

* Д. С. Аимбеков, * Е. С. Дюсембаев, * И. Ж. Айтураев, * Н. И. Айтураев,
** А. М. Бренер

Синильная кислота - инновационный путь утилизаций выбросных газов

(*ТОО "Түймекейт", г. Тараз)

(** Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова, г. Шымкент)

В работе проведен анализ мировых традиционных методов производства синильной кислоты и перспективности производства цианистых соединений инновационными технологиями из газообразных отходов.

В марте 2009 года Мажилис Казахстана ратифицировал Киотский протокол, который ограничивает выбросы парниковых газов(ПГ), в первую очередь это касается диоксида углерода (CO_2).

В настоящее время в возрастающем темпе растет спрос на технологию "органического синтеза", как одним из перспективных методов утилизации вредных выбросных газов в атмосферу. Одним из таких направлений является производство цианистых соединений, продукта органического синтеза. На фосфорном заводе НДФЗ в 90-х годах под руководством ученых Ахметова А.С. и Джусипбекова У.Ж. начато перспективное инновационное направление утилизации технологических отходов газа и коттрельного молока, получены образцы синего пигмента "Железная лазурь"и цианистого натрия. Проведены заводские испытания образцов. В связи с развалом и переходом завода в частные собственности эти работы были прекращены.

Цели настоящей работы заключается показать в кратком анализе мировых традиционных методов производства синильной кислоты и перспективности производства цианистых соединений из отходов.

Термин "цианид"относится к многочисленным природным и синтетическим химическим соединениям, имеющим в своем составе группу химических элементов CN, т.е. атома углерода и атома азота. В основном все цианистые соединения являются сильнодействующими ядами. Также имеются практически неядовитые цианистые соединения, красные и желтые кровяные соли (ферроцианиды и феррицианиды железа) $K_4Fe(CN)_6$; $K_3Fe(CN)_6$ и др.

I. Синильная кислота HCN. Главным цианистым соединением является синильная кислота - очень сильный яд нейротоксического действия, блокирует клеточную цитохромоксидазу, в результате чего возникает выраженная тканевая гипоксия. Смертельная доза синильной кислоты - 50 мг, подкожно - 1 мг/кг.

При вдыхании небольших концентраций синильной кислоты наблюдаются царапанье в горле, горький вкус во рту, головная боль, тошнота, рвота, боли в груди. При нарастании интоксикации урезается пульс, усиливается отдышка, развиваются судороги, наступает потеря сознания. При этом цианоз отсутствует (содержание кислорода в крови достаточное, нарушена его утилизация в тканях).

При вдыхании высоких концентраций синильной кислоты или при попадании еч внутрь появляются клонико-тонические судороги и почти мгновенная потеря сознания вследствие паралича дыхательного центра. Смерть может наступить в течении нескольких минут.

Синильная кислота и ее соли (цианиды) с каждым годом находят широкое и все возрастающее применение в промышленности и народном хозяйстве (производство органического стекла, синтетического волокна, синтетических аминокислот, например метионина, добыча золота, гальванические покрытия, фумигация).

Цианистый водород (цианистоводородная) или синильная кислота (HCN) - бесцветная, легко летучая жидкость, обладающая слабым запахом, напоминающим запах горького миндаля. Температура кипения $25,65^{\circ}C$, температура плавления(замерзания) - $13,4^{\circ}C$. Удельный вес при $15^{\circ}C$ равен 0,70. Плотность жидкости при $18^{\circ}C$ составляет $0,6967$ г/см³.

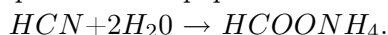
Максимальная концентрация при $20^{\circ}C$ равна 1100 мг/л. Относительная плотность пара синильной кислоты по воздуху пары синильной кислоты легче воздуха.

$$\Delta = \frac{M}{29} = \frac{27}{29} = 0.93$$

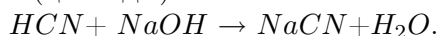
С водой синильная кислота смешивается во всех отношениях и хорошо растворяется в органических растворителях. Пары HCN горят голубоватым пламенем.

Химические свойства. Синильная кислота и ее водные растворы устойчивы лишь в присутствии стабилизаторов - небольших количеств свободных минеральных кислот. Без стабилизаторов и особенно в присутствии следов щелочей, синильная кислота постепенно темнеет, что связано с образованием продуктов ее полимеризации.

