

## ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 661.664.2

А.К.Турсунбаева, Л.К.Дуйсенбекова

Карагандинский государственный технический университет

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ГЕОТЕХНОЛОГИИ ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Мақалада фосфор өндіріс қалдықтарынан цианды қосылыстарды алудың тиімді амалдары қарастырылған. Бұл жерде цианид натрийды алу үшін қолайлы шарттар мен параметрлер (температура, ерітіндінің концентрациясы, процестің ұзақтылығы) сипатталған.*

*In the article offers effective ways of obtaining cyanide compounds of technological waste phosphorus production. It details the optimal conditions and parameters (temperature, solution concentration, the duration of the process) for the extraction of sodium cyanide.*

Анализ сырьевых ресурсов Республики Казахстан указывает на возможность получения цианосодержащего соединения из нетрадиционных источников сырья. К таким источникам относятся техногенные отходы фосфорных предприятий, прежде всего твердая фаза котельного «молока» (КМ).

В состав котельного «молока» согласно химическому анализу входят, (масс. %):  $\text{CN}^-$  — 0,007–0,35;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,1;  $\text{K}_2\text{O}$  — 4,1;  $\text{SiO}_2$  — 21,1;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 27,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,7;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,8;  $\text{CaO}$  — 10,1;  $\text{MgO}$  — 3,0;  $\text{F}$  — 3,3;  $\text{C}$  — 5,6; влажность — 21.

Поскольку исследуемый объект — твердая фаза котельного «молока» — представляет собой тонкодисперсную и сложную систему, то идентификацию ее фазового и химического состава проводили не только химическими, но и современными физико-химическими методами анализа: ИК-спектроскопическим, рентгенофазовым, термическим и петрографическим.

На ИК-спектрах и рентгенограммах исследуемого объекта (рис. 1 и 2) проявляются хорошо разрешенные полосы и пики, отвечающие сочетанию двух или трех фаз из группы основных компонентов твердой фазы котельного «молока». Соответствующие характеристичные полосы поглощения и диагностические пики позволили достаточно достоверно проводить их отнесение к полученным результатам анализа и использовать эти данные для расшифровки более сложных и типичных для твердой фазы котельного «молока» диффузионных спектров и дифрактограмм [1].

На рисунке 1 представлены ИК-спектры, а в таблице 1 приведены частоты полос поглощения основных соединений, присутствующих в твердой фазе котельного «молока».

По данным ИК-спектроскопического анализа основу твердой фазы котельного «молока» составляет кремнезем, как в форме кварца (460, 692, 782, 1150, 1170  $\text{cm}^{-1}$ ), так и в форме кристобалита (405, 476, 516, 620, 790, 1098  $\text{cm}^{-1}$ ). На ИК-спектрах полосы поглощения при 568, 607, 742, 890, 970, 1040, 1070, 1100  $\text{cm}^{-1}$  относятся к фторапатиту, а частоты 525, 540, 580, 715, 915, 1150  $\text{cm}^{-1}$  — к пирофосфату калия-кальция  $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ , в меньших количествах содержатся триметафосфат калия-кальция  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  (516, 782, 1060, 1110, 1275  $\text{cm}^{-1}$ ) и пирофосфат кремния — моноклинный  $\text{SiP}_2\text{O}_7$  (470, 512, 530, 668, 680, 715, 742, 1050, 1140, 1190, 1298  $\text{cm}^{-1}$ ). Полосы с максимумами 602, 668, 740, 890, 1680  $\text{cm}^{-1}$  указывают на наличие небольшого количества гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что цианидный компонент в твердой фазе котельного «молока» находится в виде цианокомплексов, с характерными частотами 350 и 390  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующими  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и 380, 508  $\text{cm}^{-1}$ , относящимися к  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Следует отметить, что  $\text{CN}^-$ -анионы идентифицировать на ИК-спектрах не удалось вследствие высокой дисперсности, многокомпонентности системы, а также из-за близости сигналов ферроцианидных комплексов с ними.

