения, так как система находится в равновесии с газовой и твердой фазами. По мере расходования ЭФК из емкости содержание фтора в оставшемся объеме жидкости по показаниям фторселективного электрода возрастает на порядок. При очистке свежей ЭФК, отобранной из полной емкости, наблюдается увеличение концентрации фторид-

ионов в растворе, связанное с разрушением фторидных комплексов. При очистке ЭФК, взятой из оставшегося количества жидкости в емкости после длительного хранения, отмечено поглощение фтора углеродными материалами (Табл. 2). Наибольшая степень удаления фторид-ионов (95мас. %) достигается на саже П514. Древесный уголь показывает сходную эффективность с углем БАУ, а графит наименьшее сродство к соединениям фтора. Полученные результаты подтверждают, что ионные равновесия в растворе ЭФК оказывают влияние на адсорбционную способность и селективность УМ.

На дериватограммах (Рис. 2), снятых при нагреве отработанных сорбентов в воздушной среде, можно выделить три изменения массы, связанные с удалением влаги (до 120°C), десорбцией и окислением легко летучих примесей из ЭФК (150-300°C), выгоранием углеродного скелета, дегидратацией фосфатов и разложением части примесей органического и неорганического происхождения (300-700°C). Отработанный уголь окисляется много быстрее по сравнению с исходным. Угли обладают более гидрофильными свойствами, чем сажа, что выражается в большем поглощении влаги. Адсорбционная способность по соединениям металлов на углях также выше (Табл. 3), сажа адсорбирует несколько большее количество летучих соединений. Получаемая на саже и графите ОФК отличается бесцветностью, что говорит о практически полном удалении органических веществ, данные коррелируют с результатами термического анализа.

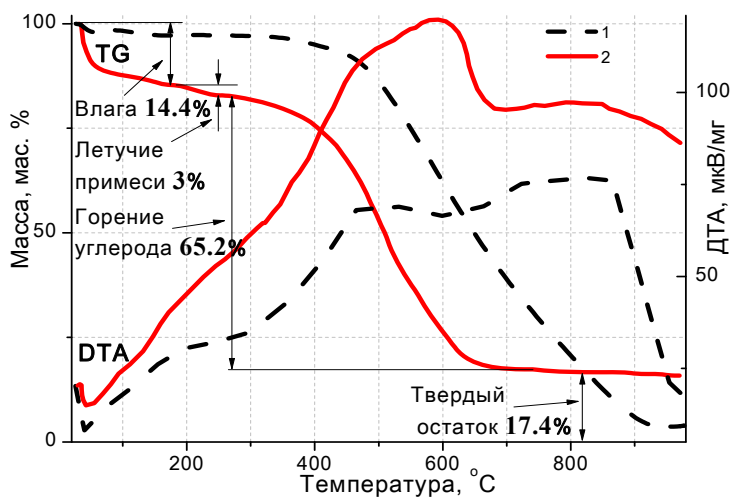


Рис. 2 Дериватограмма угля БАУ в воздушной атмосфере: 1 – до; 2 – после очистки ЭФК.

Таблица 3

Адсорбционная способность углеродных материалов при очистке ЭФК

Адсорбент	Влага, г/кг	Летучие вещества, г/кг	Твердые вещества в виде фосфатов, г/кг
БАУ	170	110	220
Сажа П514	78	139	78
Древесный уголь	100	72	122

Из изотерм десорбции протона (Рис. 3) следует, что в кислотной области pH поверхность всех углеродных материалов заряжена положительно, соответственно проявляет склонность к анионному обмену. Наиболее полярными в этих условиях являются угли, поэтому имеют большую адсорбционную способность (0.2-0.3 ммоль/г).

Измерения электрокинетического потенциала показывают, что как в растворе $NaCl$, так и H_3PO_4 ζ -потенциал имеет отрицательные значения (Табл. 4). В диффузионной области ДИС располагаются анионы, увеличение концентрации электролита вызывает сжатие ДИС. Проведенные исследования дают возможность утверждать, что в растворе ЭФК адсорбент будет проявлять себя преимущественно как анионообменный материал.

Таким образом, комплексообразование в растворе ЭФК способствует адсорбции примесей. Вследствие частичного протонирования функциональных центров углеродный материал приобретает локальный избыточный положительный заряд и способен вступать в обменные реакции с анионами из раствора (Рис. 4). Основные центры, содержащие атом кислорода, могут реагировать с не полностью координированными алюмофторидными и железифторидными комплексами, выступающими в роли кислот Льюиса.

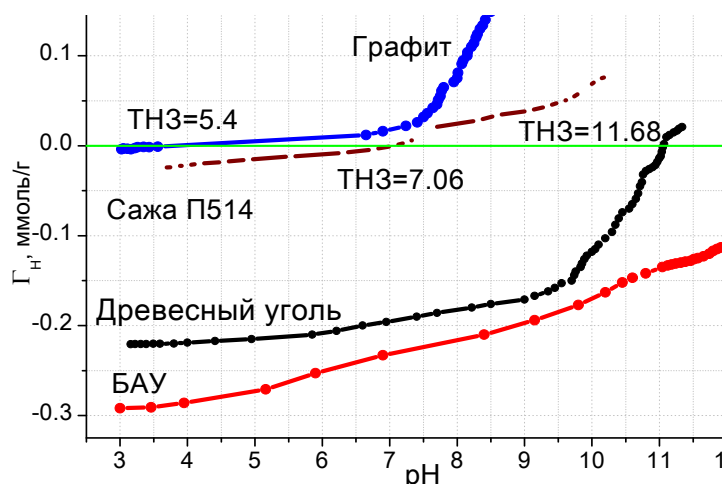


Рис. 3 Зависимость количества десорбированного с поверхности протона Γ_{H^+} от pH раствора

