

THE USE OF MECHANOCHEMISTRY IN "DRY" TECHNOLOGICAL PROCESSES

V. V. BOLDYREV

It is shown that a competent use of widespread mechanical treatment of solids can lead to essential steps in design of the new, economically profitable, and ecologically favourable technological processes.

Показано, как, используя механическую обработку твердых тел, можно достичь существенных результатов в создании новых, экономически выгодных и экологически более чистых технологических процессов.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИИ В СОЗДАНИИ "СУХИХ" ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

В. В. БОЛДЫРЕВ

Новосибирский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Пластическая деформация твердого тела обычно приводит не только к изменению формы твердого тела, но и к накоплению в нем дефектов, изменяющих физико-химические свойства, в том числе реакционную способность. Накопление дефектов может быть использовано в химии для ускорения реакций с участием твердых веществ, снижения температуры процессов и других путей интенсификации химических реакций в твердой фазе.

Особенностью процесса активирования твердого вещества в результате механической обработки является то, что активирование происходит, когда размер частиц по мере измельчения достигнет некоторой критической величины. В ходе механической активации не столько увеличивается поверхность, сколько накапливаются дефекты во всем объеме кристалла. Это резко изменяет многие физико-химические свойства твердых веществ, в том числе и реакционную способность.

Повышение реакционной способности в результате механической активации можно рассматривать как один из методов получения твердых веществ в метастабильной, активной форме. Поскольку химические реакции с участием твердых веществ в зависимости от особенностей их механизма по-разному чувствительны к различным дефектам, которые содержатся в кристалле, задача механической активации состоит не только в том, чтобы произвести накопление дефектов вообще, но и получить именно тот вид дефектов, который необходим для данной реакции. Эта цель может быть достигнута как подбором условий механического воздействия на кристалл (энергия воздействия, длительность, соотношение между давлением и сдвигом, температура обработки, состав окружающей атмосферы), так и учетом особенностей строения кристалла, характера химической связи, его прочностных характеристик и т.д.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В качестве примера можно привести разработку способа получения высокоактивных фосфорных

удобрений из природных фосфатных руд методом механической активации. Хорошо известно, что большинство природных фосфатных руд, представляющих различные формы трикальцийфосфата, характеризуются низкой скоростью растворения в гуминовых кислотах, содержащихся в почве. Поэтому, перед тем как использовать руду в качестве удобрения, ее подвергают предварительной обработке. При применении на кислых почвах вторичных фосфатов, которые по сравнению с кристаллическими фосфатными рудами характеризуются естественной повышенной реакционной способностью, достаточно простого измельчения руды до таких размеров частиц, чтобы время проникновения кислоты на расстояние, равное половине диаметра частицы, было бы того же порядка, что и время, в течение которого удобрение должно действовать по ходу развития растения. Этот вид удобрения получил название фосфоритной муки. Положение резко осложняется, если почвы нейтральные или щелочные, а фосфорная руда обладает низкой собственной растворимостью в слабых органических кислотах. В этом случае, как хорошо известно, руду подвергают обработке серной кислотой. На первой стадии в результате взаимодействия между кислотой и апатитом получается суперфосфатная пульпа, при этом образуются фосфорная кислота и сульфат кальция и выделяется в виде фтористого водорода фтор, содержащийся обычно в апатите. На второй стадии, наиболее длительной (от 5 до 20 дней), происходит взаимодействие фосфорной кислоты с непрореагировавшим апатитом с образованием монокальцийфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Смесь монокальцийфосфата и гипса представляет собой товарный продукт – суперфосфат.

Недостатки этого процесса – и экономические, и экологические (применение серной кислоты 68–70%-ной концентрации, выделение фтористого водорода в атмосферу, образование в качестве балласта гипса, длительность процесса) – известны. Известны и способы, с помощью которых часть из них можно избежать. Так, применяя вместо серной фосфорную кислоту, можно избавиться от гипсового балласта, сократить время получения удобрения и получить ценный продукт – двойной суперфосфат, однако при этом существенно возрастет и цена.

Нами вместе с немецкими учеными было показано, что, проводя механическую обработку фосфорной руды в специальном аппарате, называемом механическим активатором, можно сразу получить фосфорное удобрение без кислотной обработки. Судя по количеству подвижного фосфора, определяемого по лимонной (растворимость в лимонной кислоте) и цитратной (растворимость в цитрате аммония) пробе, это удобрение приближается по качеству к традиционным фосфорным удобрениям, например к суперфосфату.