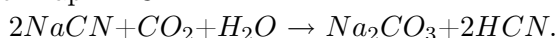
При кипячении водных растворов (а также в щелочной среде) частично идет гидролиз HCN с образованием формиата аммония:



Кислотные свойства синильной кислоты проявляются в том, что с щелочами она образует соли (цианиды):

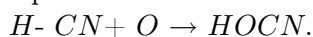


Синильная кислота очень слабая, вытесняется из солей даже угольной кислотой: поэтому под действием атмосферного воздуха, содержащего двуокись углерода, из цианидов выделяются пары HCN.

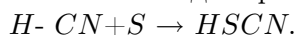


Соли синильной кислоты - цианиды - так же ядовиты, как и сама синильная кислота. Но они нелетучие. Цианиды образуют комплексные соединения с солями железа, меди, никели а др.

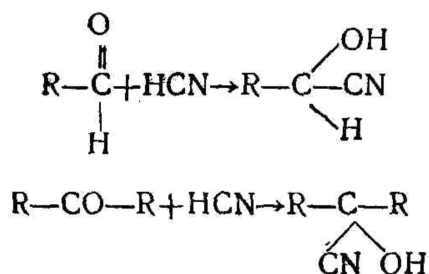
При окислении синильная кислота превращается в циановую кислоту, которая не ядовита.



Аналогично идет присоединение атома серы с образованием роданистоводородной кислоты:

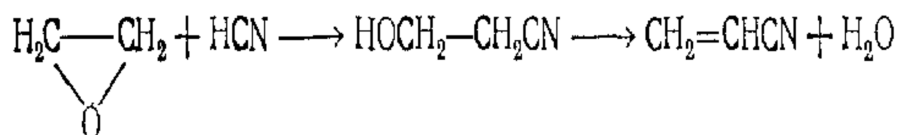


Синильная кислота легко присоединяется к альдегидам и кетонам с образованием оксинитрилов или циангидринов:

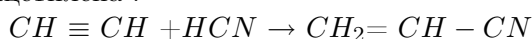


Этими реакциями широко пользуются в технике, например при получении органического стекла, и в лечебно-профилактической практике - при использовании глюкозы и диоксиацетона, так как оксинитрилы практически не токсичны.

В 30-40-е годы XX в. производство синильной кислоты стало сильно расширяться в связи с потребностью в акрилонитриле - исходном веществе для синтеза бутадиен-нитрильных каучуков. Первоначально акрилонитрил получали из синильной кислоты и окиси этилена



А позднее прямой промышленный синтез нитрила акриловой кислоты из синильной кислоты и ацетилен:

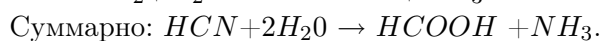
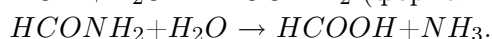


и далее в полимер - полиметилметакрилат. Этот синтез разработан в Германии (1940г) и в настоящее время используются в РФ, США и других странах. А позднее нитрила акриловой

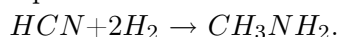
кислоты начали производить из ацетальдегида и цианистого водорода (синильной кислоты) по методу разработанной фирмой "Knapsack" (ФРГ). Изделия из этого материала "органического стекла" быстро нашли применения в авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. В 1994 году 36 золотодобывающих предприятий США, Западной Европы и Японии использовали 44 установки для получения цианистого водорода общим объемом производства более 1 млрд. килограмм. Компания ДюПонт (DuPont), частично или полностью находящаяся в частной собственности, является лидером в производстве цианистого водорода, выпуская 38% этого вещества от общего объема производства в сумме, доля всех остальных предприятий по производству цианистого водорода не превышает 7% каждого в отдельности.

В 50-е годы потребовалось большое количество акрилонитрила для выработки волокна "орлон", в связи с чем выпуск синильной кислоты значительно возрос.

Химическая природа синильной кислоты как нитрила муравьиной кислоты выясняется реакцией омыления синильной кислоты, приводящей к образованию муравьиной кислоты:



При восстановлении синильной кислоты получается метиламин:



Жидкая синильная кислота способна к полимеризации, которая сопровождается образованием твердых и газообразных продуктов и разогреванием. Полимеризация иногда протекает настолько бурно, что приводит к разрыву оболочек, в которых хранится синильная кислота.