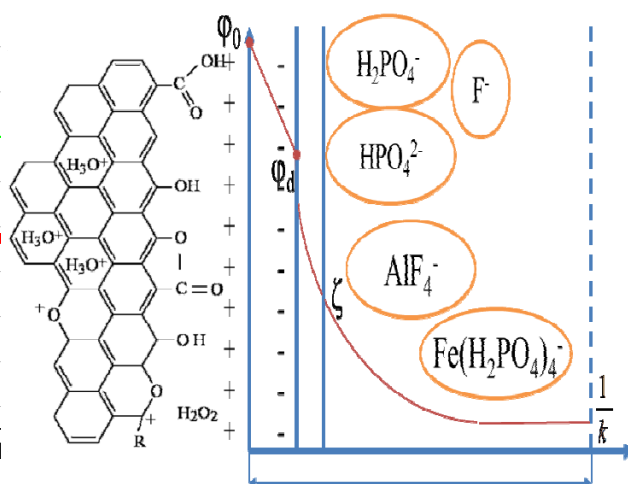


Рис. 4 Схема распределения ионов в растворе вблизи поверхности частиц адсорбента

Таблица 4

Электрокинетический потенциал углеродных материалов в растворах электролитов

Адсорбент	Электрокинетический потенциал, мВ			
	0.01M NaCl	0.1M NaCl	0.01M H ₃ PO ₄	0.1M H ₃ PO ₄
Уголь БАУ	-30.03	-25	-50	-35
Сажа П514	-29.4	-21	-30.5	-31
Древесный уголь	-29	-18	-40	-22
Графит	-18	-10	-23	-13

Установлено, что формирование и развитие требуемой химии поверхности имеет приоритетное значение для повышения эффективности УМ при очистке ЭФК.

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей низкотемпературного МХ модифицирования УМ газовыми и жидкими реагентами, влияния поверхностного модифицирования на эффективность сорбентов при адсорбционной очистке ЭФК.

МХ модифицирование древесного угля в воздушной среде как в УМ-4, так и ЕТА-12 приводит к возрастанию межплоскостных расстояний d_{100} и d_{002} , удлинению связи C-C с 1.377 до 1.39-1.40 Å, увеличению размера кристаллита L_c и уменьшению L_a . Добавление H_3PO_4 к древесному углю при МХ модифицировании в ЕТА-12 способствует более глубокому разрушению кристаллитов по оси a (L_a уменьшается с 17.6 до 12.5 Å) и росту по оси c (L_c увеличивается с 11.2 до 13.42 Å). При увеличении времени МХ модифицирования в УМ-4 происходит развитие указанных процессов.

На изотермах десорбции азота (Рис. 5), особенно для исходного и молотого в газовой атмосфере угля, присутствуют петли гистерезиса вплоть до низких относительных давлений, являющиеся признаком мезопористой структуры образцов. После МХ модифицирования наблюдается уменьшение расхождения ветвей адсорбции – десорбции, что указывает о значительных изменениях пористой структуры

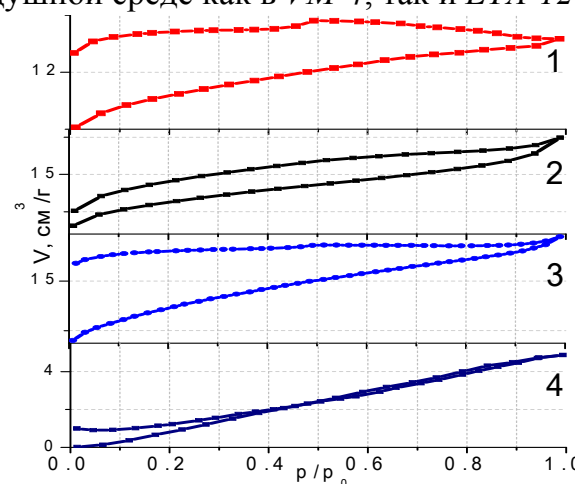


Рис. 5 Влияние условий МХ модифицирования древесного угля на изотермы адсорбции-десорбции азота при 77К:

- 1 – без модифицирования;
- 2 – воздушная среда, 60 минут;
- 3 – углекислый газ, 30 минут;
- 4 – воздушная среда, H_3PO_4 , 60 мин.

под воздействием механической энергии. В случае образца, модифицируемого H_3PO_4 , гистерезис практически исчезает, при этом меняется тип изотермы адсорбции, что свидетельствует о более глубоком взаимодействии между УМ и модификатором. Обнаружено, что после МХ модифицирования удельная поверхность древесного угля уменьшается до $150-170\text{ м}^2/\text{г}$. Циклические механические воздействия оказывают разрушающее воздействие на пористую структуру углеродного материала.