Предложенная сухая технология получения фосфорных удобрений имеет экологические преимущества перед традиционными:

1) механически активированные фосфаты не повышают кислотности почв, они являются мелиорантами, улучшающими структуру почв, а в некоторых случаях понижают их кислотность;

2) в отличие от суперфосфата механически активированные фосфаты не взаимодействуют с оксидами железа и алюминия, которые содержатся в почве, и могут фиксировать часть подвижного фосфора, переводя его в неусвояемую растениями форму;

3) длительность действия механически активированных фосфатов составляет от 5 до 7 лет, в то время как традиционные водорастворимые фосфаты вводятся через каждые два года. Это снижает негативные последствия уплотнения почвы колесами сельскохозяйственных машин, вносящих удобрения;

4) при производстве удобрения не происходит выделения фтористого водорода. Находящийся в исходной руде фтор переходит в почву в виде нерастворимой и малоактивной формы флюорита.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ И ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Проблема синтеза новых соединений – одна из основных в современной химии. Обычная последовательность операций как при неорганическом, так и органическом синтезе примерно соответствует схеме, которая приведена в [1]. Поэтому возможность перехода к сухим технологическим операциям синтеза в твердой фазе, без перевода веществ в жидкое и газообразное состояния, всегда привлекала исследователей. Обычным же недостатком твердофазного синтеза при традиционном проведении процесса является низкая скорость процесса, которая обусловлена малой начальной площадью контакта между твердыми реагентами и недостаточным их смешением. Кроме того, слой продукта, образующегося при твердофазной реакции по ходу процесса, разделяет исходные реагенты, переводя процесс из кинетического режима в диффузионный. Обычные методы, применяемые для интенсификации твердофазных процессов (увеличение температуры реакции и периодическое перетирание реакционной смеси по ходу процесса), не всегда удобны, поскольку могут привести к нежелательным превращениям продукта, вызываемым нагреванием (термическое разложение, дезактивация, переход в высокотемпературную полиморфную форму и т.д.). Поэтому интенсивно ведутся поиски альтернативных способов интенсификации твердофазных реакций. Одним из них является метод механической активации смеси твердых реагентов. При этом создаются лучшие условия для химического процесса между компонентами смеси, возбуждаемого после механической обработки, или сама

твердофазная реакция протекает в момент механохимического воздействия. В результате механического воздействия на смесь увеличиваются число контактов между реагентами и, что еще более существенно, площадь контактов. Сдвиговые напряжения, возникающие между частицами, способствуют удалению продукта из приконтактной области и возобновлению непосредственного взаимодействия между реагентами, то есть переходу из диффузионной в кинетическую область. Кроме того, выделение тепла вследствие трения в приконтактной области может приводить к контактному плавлению, что также может интенсифицировать процесс, особенно в случае металлических систем и систем из молекулярных кристаллов.

К настоящему времени известно большое число попыток использовать механохимический метод для интенсификации реакций в смесях неорганических и органических веществ. Приведем лишь несколько примеров.

Интенсификация неорганического синтеза методом механической активации

Механохимический синтез в металлических системах. В последнее время широко применяется процесс механического сплавления, позволяющий получать твердые растворы с аномальным содержанием компонентов и интерметаллиды из смеси металлических порошков. Сочетая механическую активацию и особенности топотаксиальных реакций, можно, пользуясь этим методом, получать новые материалы с необычными свойствами. Так, механически сплавляя никель и кобальт с алюминием и синтезируя интерметаллиды $Ni_{35}Al_{65}$ и $Co_{40}Al_{60}$, можно после выщелачивания получить металлические никель и кобальт, характеризующиеся высокой каталитической активностью, то есть катализаторы Ренея. Механическое сплавление порошков неодима, бора и железа позволяет синтезировать $Nd_2Fe_{14}B$ — соединение, являющееся основой для постоянных магнитов. Механическое сплавление может быть также использовано для получения материалов, являющихся аккумуляторами водорода. Механическое сплавление меди, ртути и олова используется для изготовления пломбирочной амальгамы в стоматологии в условиях, значительно снижающих вероятность загрязнения окружающей среды

Механохимический синтез в неметаллических системах. Примером механохимического синтеза в неметаллических системах может служить получение желтого кадмиевого пигмента по механохимической технологии. Обычно для синтеза желтого кадмиевого пигмента используют два способа. По одному из них смесь соли кадмия и серы гомогенизируют и нагревают до 500–600°C в закрытом сосуде. Наряду с сульфидом кадмия, который в этом случае является целевым продуктом, образуется до-

вольно большое число побочных продуктов, в том числе газообразных соединений серы и ее паров, представляющих опасность для окружающей среды. В другом способе используют реакцию осаждения сульфида кадмия из нейтральных растворов солей щелочными сульфидами. Осадок декантируют, отмывают и сушат при 80°C, а затем для перевода осадка из аморфной нестабильной в кристаллическую стабильную форму отжигают при 400°C. Недостатками способа являются использование большого количества промывных вод, обычно сбрасываемых в канализацию и поэтому загрязняющих окружающую среду, необходимость в специальной аппаратуре для фильтрации раствора и сушки осадка и, кроме того, наличие стадии отжига при 400°C, о недостатках которой мы уже говорили.