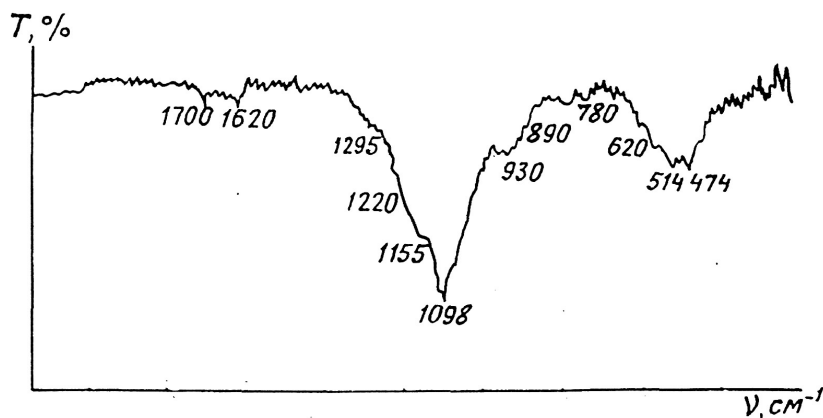


Рис. 1. ИК-спектр твердой фазы котрельного «молока»

Таблица 1

## Частоты полос поглощения основных компонентов твердой фазы котрельного «молока»

Соединение	Частота $\nu$ , см <sup>-1</sup>
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> — аморфный	460, 516, 692, 782, 790, 1098, 1150, 1170
SiO <sub>2</sub> — кристобаллит	405, 476, 516, 620, 790, 1098, 1170, 1205
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	568, 607, 742, 890, 970, 1040
K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	525, 540, 580, 715, 915, 1150
KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	516, 782, 1060, 1115, 1275
SiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	470, 512, 530, 668, 680, 715, 742, 1050, 1110, 1140, 1190

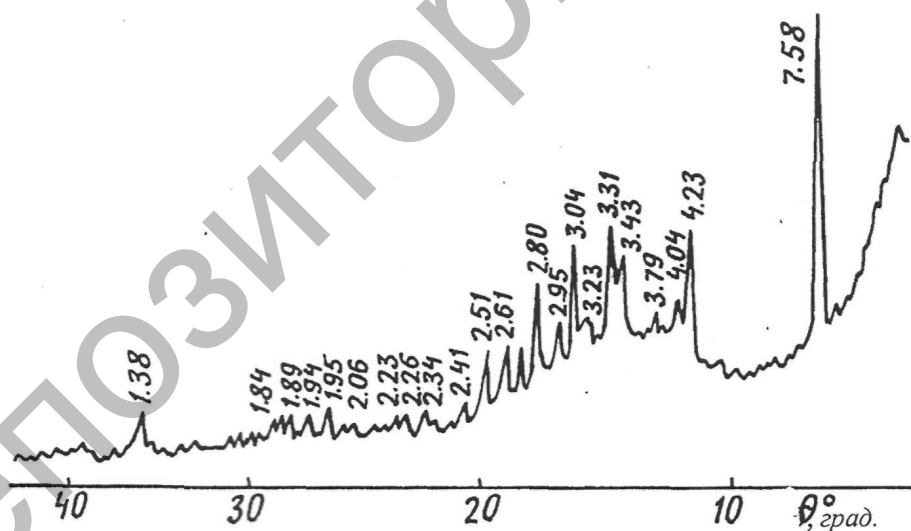


Рис. 2. Дифрактограмма твердой фазы котрельного «молока»

Как видно из рисунка 2, дифрактограмма исследуемого образца представлена линиями очень низкой интенсивности. Отсутствие хорошо разрешенных четких дифракционных пиков отражает низкую степень окристаллизованности большинства компонентов и их высокую дисперсность. Одновременно картина осложняется также многофазностью исследуемого объекта, что ведет к наложению дифракционных картин, а это, в свою очередь, затрудняет их расшифровку.

В таблице 2 показаны характерные межплоскостные расстояния  $d$  (Å) основных макрокомпонентов твердой фазы котрельного «молока».