По данным потенциометрического титрования после МХ модифицирования древесного угля наблюдается сдвиг точки нулевого заряда ($ТНЗ$) в область более низких pH , особенно вследствие модифицирования фосфорной кислотой ($ТНЗ=5$). Поверхность после МХ обработки в газовых средах становится значительно полярнее как в кислотном (1.3 ммоль/г при $pH=4$ у древесного угля после МХ модифицирования CO_2), так и в щелочном диапазоне pH , сорбенты показывают амфотерные свойства. В случае МХ модифицирования с добавлением H_3PO_4 – только в щелочной области pH , у образцов выражены катионообменные свойства. В результате МХ обработки в атмосфере CO_2 происходит увеличение количества поверхностных центров с 0.4 ммоль/г до 2.8 ммоль/г . На всех активированных образцах отмечается появление некоторого количества кислотных центров с pK 4-6. После модифицирования в газовых средах наблюдается увеличение концентрации основных центров с pK от 10 до 12. Константы диссоциации одного и того же типа центров имеют как фиксированное значение, так и оказываются распределены в некотором диапазоне, что объясняется различным энергетическим состоянием поверхности. Механическое воздействие приводит к разрушению пористой структуры УМ, однако за счет образования дополнительного количества атомов углерода с оборванными связями, способных вступать в реакции с модификатором, удается добиться высокой плотности покрытия поверхности функциональными группами.

Таблица 5

Эффективность очистки ЭФК на древесных углях после МХ модифицирования

Условия МХ модифицирования	Цвет ОФК	Осадок в ОФК	C_F в ОФК, мас. %	Емкость по фтору, ммоль/г
До очистки	Желто-бурый	Есть	2.3	-
Без модифицирования	Бледно-желтый	Есть	1.32	6.22
УМ-4, воздух, 60 мин	Бледно-желтый	Есть	1.41	5.86
УМ-4, CO_2 , 30 мин	Бесцветная	Нет	0.475	9.6
УМ-4, воздух, H_3PO_4 , 60 мин	Зеленоватый	Не много	2.216	2.6

Древесный уголь, МХ модифицированный в токе CO_2 , обладает наибольшим обесцвечивающим эффектом и адсорбционной емкостью по фтору (Табл. 5). По данным атомно-абсорбционного анализа (Табл. 6) МХ модифицирование способствует более глубокому удалению щелочных металлов, но несколько снижается адсорбционная способность по железу. Результаты термического анализа указывают на увеличение общей поглотительной способности в 2-3 раза. При хранении ОФК возможно выпадение осадка в различном количестве. В случае МХ модифицированного в среде CO_2 угля удается полностью избежать выпадения осадка при хранении ОФК за счет выведения щелочных металлов и предотвращения кристаллизации кремнефторидов натрия и калия.

Таблица 6

Эффективность очистки ЭФК от металлов на древесном угле после МХ модифицирования

Условия МХ модифицирования	Содержание металлов, мас. %					
	Fe_2O_3	Pb	As	Na_2O	K_2O	CaO
До очистки	1.577	-	$8.51 \cdot 10^{-6}$	0.111	0.106	0.0011
Без модифицирования	0.243	-	$6.14 \cdot 10^{-6}$	0.102	0.099	-
УМ-4, CO_2 , 30 мин	0.463	-	$2.93 \cdot 10^{-6}$	0.065	0.082	-
УМ-4, воздух, H_3PO_4 , 60 мин	0.589	-	$3.2 \cdot 10^{-6}$	0.071	0.095	-

После *МХ* воздействия кислотно-основные центры способны дезактивироваться вследствие реакций с воздухом, влагой и друг другом, поэтому было исследовано влияние химической обработки на эффективность угля, *МХ* модифицированного H_3PO_4 .

Таблица 7

Влияние химической обработки угля, *МХ* модифицированного H_3PO_4 , на свойства *ОФК*

Условия химической обработки	Цвет <i>ОФК</i>	Осадок в <i>ОФК</i>	C_F в <i>ОФК</i> , мас. %
-	Зеленоватый	Не много	2.22
2ч, 20°C, 0.1М <i>HCl</i>	Прозрачный	Нет	1.31
2ч, 20°C, 0.1М <i>NaOH</i>	Желтый	Есть	1.36

Таблица 8

Влияние химической обработки угля, *МХ* модифицированного H_3PO_4 , на содержание железа в *ОФК*

Способ обработки	-	2ч, 20°C, 0.1М <i>HCl</i>	2ч, 20°C, 0.1М <i>NaOH</i>
Содержание Fe_2O_3 , мас. %	0.59	0.28	0.43

Установлен положительный эффект от регенерации поверхностных центров растворами *HCl* и *NaOH*. Обработка образца соляной кислотой (Табл. 7, 8) позволяет увеличить адсорбцию по фтору на 70 %, железу – 50 % и получить бесцветную кислоту без осадка.

Сравнение различных способов модифицирования сажи *П514* фосфорной кислотой подтверждает эффективность как прямого *МХ* модифицирования, так и предварительной активации *УМ* по сравнению с химической высокотемпературной обработкой, позволяя сократить время воздействия, энергозатраты и повысить качество продукта (Табл. 9).