Поэтому синильную кислоту обычно стабилизируют. Стабилизаторами, т. е. веществами, препятствующими полимеризации, являются серная и фосфорная кислоты, добавляемые к синильной кислоте в количестве 2%. При наличии в синильной кислоте этих кислот в указанном количестве синильная кислота устойчива.

II. Цианид натрия NaCN. Цианид натрия NaCN чаще других химических элементов используется в производстве золота при извлечении желтого металла из золотоносной руды, несмотря на то, что разливы и утечки цианида чрезвычайно токсичны для окружающей среды, растительных форм жизни и человека.

Цианид натрия способен вбирать до 97% золота, включая мельчайшие частицы желтого металла, невидимые невооруженным глазом. Это свойство извлечения золота из руды и делает его таким привлекательным для золотодобытчиков.

Технология выщелачивания золота с применением цианида приобрела особую популярность после замены того, устаревшим ртутным технологиям производства золота в 1960-х гг.

Цианистый натрий NaCN образует бесцветные кристаллы кубической формы. Кристаллизуется с двумя и с одной молекулой воды, а выше 34,7°C - в безводной форме. Температура плавления безводной соли 563,7°C. Насыщенный водный раствор содержит при 0°C 43,4%, при 34,7°C 82,0% NaCN.

Цианид натрия упаковывают в железные барабаны весом до 100 кг или в железные банки весом до 10 кг. Барабаны и банки помещают в фанерные барабаны с дощатыми днищами. При работе с цианидами натрия необходимо строго соблюдать правила безопасности обращения с высокотоксичными отравляющими веществами. Аппаратура должна быть абсолютно герметизирована. При вскрытии аппаратуры и тары, а также при содержании в воздухе более 0,05-0,06 мг HCN на 1 л необходимо пользоваться противогазом.

В выбрасываемых в атмосферу газах допустимое санитарными нормами содержание HCN составляет 0,0003 мг/л.

III. Производства. В СНГ имеются производства цианида в г.Рустави "АЗОТ"Грузия и в г. Дзержинск "Корунд"РФ. Основные производители цианида натрия являются Германия, Корея, США и Китай.

Золото добывающие промышленности применяют цианистый натрий содержанием NaCN не менее 97%. Высококачественный цианид натрия получает только путем нейтрализаций си-

нильной кислоты с щелочью. Корунд выпускает цианаплав содержание NaCN не более 50%, поэтому для выщелачивания золота не применяется.

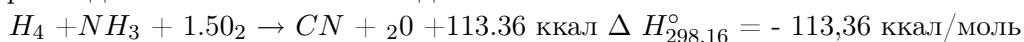
В Республике Казахстан несмотря на то, что синильная кислота является одним из наиболее распространенным исходным сырьем химического производства - оргсинтеза, не применяется отсутствием оргсинтеза и применяется только в виде цианистого натрия на золото добывающей и производящей промышленности.

В настоящий момент в крупнотоннажных масштабах во всех развитых странах синильная кислота производится тремя способами:

1. Метод Андрусова: прямой синтез из аммиака и метана в присутствии воздуха и платинового катализатора при высокой температуре:



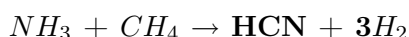
Каталитическое окисление смеси аммиака и метана кислородом воздуха. Образование синильной кислоты в результате неполного окисления смеси метана и аммиака (окислительный аммонолиз метана) с применением металлов платиновой группы как катализаторов сопровождается значительным выделением тепла:



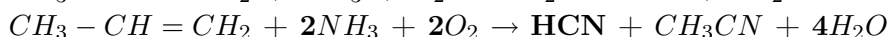
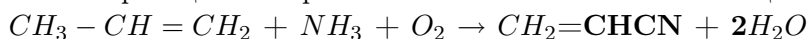
Реакция является автотермической: однажды подогретая на платине смесь аммиака, метана и воздуха продолжает в дальнейшем превращаться с большой скоростью без внешнего подогрева. Эта реакция используется в настоящее время для промышленного производства синильной кислоты во всех развитых странах.