Результаты рентгенофазовой идентификации полностью подтверждают данные ИК-спектроскопического анализа.

Характерные межплоскостные расстояния  $d$  (Å) основных компонентов твердой фазы котрельного «молока»

Соединение	Значение $d$ , Å
$\alpha$ -SiO <sub>2</sub> — кристобаллит	4,04
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	3,43; 2,80; 2,77; 2,62; 1,94; 1,84
K <sub>2</sub> CaP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3,35; 3,23; 3,12; 2,98; 2,78; 2,34; 2,23
KCaP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	3,15; 3,04; 2,17

На дифрактограмме твердой фазы котрельного «молока» наблюдается незначительное поднятие фона в области главного пика кристобаллита: 4,0 и 2,95 Å, что свидетельствует о слабой упорядоченности структуры диоксида кремния. Фторapatит Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F представлен хорошо разрешенными линиями 1,84; 1,95; 2,62; 2,70; 2,78; 2,80; 3,43 Å, а пирофосфат калия-кальция KCaP<sub>3</sub>O<sub>9</sub>: 2,17; 2,95; 3,04; 3,15 Å.

Присутствие гипса подтверждают линии дифрактограммы низкой интенсивности, соответствующие межплоскостным расстояниям 3,43; 2,33; 2,21 и 1,93 Å. Рентгенофазовый анализ также показал, что цианидный компонент в твердой фазе котрельного «молока» находится в виде Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], о чем свидетельствуют полосы с дифракционными максимумами 1,94 и 2,76 Å, а присутствие простого цианида натрия NaCN подтверждает слабая линия при 2,96 Å.

Термический анализ предварительно высушенного при 150 °С исходного материала показал, что по ходу изменения веса TG на всем протяжении нагрева масса навески снижается, при этом общая потеря массы по окончании нагрева — 7,52 %, что указывает на содержание в исследуемом объекте небольшого количества углерода (рис. 3). На DTA-кривой рассматриваемой термограммы эндотермический эффект с максимальным развитием при 140 °С может представлять собой результат дегидратации SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, иначе говоря, эта область относится к кристаллизации аморфных составляющих. Экзотермический эффект с вершиной при 390 °С отражает процесс окисления железа (II), который является центральным ионом в комплексном анионе [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Последнее подтверждают результаты ИК-спектроскопического и рентгенофазового анализа. Сочетания эндотермических эффектов с пиками при 140 и 410 °С характерно для CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. Изменения, протекающие при температурах от 400 до 1000 °С (кривые DTA и DTG), характеризуют процессы кристаллизации и полимерные превращения пирофосфатов [2].

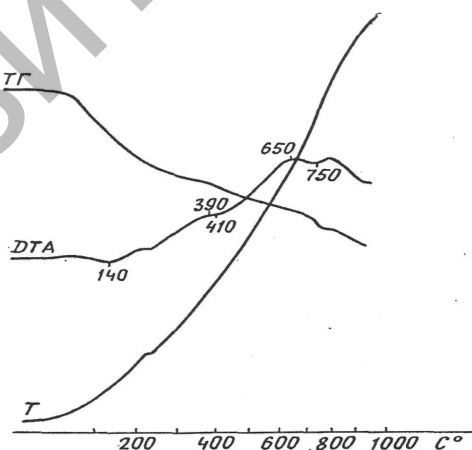


Рис. 3. Термограмма твердой фазы котрельного «молока»

Данные петрографического анализа также подтвердили, что основными составляющими твердой фазы котрельного «молока» являются диоксид кремния, представленный непрозрачной фазой черного цвета, на фоне которого выступают крупноагрегативные образования мелкокристаллического строения, а также пирофосфат калия — кальция, который представлен в виде бесформенных зерен (рис. 4).