Таблица 9

Кислотно-основные характеристики модифицированной сажи *П514*

Модификатор	<i>ТНЗ</i>	$G_{кисл}$, ммоль/г	$G_{осн}$, ммоль/г	ΣG , ммоль/г	$G_{кисл}/\Sigma G$
Исходная сажа					
-	6.3	0.80	0.87	1.67	0.48
15 мин <i>МХМ</i> в воздушной атмосфере					
-	6.2	1.58	1.31	2.89	0.55
1ч кипячения в растворе модификатора					
H_3PO_4	5.8	2.84	2.42	5.26	0.55
15 мин <i>МХМ</i> в воздушной атмосфере, 1ч кипячения в растворе модификатора					
H_3PO_4	4.1	3.39	2.62	6.01	0.57
15 мин <i>МХМ</i> в воздушной атмосфере с добавлением модификатора					
H_3PO_4	6.2	3.49	3.03	6.52	0.54

После очистки *ЭФК* на *МХ* модифицированной саже в отличие от исходной в растворе наблюдается увеличение содержания фтора по показаниям фторселективного электрода с 2 до 2.6 мас. %, возрастает количество поглощенных металлов по данным термического анализа более чем в 2 раза. При химической обработке *МХ* модифицированной сажи щелочью растет как адсорбция фтора, так и металлов ($C_F=1.36$ мас. %, $A_{мет}$ выше в 2.5раза). ζ -потенциал этого образца в растворе *ЭФК* имеет положительное значение, что указывает на катионообменный механизм адсорбции ионов. Удаление металлов прямо пропорционально удалению фтора, что говорит об адсорбции положительных фторидных комплексов, образовании поверхностных соединений.

В качестве адсорбента может применяться терморасширенный графит (*ТРГ*). Интересным способом получения расширенного графита (*МРГ*) является использование механического воздействия на окисленный графит (*ОГ*) вместо термоудара.

Обнаружено, что общая тенденция расширения заключается в уменьшении размера кристаллитов по оси *a*, что происходит за счет раскалывания графеновых блоков под

нагрузкой (Табл. 10). Механическое воздействие оказывает более серьезное изменение размера L_a , чем термическое расширение. Сопоставление нескольких типов мельниц позволяет заключить, что наибольший эффект в данном случае дают измельчители с ударным характером воздействия. По оси c кроме образца, $МХ$ модифицированного в $ЭМИ$, наблюдается увеличение размера кристаллита. У $РГ$ происходит снижение интегральной интенсивности пиков от плоскости 002 , что говорит о аморфизации кристаллической решетки при термическом и механическом воздействии за исключением графита после активации в $ЭМИ$.

Таблица 10

Параметры наноархитектуры $ОГ$ после термической либо механической обработки

Воздействие	-	$VM-4$	$ЭМИ$	$MPW-324$	термоудар
$L_a, \text{\AA}$	1840	1406	789	670	1277
$L_c, \text{\AA}$	97	176	86	113	167
A_{002}	271400	139000	297000	157000	180000

Сравнивая кривые десорбции протона $ОГ$, $МРГ$ и $ТРГ$ (Рис. 6), заметно, что в результате механического воздействия наблюдается снижение кислотности, но в меньшей степени, чем после термоудара, что объясняется меньшей степенью разложения нитрата графита и удаления азотной кислоты из межслоевого пространства. Максимальное выведение HNO_3 из продукта в виде оксидов азота происходило в мельницах ударного действия – $ЭМИ$ и $MPW-324$. Измерения насыпной плотности для $ТРГ$ и $МРГ$ показывают, что в случае механического воздействия на $ОГ$ происходит уплотнение материала с 670 до 800г/л в отличие от термоудара (40г/л). Так как в условиях $МХ$ модифицирования частицы $УМ$ подвергаются многократному воздействию со стороны мелющих тел, то наряду с расширением $ОГ$ в мельнице происходит агломерация частиц $МРГ$. Исследования адсорбционной очистки $ЭФК$ с помощью $МРГ$ и $ТРГ$ показали их неэффективность из-за неполярной поверхности.

Обнаружено, что $МХ$ обработка $УМ$, пропитанного жидким окислителем, сопровождается разогревом материала до температур порядка 80-100°C и интенсивным выделением газообразных продуктов. Наиболее сильно данный эффект проявляется при механическом воздействии на $ОГ$ в мельницах ударного типа. $МХ$ окисление газовыми агентами повышения температур практически не вызывает.

При взаимодействии $УМ$ с мелющими телами к твердому телу подводится механическая энергия.

Частицы переходят в активное состояние, которое релаксирует с течением времени с образованием новой поверхности, оборванных связей, сопровождается локальным разогревом материала. Для поверхностного модифицирования $УМ$, цель которого привитие гетероструктур, скорости подвода энергии в лабораторных мельницах независимо от типа оказывается достаточно для формирования покрова функциональных групп. Модифицирование следует рассматривать как один из этапов технологии активирования $УМ$ – создания пористой структуры. При активации газовыми окислителями образовавшиеся поверхностные соединения под воздействием высоких

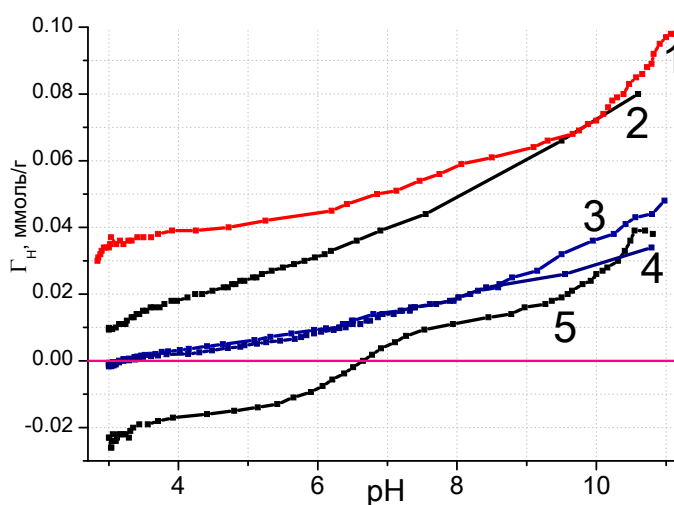


Рис. 6 Кривые десорбции протона $РГ$:

- 1 – до расширения; 2 – 15 мин, $VM-4$;
- 3 – 15 мин, $ЭМИ$; 4 – 15 мин, $MPW-324$;
- 5 – 2 мин, термоудар.