Впервые способ был опубликован в 1931-1933 гг. Андруссовым в Германии (I. G. Farbenindustrie). Смесь аммиака (10- 12 объемы. %), метана (12-13 объемн. %) и воздуха (78-75 объемн. %) пропускают над катализатором в виде сеток из сплава 90% Pt (платина) и 10% Rh (родий) со скоростью 200-400 л/ч на 1 см² рабочего сечения реактора (линейная скорость 50-100 см/сек) при температуре на катализаторе 900-1100°C. Степень конверсии аммиака в синильную кислоту 60-62%; 10-15% аммиака сгорает до N₂ и H₂O, а 20-25% остается непрореагировавшим. Вместо платины с родием , рекомендуется применять также сплав Pt+Ir платины с иридием (3%) как более прочный в условиях реакции.

2. Метод ВМА (Blausure aus Methan und Ammoniak) или "Шовингэнпроцесса, запатентованный фирмой Degussa: прямой синтез из аммиака и метана в присутствии платинового катализатора при высокой температуре:



3. Побочный продукт при производстве акрилонитрила путем окислительного аммонолиза пропилена, разработанный фирмой Standard Oil,- окислением пропилена и аммиака кислородом воздуха на висмут-фосфор-молибденовом катализаторе сопровождается побочными реакциями образования синильной кислоты и ацетонитрила:



На 1 т акрилонитрила получается 0,1-0,12 т синильной кислоты.

Выводы:

1. Проведенные научно-исследовательские работы на пилотной полупромышленной установке НДФЗ по получению образцов синих и цветных цианистых пигментов.

2. На представлений синий образец пигмента из отхода НДФЗ "Лазурь НДФЗ" Заключение ЧФ НИПРОИНС:[1].

- Представленный синий образец отход производства НДФЗ не может использоваться взамен железной лазури из - за сравнительно низких показателей качества:

красящая способность, укрывистость, маслосмекость. - Синий образец, состоящий в основном из смеси ферроцианидов и фосфатов железа (III) может быть использован в качестве нового наполнителя - пигмента при условии доведения продукта до рН суспензии не менее 4. - В связи с дефицитом синих пигментов в стране целесообразно разработать технические условия на отход производства Новоджабульского фосфорного завода и рецептуру краски или эмали на его основе.

3. Результаты испытания АО "Акбакайский ГОК": высококонцентрированного (42000 мг/л 4,2%) образца раствора цианида натрия полученного из отхода НДФЗ по сравнению с базовым производства "Байер" (ФРГ). Извлечение в раствор золота составила 88 % против 82% (ФРГ).

Вышеизложенные факты дает основания возможности организации крупнотоннажного производства цианистых соединений в частности "Синильной кислоты" из технологических отходов производства элементарного фосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заключение ЧФ НИПРОИНС: "На синий образец отхода производства НДФЗ"14.02.1991.
2. Ахметов А.С., Джусипбеков У.Ж., Айтураев И.Ж., Байбурина Ж.М., Джусипбекова Ж.Ж., Джусупов Б. М. Патент РК №14989 "Способ получения железной лазури"04.08.95.
3. Акт стендовых испытаний на АО "Акбакайский ГОК"10.10.96.
4. Тшанов А. К., Шотбаков К.К., Айтураев И. Ж., Аимбеков Д.С. Патент РК №4267 "Способ извлечения золота"12.12.96.
5. Джусипбеков У.Ж., Бержанов Д.С., Айтураев И. Ж., Алимбеков Ж.С., Раимжанова М.М. Предпатент РК 4/2006 "Способ получения железной лазури"07.04.96.

Аимбеков Д.С., Дюсембаев Е.С., Айтураев И.Ж., Айтураев Н.И., Бренер А.М.

Нілдегіш қышқыл - лақтырылатын газдардың пайдалану нлдегіш жолы

Жұмысымызда дүниежүзілік нлдегіш қышқыл өндірісінің дүниежүзілік дәстүрлі әдістерін және цианды қосулардың инновациялық технологиялармен газ тәрізді қалдықтардан өндіріс болашақтығы.

Aimbekov D.S. , Dyusembaev E.S., Aituraev I.Zh., Aituraev N.I., Brenner A.M.

Hydrogen cyanide - innovation way to dispose of throwing gazes

In work the analysis of world traditional methods of manufacture of hydrocyanic acid and perspectivity of manufacture of cyanic connections by innovative technologies from a gaseous waste is carried out.

Поступила в редакцию 14.05.10

Рекомендована к печати 29.05.10