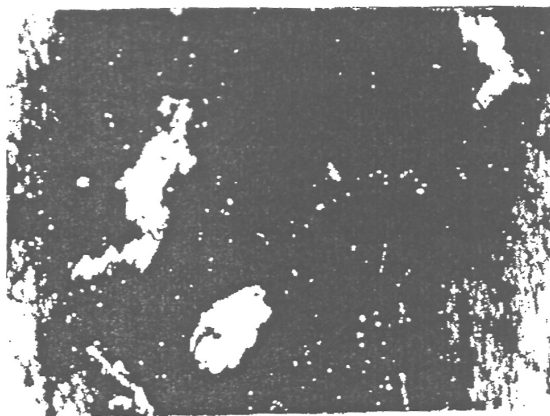


Рис. 4. Микроструктура твердой фазы котрельного «молока»

Комплексное использование физико-химических методов исследований (ИК-спектроскопический, рентгенофазовый, петрографический, термический в химические методы анализа) позволило определить состав основных компонентов твердой фазы котрельного «молока», представленный кремнеземом  $\text{SiO}_2$  в виде кварца и кристобалита, фторапатитом  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , пирофосфатом калия-кальция  $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ , триметафосфатом калия-кальция  $\text{KCaP}_3\text{O}_9$  и пирофосфатом кремния — моноклинного  $\text{SiP}_2\text{O}_7$ , а также цианидными компонентами в виде комплексных  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и простого  $\text{NaCN}$  цианидов натрия. Помимо перечисленных компонентов, определяются также примесные фазы, такие как гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кислый фосфат кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Получение цианосодержащего соединения из твердой фазы котрельного «молока» проводилось в заводских условиях АО «Нодфос» при оптимальных параметрах.

Учитывая устойчивость цианидов в щелочной среде, а также существующие способы их получения, в качестве реагента выщелачивания для извлечения цианидных компонентов из твердой фазы котрельного «молока» применяли растворы гидроксида натрия.

При обработке твердой фазы котрельного «молока» раствором едкой щелочи протекает образование цианида натрия по следующей схеме:



При этом избыток щелочи смещает равновесие в сторону образования конечного продукта реакции.

Поскольку для получения цианида натрия используется нетрадиционное сырье, в состав которого входит значительное количество различных примесных соединений, то изучено влияние некоторых технологических параметров процесса (концентрации раствора гидроксида натрия, продолжительности и температуры процесса) на извлечение цианосодержащего компонента.

**Влияние продолжительности процесса.** Изучение влияния продолжительности процесса на выход цианида натрия проводили при температуре 293 К и концентрации раствора гидроксида натрия 20 %. Выбор температурных и концентрационных границ данного исследования обусловлен рядом факторов. Как известно, при высоких температурах под действием углекислого газа и влаги воздуха из цианида натрия происходит вытеснение токсичной синильной кислоты. Учитывая это, опыты проводили при значениях температуры не ниже комнатной.

Опыты проводили следующим образом. В конические колбы с притертой пробкой помещали навеску исходного сырья и 20 %-ный раствор гидроксида натрия при вышеуказанном соотношении. Затем колбы помещали на девятиячеистую мешалку-встряхиватель «Clpan water bath shaker type 357» с установленной температурой 293 К. Процесс осуществляли в режиме непрерывного перемешивания в течение 24 часов, с периодическим съемом колб через определенные промежутки времени: 2; 4; 6; 12; 18 и 24 часа. Далее готовую пульпу разделяли на жидкую и твердую фазы, затем в фильтрате определяли содержание свободных цианид-ионов.

Полученные данные приведены в таблице 3. Из данных таблицы следует, что максимальный выход продукта наблюдается через 18 часов от начала опыта. Дальнейшее увеличение длительности процесса не оказывает влияния на выход цианида натрия, который остается практически постоянным.

Влияние продолжительности процесса на выход цианида натрия

№ п/п	$\tau$ , час	$\omega(\text{NaCN})$ , %	$m(\text{NaCN})$ , г	Выход NaCN, %
1	2	0,01	0,073	14,314
2	6	0,02	0,0146	28,620
3	12	0,03	0,0219	49,940
4	18	0,05	0,0365	71,591
5	24	0,06	0,0365	71,591

**Влияние температуры.** Известно, что температура является немаловажным фактором в процессе получения цианидов щелочных металлов. Анализ полученной жидкой фазы показал (табл. 4), что с повышением температуры от 283 до 293 К увеличивается выход цианида натрия с 36 до 71,59 %, а ее дальнейший рост приводит к снижению выхода продукта и при 1308 К извлечение соли составляет всего 57,28 %.