температур разлагаются с выделением оксидов углерода, выгоранием части углеродного каркаса и развитием пор. Для осуществления активирования углеродных материалов методами механохимии необходимо использование измельчающего оборудования высокой энергонапряженности и малой цикличностью нагружения.

В главе 5 исследованы физико-химические основы процесса отдувки фтористых газов в присутствии адсорбента, даны рекомендации по проектированию технологии очистки ЭФК. В работе предлагается проводить дефторирование ЭФК в пенном режиме в присутствии адсорбента: через кислотно-угольную суспензию барботируют водяной пар. Отгонка соединений фтора протекает в трехфазной системе: жидкость-газ-твердое.

Таблица 11

Содержание фтора в очищенной разными способами ЭФК

Условия опыта	Содержание фтора в растворе ОФК, мас. %	
	БАУ	Сажа П514
Исходная ЭФК	2.2	2.2
Отдувка фтористых соединений	0.95	0.95
Адсорбционная очистка	1.47	0.27
Отдувка в присутствии адсорбента	0.35	0.04

Комбинированная очистка более эффективна при удалении соединений фтора по сравнению с индивидуальными способами (Табл. 11). В лабораторных условиях по фтору удается получить ОФК марки Т2 в случае использования только отгонки фтористых газов и Т3 после комбинированной очистки. Сажа П514 показывает большую селективность к соединениям фтора и позволяет добиться более глубокого обесфторивания ЭФК. По результатам термического анализа адсорбционная способность углеродных материалов по органическим соединениям и металлам при комплексной очистке выше как на угле БАУ, так и на саже П514 в 2-3 раза.

Лазерным анализом обнаружено увеличение размера частиц угля БАУ после комбинированной очистки ЭФК (Рис. 7), что говорит о полимолекулярном отложении веществ с различной плотностью на поверхности сорбента. Возможно также слипание частиц адсорбента, при этом связующим компонентом между частицами являются кристаллизующиеся фосфаты.

При смешении адсорбента и раствора ЭФК протекает взаимодействие между функциональными поверхностными центрами УМ и ионами из раствора по механизмам ионного обмена, поверхностного комплексообразования, хемосорбции. Вокруг твердой частицы формируется ДИС. Под воздействием механической и тепловой энергии пара в пенном слое происходит разрушение структуры ДИС, приводящее к возникновению локальных избыточных концентраций одноименно заряженных частиц в растворе. При восстановлении равновесия происходит разрушение части поверхностных комплексных соединений и высвобождение фторид-иона в раствор (Рис. 8). Вследствие возрастания концентраций ионов металлов, свободных от фтора, и локальных пересыщений создаются условия для поверхностной кристаллизации солей. Этому процессу способствует поглощение на углях органических примесей, стабилизирующих коллоидную систему. Испарение

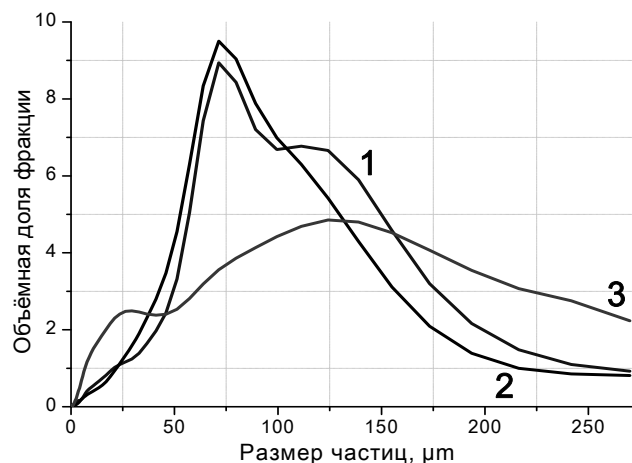


Рис. 7 Кривые распределения частиц БАУ по размерам

1 – до очистки; 2 – после адсорбционной очистки ЭФК при 20°C; 3 – после комбинированной очистки ЭФК при 80°C.

фтористых газов и влаги в случае подачи кислотно-угольной суспензии на провальную тарелку происходит либо из капли кислоты, либо с поверхности жидкости, находящейся в виде пленки, обволакивающей твердую частицу. Введение в систему УМ позволяет увеличить межфазную поверхность до $500-600 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и ускорить процесс дефторирования.

Проектирование схемы очистки проведено на основе действующей вакуум-выпарной установки концентрирования полугидратной ЭФК и предполагает замену испарителей затопленного типа на концентратор-дефторатор.