Вместо этих традиционных приемов получения кадмиевого пигмента был предложен простой, удобный и безопасный механохимический способ. Он заключается в механической обработке соли, содержащей кадмий (обычно карбонат), с твердым сульфидом натрия: 2–4-часовой обработки смеси в обычной шаровой мельнице достаточно для получения пигмента. Рентгеновский и химический анализы полученного продукта, а также технологические испытания показали, что по составу, степени кристалличности, светостойкости, а также по устойчивости к щелочам продукт, полученный механохимически, не уступает коммерческому.

Другой пигмент на основе твердого раствора сульфида и селенида кадмия (кадмиевый красный) также может быть получен механохимически обработкой смеси карбоната кадмия, сульфида натрия и металлического селена. Изменяя количество селена в смеси, можно получать пигмент различной окраски от оранжевой до ярко-красной. Преимуществом механохимической технологии перед традиционной керамической является отсутствие стадии нагревания смеси, а следовательно, и исключение возможности вредного воздействия на окружающих ядовитых сернистого газа и особенно двуокиси селена.

Основной, пока еще нерешенной, но требующей решения проблемой, связанной с использованием метода механической активации в неорганическом синтезе, является то, что несколько различных по физико-химическому характеру операций, из которых состоит технологическая схема синтеза, обычно пытаются провести одновременно в одном и том же реакторе, часто даже в одном и том же режиме работы механического активатора. Нерациональность такого подхода очевидна, если учесть сильное различие по своему механизму стадии измельчения, смешения компонентов и последующей химической реакции, инициируемой механическим воздействием. В качестве выхода из положения предлагается проводить операцию измельчения и смешения не механически, а одним из иных методов получения высокодисперсных частиц, например: соосаждением

из раствора, конденсацией из газовой фазы, использованием метода золь-гель, а механическую обработку использовать для проведения процесса взаимодействия между твердыми компонентами. Результатом этого взаимодействия будет прежде всего образование контакта между реагирующими веществами, а затем химическая реакция между компонентами смеси либо образование механокомпозиата. Другим вариантом является разделение рабочего пространства аппарата для механической активации на три части. За счет изменения конструкции в первом из этих отделений проводится операция диспергирования, во втором – смешение, а третий представляет собой собственно химический реактор.

В качестве еще одного варианта предлагается использовать так называемый мягкий механохимический синтез, в котором в качестве исходных реагентов берутся кислотные пары, например: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{TiO}_2 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ при синтезе титаната кальция, CaO и H_2SiO_3 при синтезе метасиликата, CaO и H_2WO_4 при синтезе вольфрамата. Образующаяся в ходе реакции вода ускоряет процесс как за счет улучшения реологических свойств среды, так и вследствие действия воды как катализатора. Какой из этих вариантов лучше, зависит, очевидно, от особенностей конкретной системы.

Механохимический синтез в органической химии

Замена жидкостных технологий на сухие, не требующие использования различного рода растворителей и их последующей регенерации актуальна и в малотоннажном органическом синтезе. Уже первые опыты, проведенные в Институте химии твердого тела Сибирского отделения РАН, показали перспективность выбранного направления.

Вот несколько примеров. При получении одного из важных продуктов в фармацевтическом производстве – бензоата натрия реакцию нейтрализации бензойной кислоты содой проводят в водном растворе. Обычный технологический процесс включает шесть стадий. Для получения 500 кг бензоата требуется 3000 л воды. Время получения целевого продукта составляет 60 ч. То же количество бензоата можно получить проводя обработку смеси порошков бензойной кислоты и соды в механическом активаторе в течение 5–8 ч. Потребление громадного количества воды, а главное – ее последующий сброс в сточные воды исключаются. Увеличение технологической скорости процесса также очевидно.

Таким же примером может служить синтез салицилата натрия. Для получения 500 кг салицилата натрия обычно требуются шесть технологических стадий, весь процесс синтеза от начала до конца занимает 70 ч, а в качестве растворителя используют смесь воды (500 л) и этилового спирта (100 л). То же количество салицилата натрия может быть получено обработкой в механохимическом активаторе со-

ответствующих количеств салициловой кислоты и соды в течение 7 ч за одну стадию. Сравнение традиционной и механохимической схем представлено в табл. 1.

В некоторых случаях преимущество сухих технологий заключается не только в том, что они дают возможность сокращать время получения продукта или исключают использование при этом жидких растворителей, но и позволяют получить продукт, по качеству превосходящий тот, который получают традиционным жидкофазным методом.