Таблица 4

Влияние температуры на выход цианида натрия

№ п/п	T, К	$\omega(\text{NaCN})$ , %	$m(\text{NaCN})$ , г	Выход NaCN, %
1	0,025	0,018	0,018	35,80
2	0,05	0,037	0,037	71,59
3	0,045	0,033	0,033	64,44
4	0,04	0,029	0,029	57,28

**Влияние концентрации раствора гидроксида натрия.** Изучение влияния концентрации щелочного реагента на степень извлечения цианида натрия из твердой фазы котельного «молока» проводилось при оптимальной температуре 293 К и длительности процесса 18 часов. Для выщелачивания исходного сырья использовали 5; 10; 20 и 30 %-ные растворы гидроксида натрия, при этом условия опыта сохраняли прежними, как и в исследованиях по изучению влияния продолжительности и температуры на выход цианида натрия. Выход продукта контролировали по содержанию свободного цианида в продукционном растворе выщелачивания (табл. 5).

Таблица 5

Влияние концентрации раствора гидроксида натрия на выход цианида натрия

№ п/п	$\omega(\text{NaOH})$ , %	$\omega(\text{NaCN})$ , %	$m(\text{NaCN})$ , г	Выход NaCN, %
1	5	0,005	0,037	7,16
2	10	0,01	0,0073	14,32
3	20	0,05	0,037	71,59
4	30	0,06	0,037	85,92

Из данных таблицы видно, что с ростом концентрации раствора щелочи выход цианида натрия увеличивается и достигает максимального значения — 85,92 % при обработке сырья 30 %-ным раствором щелочи.

Исходя из полученных данных следует, что на извлечение цианида натрия из твердой фазы котельного «молока» оказывают влияние все рассмотренные параметры. Увеличение концентрации щелочного реагента, длительности процесса до 18 часов и повышение температуры процесса до 293 К приводят к максимальному выходу продукта, которое достигает 71–85 %. При этом дальнейшее увеличение продолжительности и температуры процесса на выход продукта не влияет, либо приводит к его уменьшению. Вместе с тем в раствор выщелачивания из твердой фазы котельного «молока» совместно с цианидом натрия, как основным продуктом, переходят сопутствующие компоненты, иначе говоря, образуется соль сложного состава. Следует отметить, что продукт с наименьшим содержанием примесных компонентов образуется при высоких температурах и использовании растворов гидроксида натрия с концентрацией более 20 %. Однако при нагревании смесей свыше 303 К

образуется ряд соединений с цементирующими свойствами, препятствующих проникновению щелочного реагента к цианосодержащим компонентам и отводу продуктов в раствор. Обработка твердой фазы котельного «молока» раствором гидроксида натрия с концентрацией более 30 % нежелательна, так как образуется труднофильтруемая пульпа, а также значительно увеличивается расход щелочи при практически не изменяющемся выходе продукта [3].

В связи с этим представлен способ получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котельного «молока» АО «Нодфос».

Получение целевого продукта предусматривает предварительную стабилизацию котельного «молока» раствором кислотной вытяжки феррофосфора, после чего жидкая фаза отделяется от твердой, последняя обрабатывается в течение 18 часов 20 %-ным раствором гидроксида натрия при температуре 293 К. Процесс получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котельного «молока» осуществляли по технологической схеме, представленной на рисунке 5.

Технологическая схема включает следующие этапы: отделение твердой фазы котельного «молока» от жидкой, обработку твердой фазы котельного «молока» раствором щелочи при непрерывном перемешивании, фильтрацию пульпы, кристаллизацию продукта из маточного раствора и высушивание соли.