Дополнительно требуется установка отстойника для отделения твердой фазы от ОФК и смесителя для ввода в циркуляционный контур свежих порций угля и ЭФК. Производительность схемы очистки по неупаренной кислоте подобрана таким образом, чтобы нагрузка на систему абсорбции отходящего из дефторатора сокового пара осталась без изменения. Полугидратная ЭФК (Рис. 9) с температурой 60°C и УМ (уголь БАУ) дозируются в смеситель в количестве, необходимом для поддержания в циркуляционном контуре массового соотношения адсорбент/кислота 1/20, туда же поступает обратная кислотно-угольная суспензия из отстойника. Смесь перекачивают в бак нагрева, где подогревают до $85-90^\circ\text{C}$, а затем подают на орошение в тарельчатую колонну. Дефторирование и концентрирование проводят в трехфазной системе Ж-Г-Т в пенном слое. Количество теплоносителя должно быть минимально необходимым для создания пенного слоя, чтобы сохранить действующую в ВВУ систему абсорбции фтористых газов, оптимизировать энергозатраты и избежать брызгоуноса.

В отстойнике происходит расслоение УМ по высоте аппарата в зависимости от степени насыщения адсорбента соединениями из раствора. В верхней части отстойника отбирается продукционная кислота, из средней части суспензия возвращается в цикл в смеситель, снизу выводится шлам с отработанным адсорбентом, который промывают водой от потерь продукта, и регенерируют раствором кремнефтористо-водородной кислоты из системы улавливания фтористых газов и подают на стадию смешения. Испытания показали, что при данном соотношении адсорбент/кислота со шламом уносится 5-20 мас. % продукта.

Для получения ОФК необходима очистка ЭФК в несколько этапов с использованием различных методов. Очередность стадий очистки имеет определяющее

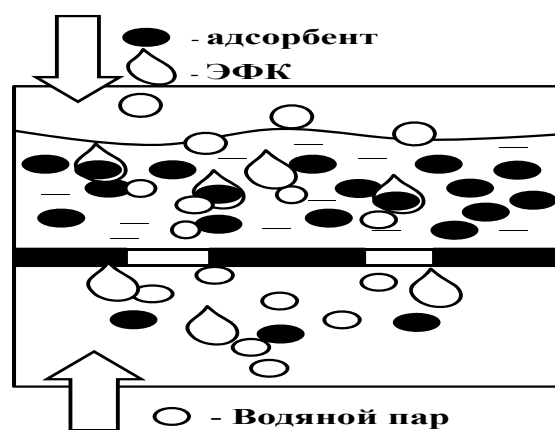


Рис. 8 Схема потоков при дегидратации и дефторировании в трехфазной системе Ж-Г-Т.

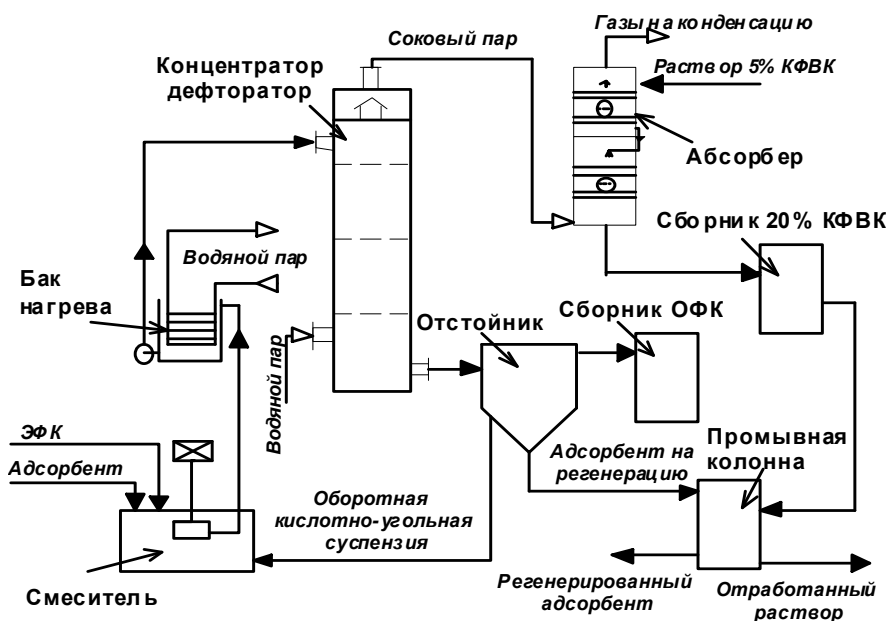


Рис. 9 Схема потоков в циркуляционном контуре концентратор – отстойник.

значение с точки зрения технической, технологической, энергетической эффективности установки, так как каждый из способов вызывает изменение ионных и фазовых равновесий в системе, меняя состав кислоты, поступающей на следующую стадию очистки. Наиболее энергозатратным как индивидуальный метод является отгонка с паром фтористых соединений, предполагающая многократное концентрирование – разбавление раствора по воде до достижения необходимой степени дефторирования. Снизить кратность циркуляции позволяет повышенное содержание в ЭФК серной кислоты и введение в контур УМ. Рационально использование осветленной неупаренной ЭФК в качестве сырья для стадии отгонки-концентрирования с добавлением сорбента. После отделения УМ и обессульфачивания обесфторенной ФК возможно получение ОФК кормового и технического качества. В виду сложности технологии, низкого выхода продукта и разбавления кислоты экстракционную очистку следует использовать только в конце технологической схемы при получении ФК пищевого качества (Рис.10).