Так, обычным методом получения фталазола в фармацевтической промышленности является нагревание смеси норсульфазола с фталевой кислотой или фталевым ангидридом в качестве ацилирующих агентов в спирте или водно-спиртовой смеси. При этом продукт неизбежно содержит примеси за счет параллельных реакций образования фталазолимида и эфиров фталевой кислоты. В условиях механохимического синтеза ни фталазолимида, ни эфиров фталевой кислоты в составе продуктов не обнаруживается.

Особым видом механохимического синтеза является образование так называемых дисперсных систем, используемых для увеличения скорости растворения, а иногда и растворимости труднорастворимых лекарств. Метод заключается либо в совместном плавлении медицинского препарата и физиологически инертного, но легко растворимого носителя и последующей кристаллизации расплава, либо в совместном растворении лекарства и носителя в каком-то общем растворителе с последующей кристаллизацией из раствора. Целью этих операций является предотвращение агрегации мелкодисперсных частиц (размером в несколько микрон) – очень частого явления у молекулярных кристаллов, которое приводит к уменьшению удельной поверхности

Таблица 1. Получение салицилата натрия

Традиционная жидкостная технология, используемая в промышленности	Механохимическая технология
<ol style="list-style-type: none"> 1. Растворение кислоты в воде (суспендирование) 2. Нейтрализация NaHCO_3 3. Фильтрация 4. Сушка 5. Размол 6. Фасовка 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Смешение кислоты и нейтрализующего агента 2. Механическая обработка 3. Фасовка
<p><i>Примечание.</i> Общая продолжительность процесса 50–70 ч. Выход 450–500 кг продукта за один цикл. Требуются два химических реактора объемом 2–3 м³, оборудование для фильтрации, вакуум-валковая сушилка, размольное оборудование.</p>	<p><i>Примечание.</i> Процесс проводится в непрерывном режиме с производительностью до 100 кг/ч. Необходимое оборудование легко компонуется в единую технологическую линию, размещаемую на площадке 4 × 6 м, высота 4 м.</p>

препарата и ухудшению контакта его с растворителем. В некоторых случаях между лекарством и носителем может происходить более глубокое взаимодействие — образование нестойкого комплекса, образование мицеллы. Это улучшает условия для перехода лекарства в раствор и повышает биологическую активность препарата. Оба метода не лишены недостатков. Основными из них являются возможность частичного разложения препарата при плавлении, трудности отделения растворителя от кристаллов.

Дисперсные, быстро солюбилизирующиеся системы могут быть получены и механохимическим методом. За счет взаимного наложения процессов диспергирования частиц лекарства, их пластической деформации, перехода в метастабильные полиморфные формы и постепенного обволакивания их носителем удалось добиться существенного повышения растворимости аспирина (при использовании в качестве носителя декстрина или целлюлозы), норсульфазола (с поливинилпирролидоном в качестве носителя) и ибупрофена (с носителем полиэтиленгликолем). Достоинство механохимического метода заключается в том, что не требуется нагревать вещество, к тому же исключается применение растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то что реакции в твердом состоянии начали успешно использовать в промышленности уже в начале XX века, прогнозы по быстрому внедрению их в практику химического производства не оправдались. Причиной явилось, по-видимому, то, что теоретические основы реакционной способности твердых веществ стали создаваться где-то к середине — концу XX века, а без теоретических основ любая технология превращается в набор рецептов, некое искусство, являющееся результатом ин-

туиции, проб и ошибок. Помимо этого требования к экономии энергии, трудозатратам и экологической чистоте в начале и середине XX столетия не были столь острыми, как сейчас, на пороге XXI века. Кроме того, существенных результатов в повышении производительности труда удалось добиться совершенствуя существующие технологии путем оптимизации процессов, усовершенствования реакторов, автоматизации и компьютеризации производства и т.д. Однако резервы, связанные с этими приемами, скоро будут исчерпаны, а экономические и экологические требования, а также требования качества все время ужесточаются. Необходимы новые стратегические решения, необходим принципиально новый подход к проведению технологических операций. Одним из вариантов такого подхода является создание сухих технологий — технологий, основанных на использовании в промышленности реакций в твердой фазе, на реакционной способности твердых веществ.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Болдырев В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. № 10.
2. *Болдырев В.В.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1988. Т. 33. С. 374–383.
3. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.

* * *

Владимир Вячеславович Болдырев, доктор химических наук, профессор, академик РАН, зав. кафедрой химии твердого тела Новосибирского государственного университета, директор Института химии твердого тела СО РАН. Лауреат Государственной премии России, президент Международной механохимической ассоциации при Международном союзе по общей и прикладной химии (IUPAC). Автор девяти монографий, 490 статей.