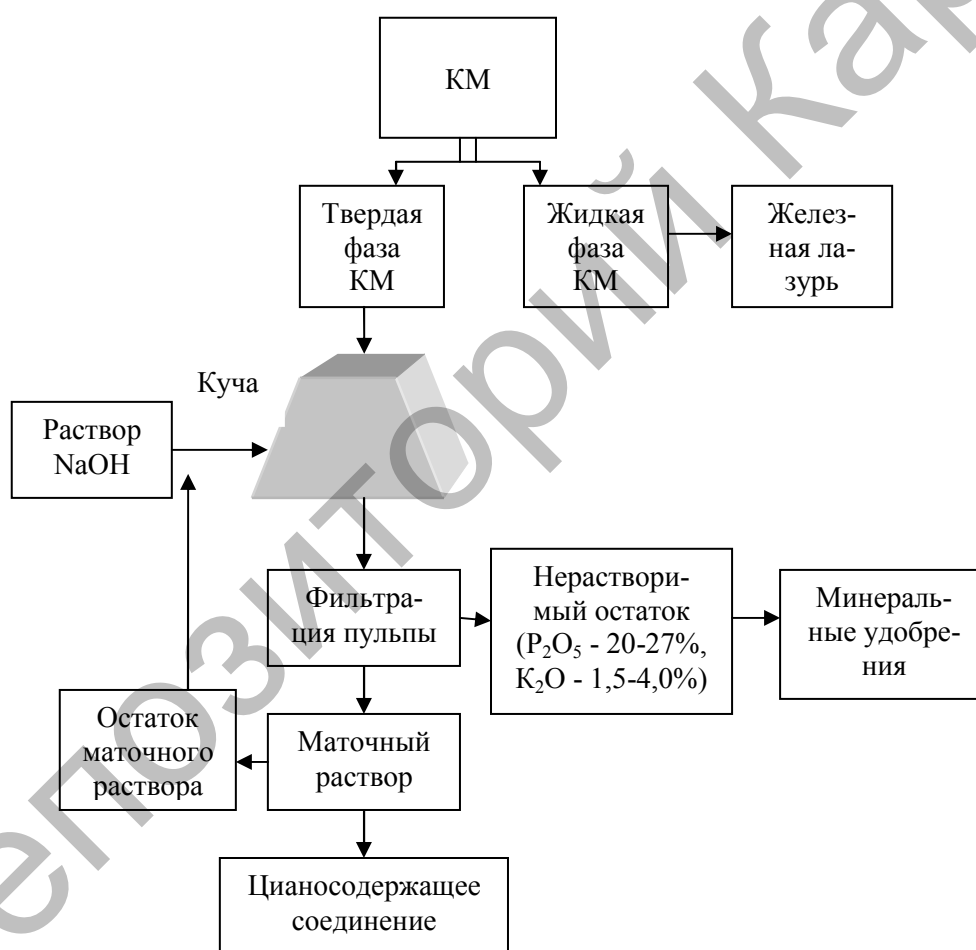


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котельного «молока»

На первой стадии процесса котельное «молоко» подвергается декантации, при этом жидкая фаза легко отделяется от твердой и направляется на получение других целевых продуктов («железной лазури», комплексных цианидов щелочных и щелочноземельных металлов др.). Твердая фаза котельного «молока» и 30 %-ный раствор щелочи при соотношении Т:Ж = 1:1 поступают в кучу.

Процесс непрерывного перемешивания пульпы проводился при комнатной температуре в течение 18 часов. Низкая температура процесса — 293 К является одним из преимуществ этого способа, поскольку отпадает необходимость в подогреве либо охлаждении исходного сырья. Готовая пульпа фильтруется с отделением нерастворимого осадка от маточного раствора, насыщенного цианидом

натрия. Из маточного раствора кристаллизуют продукт, который затем направляют на сушку, а сам раствор после отделения кристаллов снова возвращается в кучу, для обработки твердой фазы котельного «молока». Высушенный продукт, во избежание потерь цианида, закладывается в полиэтиленовые мешки и затем закатывается в железные бочки. Нерастворимый остаток, выделенный после выщелачивания, в котором содержание  $P_2O_5$  и  $K_2O$  составляет 20–27 % и 1,5–4,0 % соответственно, предлагается использовать для получения минеральных удобрений. Остаточное содержание цианида в этих осадках незначительно и согласно литературным данным его присутствие придаст этим удобрениям инсектицидные, фунгицидные и гербицидные свойства.