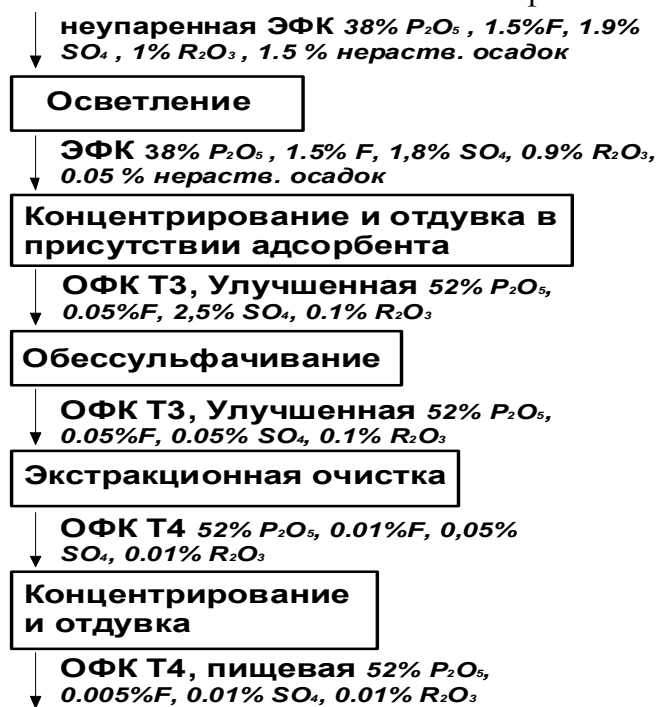


Рис.10 Блок-схема получения ОФК

ИТОГИ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Рассчитано, что около половины соединений алюминия, железа, кремния в полугидратной ЭФК с ОАО «Аммофос» присутствует в виде нейтральных и отрицательно заряженных фторидных и фосфатных комплексов. Наличие комплексных соединений негативно влияет на степень отгонки фтористых газов и скорость кристаллизации солей из раствора ЭФК.
2. Установлено, что адсорбционная способность и селективность сорбента при очистке ЭФК определяется ионным составом кислоты, количеством и типами функциональных групп на поверхности и в меньшей степени его пористой структурой. Поверхность углеродных материалов в растворе ЭФК заряжена положительно, сорбенты проявляют анионообменные свойства, поэтому комплексообразование способствует адсорбции металлов, кремния и фтора. Показана роль и механизм формирования ДИС у поверхности частиц УМ в растворе в процессе адсорбционной очистки ЭФК.
3. МХ модифицирование является мощным и эффективным инструментом управления химией поверхности сорбентов. С помощью низкотемпературного МХ модифицирования удастся увеличить концентрацию активных центров древесного угля и сажу П514 в 2-10 раз при меньших затратах энергии и длительности обработки по сравнению с химическим модифицированием.
4. Установлено, что адсорбционная способность и селективность УМ зависит от способа и условий модифицирования. В случае МХ модифицирования древесного угля в среде CO_2 удастся увеличить адсорбционную емкость на 50% по органическим веществам, фтору, щелочным металлам и получить бесцветную ОФК без осадка при хранении. При МХ обработке фосфорной кислотой сорбент показывает аналогичную поглотительную способность только после регенерации кислотно-основных центров раствором HCl .
5. Обнаружено, что взаимодействие УМ с примесями протекает по конкурирующим маршрутам: хемосорбции, ионному обмену, поверхностному комплексообразованию.

6. Доказана возможность механохимического расширения *ОГ*, осуществляемого за счет теплового пути релаксации подведенной к твердому телу механической энергии.
7. Для проведения механохимического модифицирования, активирования, расширения *УМ* рекомендовано использование мельниц ударного характера воздействия с высокой энергонапряженностью и низкой цикличностью нагрузки.
8. Показано, что проведение дефторирования *ЭФК* в трехфазной системе *Ж-Г-Т* позволяет ускорить процесс отгонки фтористых газов за счет кристаллизации продуктов гидролиза комплексных соединений фтора на поверхности сорбента и увеличения поверхности раздела фаз, с которой идет испарение физически растворенных фтористых газов. По данному способу возможно получение *ОФК* марок *ТЗ*, «Улучшенная» по фтору и металлам без предварительной экстракционной очистки.
9. Механизм поверхностно-индуцированного гидролиза фторидных комплексов с участием углеродного сорбента представлен в работе как формирование *ДИС* и поверхностных комплексных соединений и последующее разрушение мицелл по границе плоскости скольжения под воздействием водяного пара.
10. В работе оптимизирована технология получения *ОФК* в зависимости от требований к продукту. При получении *ОФК* марок *ТЗ*, «Улучшенная» из полугидратной *ЭФК* предполагается прохождение стадий осветления, отдувки при концентрировании в присутствии адсорбента и обессульфачивания. Для получения пищевой фосфорной кислоты необходима доочистка органическим растворителем и последующая упарка экстрагированного продукта.
11. Рассчитаны исходные данные проекта технологического узла очистки *ЭФК* методом отдувки фтористых соединений в присутствии адсорбента. Предлагается модернизация действующей *ВВУ* для концентрирования *ЭФК* путем установки дополнительного оборудования: смесителя, дефторатора-концентратора и отстойника при сохранении системы абсорбции фтористых газов и системы создания вакуума.
12. Результаты работы переданы ОАО «Аммофос» г. Череповец, где планируется их использование при проектировании установки по очистке *ЭФК*.
13. Оценка эффективности инновационного проекта внедрения технологии глубокой очистки *ЭФК* показала, что срок окупаемости находится в диапазоне 2-3 лет, годовой доход от работы установки составит 77.5 млн. руб..