Описанная технологическая схема получения цианосодержащего соединения из твердой фазы котельного «молока» апробирована в заводских условиях на АО «Нодфос», и получена опытная партия продукта.

Химический и фазовый состав опытного образца цианосодержащего соединения, полученного из твердой фазы котельного «молока» по описанной технологической схеме, определяли классическими химическими и современными физико-химическими методами анализа (ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым).

Согласно результатам ИК-спектроскопического анализа в исследуемом образце частота валентных колебаний  $\nu C=N$  при  $2072$  ( $2080$ )  $cm^{-1}$  свидетельствует о присутствии простого цианида  $NaCN$  (рис. 6). В области важных колебаний  $C\equiv N$   $2000$ – $2200$   $cm^{-1}$  наблюдаются полосы, характерные для комплексного цианида  $Na_4[Fe(CN)_6]$  ( $2094$ ,  $2072$ ,  $2062$ ,  $2044$ ,  $2031$ ,  $2026$ ,  $2006$   $cm^{-1}$ ). Кроме того, в низкочастотной области полоса  $\nu M-C$  при  $584$   $cm^{-1}$  также относится к  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Характеристичные частоты при  $866$ ,  $1412$ ,  $1450$   $cm^{-1}$  указывают на поглощение карбонат-иона и вместе с другими полосами при  $264$ ,  $470$ ,  $1640$   $cm^{-1}$  относятся к соде. Наличие частот с максимумами у  $564$ ,  $1108$ ,  $1180$   $cm^{-1}$  указывают на присутствие фосфата натрия. На ИК-спектрах также отмечаются слабые пики, соответствующие  $SO_4^{2-}$ -аниону ( $688$ ,  $1630$ ,  $3260$   $cm^{-1}$ ).

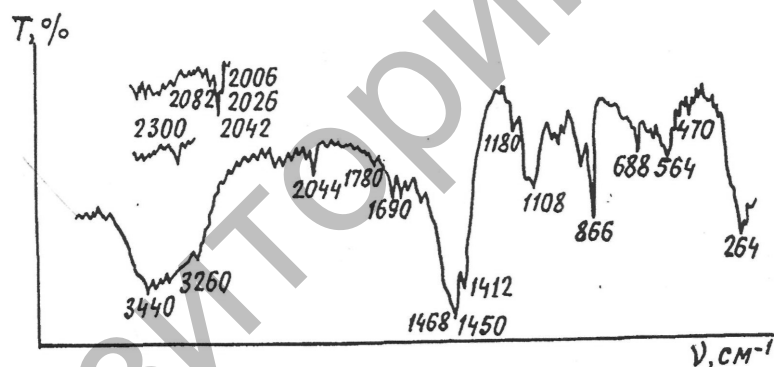


Рис. 6. ИК-спектр цианосодержащего соединения

Данные ИК-спектроскопического анализа полностью подтверждаются результатами рентгенофазовой идентификации (рис. 7). На дифрактограммах имеются четко выраженные линии с максимумами при  $1,66$ ;  $1,94$ ;  $2,76$   $\text{\AA}$ , соответствующие  $Na_4[Fe(CN)_6]$ , а интенсивный характеристичный пик со значением  $5,21$   $\text{\AA}$  однозначно принадлежит  $Na_3[Fe(CN)_6]$ . Линии, характеризующие цианид натрия ( $1,78$ ;  $2,05$ ;  $2,96$   $\text{\AA}$ ), идут в наложение с линиями других фаз, что затрудняет расшифровку полученной дифрактограммы. Как и на ИК-спектрах, на рассматриваемых дифрактограммах наблюдаются пики, характерные для соды  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  ( $2,01$ ;  $2,37$ ;  $2,67$ ;  $3,98$ ;  $5,21$   $\text{\AA}$ ), а дифракционные полосы с межплоскостным расстоянием  $2,19$  и  $1,74$   $\text{\AA}$  относятся к  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ . Исходя из анализа вышеизложенных данных цианосодержащее соединение из опытной партии, полученной из твердой фазы котельного «молока», представляет собой соль сложного состава. Согласно химическому анализу опытный образец содержит (масс. %):  $NaCN$  — 53;  $Na_4[Fe(CN)_6]$  — 8;  $Na_3[Fe(CN)_6]$  — 6;  $Na_2CO_3$  — 18;  $Na_3PO_4$  — 15. Как видно из результатов этого анализа, в полученном продукте количество цианосодержащего компонента в виде цианида натрия преобладает.