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в изданиях, перечень которых рекомендован ВАК РФ

1. Пухов, И.Г. Влияние адсорбента на скорость дефторирования экстракционной фосфорной кислоты / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов, Н.Е. Гордина, А.П. Ильин // Хим. Технология. – 2010. – №8. – С. 462-466.
2. Гордина, Н.Е. Механохимическое модифицирование активированного угля БАУ для очистки экстракционной фосфорной кислоты / Н.Е. Гордина, И.Г. Пухов, Е.Ю. Чеснокова, Н.Н. Смирнов // Хим. технология. – 2010. – №7. – С. 385-390.
3. Пухов, И.Г. Механохимическая модификация сажевого адсорбента / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. техн.-гия. – 2010. – Т. 53. – №12. – С. 78-82.

Публикации в других изданиях

1. Влияние способа модифицирования угля на степень очистки экстракционной фосфорной кислоты / А.Д. Семенов, Н.Н. Смирнов, И.Г. Пухов, С.П. Кочетков, А.П. Ильин // статья в монографии Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И.П. Кириллова: монография / под ред. А.П.Ильина. – Иваново: ГОУ ВПО Иван. гос.хим.-технол.ун-т.– 2008.– С.145-155.
2. Механохимическое активирование угольных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов, Н.Е. Гордина // III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных

- систем (Крестовские чтения)». – Тез. докл. – Иваново, 18 – 21 ноября 2008. – С. 56-57.
3. Изучение влияния механохимической активации на структуру и свойства углей / Н.Е. Гордина, И.Г. Пухов, Ю.М. Комаров // Там же. – Тез. докл. – Иваново, 18 – 21 ноября 2008. – С. 89-90.
4. Влияние свойств поверхности адсорбентов на очистку экстракционной фосфорной кислоты / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов, Н.Е. Гордина // Всерос. конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с междунар. участием). – Тез. докл. – Москва, 10-14 ноября 2008. – С. 129-130.
5. Получение окисленных углей с использованием методов механохимии / Н.Е. Гордина, И.Г. Пухов, Е.Ю. Чеснокова // Там же. – Тез. докл. – Москва, 10-14 ноября 2008. – С. 18-19.
6. Выбор углеродного адсорбента для очистки экстракционной фосфорной кислоты / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов, Е.Ю. Чеснокова // труды XIII научного семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбция». – Иваново, Плес, 2009. – С. 87-89.
7. Mechano-chemical modification of carbon adsorbent for purification of phosphoric acid / I.G. Pukhov, N.N. Smirnov, A.P. Ilyin // Abstract of III international conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. – Novosibirsk, may 27-30, 2009. – P. 216.
8. Mechanism of Catalytic-Adsorptive Purification of Wet-Process Phosphoric Acid / I.G. Pukhov, N.N. Smirnov, A.P. Ilyin // Abstract of VIII international conference “Mechanisms of catalytic reactions”. – Volume II. – Novosibirsk, june 29 - july 2, 2009. – P. 112.
9. Исследование кислотно-основных свойств поверхности углеродных адсорбентов / И.Г. Пухов, Е.Ю. Чеснокова, С.Д. Дмитриев // XIII международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2010». – Тез. докл. – Суздаль, 29 июня – 2 июля 2010. – С. 67.
10. Активация углеродных материалов жидкими и газовыми средами при интенсивных механических воздействиях / И.Г. Пухов, С.Д. Дмитриев, Н.Н. Смирнов // Там же. – Тез. докл. – Суздаль, 29 июня – 2 июля 2010. – С. 68.
11. Дефторирование экстракционной фосфорной кислоты в присутствии адсорбента / И.Г. Пухов, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, С.П. Кочетков // Материалы международного научно-практического семинара «Переработка и утилизация попутных фтористых соединений и извлечение редкоземельных металлов в производстве минеральных удобрений». – Москва, 24 мая 2011. – С. 29-35.
12. Технология очистки экстракционной фосфорной кислоты от соединений фтора / Н.Н. Смирнов, И.Г. Пухов, А.П. Ильин, С.П. Кочетков // Там же. – Москва, 24 мая 2011. – С. 62-75.
13. Механохимическое модифицирование поверхности углеродных материалов / Н.Н. Смирнов, И.Г. Пухов, А.П. Ильин, С.П. Кочетков // Материалы Российского конгресса по катализу «РОСКАТАЛИЗ». – Том 2. – Москва, 3-7 октября 2011. – С. 164.

Патенты

1. Пат. 2388687 С2 Российская Федерация, МПК⁷ C01B25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н., Пухов И.Г., Семенов А.Д., Гордина Н.Е., Ильин А.П., Кочетков С.П.; заявитель и патентообладатель Иван. гос. хим. - технол. ун-т. – №2008129611/15; заявл. 17.07.2008; опубл. 10.05.2010, Бюл. 13.

Выражаю глубокую благодарность за консультации при подготовке диссертационной работы профессору Воскресенского филиала МГОУ Кочеткову С.П.