Таким образом, в составе цианосодержащего соединения, полученного из твердой фазы котельного «молока», наряду с простым цианидом натрия присутствуют гексацианоферраты (II и III), а также примеси в виде фосфатов и карбонатов натрия.

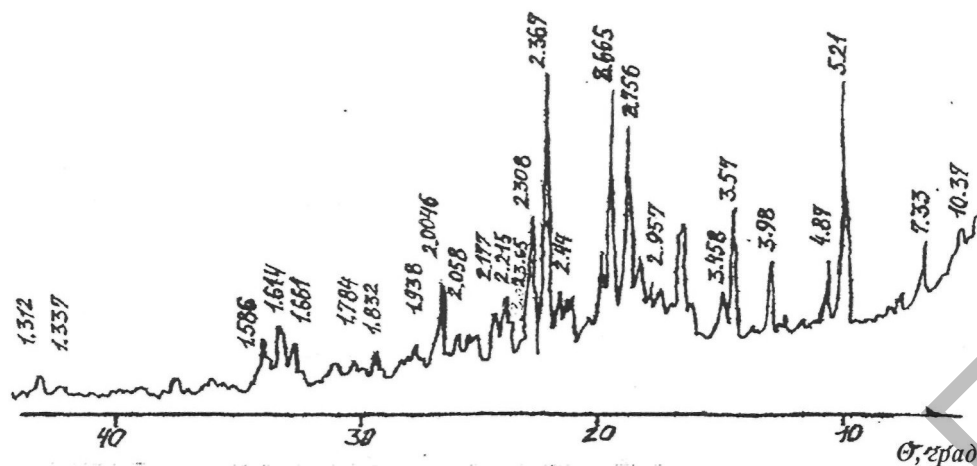


Рис. 7 Дифрактограмма цианосодержащего соединения

Цианосодержащее соединение, в состав которого входит масс. % NaCN — 53, производится по технологии, основанной на использовании отхода фосфорной промышленности — твердой фазы котельного «молока», поэтому себестоимость целевого продукта определяется, в основном, расходом щелочного реагента — NaOH. Исходя из того, что предлагаемая технологическая схема представляет собой замкнутый цикл производства, в котором используемый 30 %-ный раствор NaOH не выводится из цикла и возвращается снова для выщелачивания сырья, его расход на получение цианосодержащего соединения составляет всего 10–15 % от общего содержания в выщелачивающем растворе [4].

Таким образом, для получения цианосодержащего соединения используется техногенный отход производства. При этом расход электроэнергии на перемешивание пульпы минимальный, а затраты щелочи составляют всего 0,666 тонн на 1 тонну готовой продукции.

#### Список литературы

1. Келлер Т. Технология цианистых соединений. — Киев-Харьков: Гос. научно-техн. изд., 1934. — 215 с.
2. Петерс Г. Цианистые соединения и их применение в борьбе с вредителями. — Киев-Харьков: Гос. научно-техн. изд., 1935. — 195 с.
3. Пономарев Ю.Л., Лаврушев С.В. и др. Переработка котельного «молока» на удобрения. — Л.: Тр. ЛенНИИгипрохима, 1988. — С. 60–67.
4. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под. ред. С.Д.Эвенчика и А.А.Бродского. — М.: Химия, 1987. — 464 с.