



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012125798/05, 20.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2014 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 27.05.2014 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2005/070752 A1, 31.03.2005. KZ 13647 B, 15.12.2009. МИЛОВАНОВ Л.В., Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии, Москва, Металлургия, 1971, с.с. 135, 172, 352. RU 2312071 C2, 10.12.2007. SU 789411 A, 23.12.1980. US 4769154 A, 06.09.1988. JP S54156341 A, 10.12.1979. CN 102101708 A, 22.06.2011

Адрес для переписки:

664025, г.Иркутск, ГСП-158, б. Гагарина, 38,  
ОАО "Иргиредмет", патентно-лицензионный  
отдел

(72) Автор(ы):

**Петров Владимир Феофанович (RU),  
Петров Сергей Владимирович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество "Иркутский  
научно-исследовательский институт  
благородных и редких металлов и алмазов"  
(RU)**

**(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЦИАНИДСОДЕРЖАЩИХ ПУЛЬП "АКТИВНЫМ" ХЛОРОМ**

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано на предприятиях цветной металлургии и золотодобывающей промышленности для очистки цианидсодержащих пульп и сточных вод, образующихся при переработке руд и концентратов и содержащих в твердой фазе минералы. Для осуществления способа цианидсодержащие пульпы обрабатывают при перемешивании «активным» хлором, который периодически или непрерывно вводят в зону реакции. При этом «активный» хлор подают таким образом, чтобы его концентрация в жидкой

фазе пульпы не превышала 10 мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал составлял 50-200 мВ, и в этих условиях пульпу выдерживают в течение 0,5-3 часов. Очистку проводят в нетермостатированных реакторах при одновременной постоянной и/или импульсной подаче «активного» хлора и щелочного агента. Способ не требует нагрева и/или термостатирования и обеспечивает глубокое удаление цианидов, тиоцианатов и тяжелых металлов при минимальном расходе реагентов.  
2 пр.

RU 2 517 507 C2

RU 2 517 507 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 517 507**<sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/76* (2006.01)  
*C02F 101/18* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012125798/05, 20.06.2012

(24) Effective date for property rights:  
20.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 20.06.2012

(43) Application published: 20.01.2014 Bull. № 2

(45) Date of publication: 27.05.2014 Bull. № 15

Mail address:

664025, g.Irkutsk, GSP-158, b. Gagarina, 38, OAO  
"Irgiredmet", patentno-litsenzionnyj otdel

(72) Inventor(s):

Petrov Vladimir Feofanovich (RU),  
Petrov Sergej Vladimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo "Irkutskij  
nauchno-issledovatel'skij institut blagorodnykh  
i redkikh metallov i almazov" (RU)

(54) **METHOD OF TREATING CYANIDE-CONTAINING PULP WITH "ACTIVE" CHLORINE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used at nonferrous metallurgical companies and in the gold mining industry to treat cyanide-containing pulp and waste water formed when processing ore and concentrates and containing minerals in solid phase. To carry out the method, cyanide-containing pulp is treated while stirring with "active" chlorine, which is periodically or continuously fed into the reaction zone. The "active" chlorine is fed such that its concentration in the liquid phase of the pulp does not exceed 10 mg/l and the redox potential

is 50-200 mV, and the pulp is held in these conditions for 0.5-3 hours. Treatment is carried out in non-temperature controlled reactors with simultaneous constant and/or pulsed supply of "active" chlorine and an alkaline agent.

EFFECT: method does not require heating and/or temperature control and provides thorough removal of cyanides, thiocyanates and heavy metals with minimal reagent consumption.

2 ex

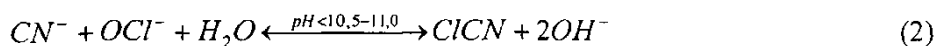
R U 2 5 1 7 5 0 7 C 2

R U 2 5 1 7 5 0 7 C 2

Изобретение относится к области очистки цианидсодержащих сточных вод, в частности к очистке пульп, образующихся при переработке руд и концентратов и содержащих в твердой фазе минералы, например сульфиды, способные вступать в реакцию с «активным» хлором, в жидкой фазе такие токсичные примеси, как цианиды, тиоцианаты и тяжелые металлы. Способ может найти применение на предприятиях цветной металлургии и золотодобывающей промышленности.

Известен способ удаления цианидов из сточных вод, включающий их подкисление и хлорирование (обработку «активным» хлором) при температуре не ниже 80°C [1].

Недостатком способа является проведение реакции при повышенной температуре, что требует использования сложных аппаратов, способных поддерживать необходимый нагрев. Повышенная температура в сочетании с подкислением реакционной среды приводит к образованию летучих соединений - синильной кислоты и промежуточного продукта взаимодействия «активного» хлора и цианида - хлорциана (уравнения 1 и 2), что требует использования специальных технических решений для улавливания и детоксикации этих газов. Про возможность удаления тиоцианатов не упоминается.



Известен способ удаления цианидов при значениях окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) от -200 до +275 мВ, измеряемого с помощью пары золотой-хлорсеребряный электродов, и рН 8,5-9,0 [2].

Недостатком способа является проведение очистки при значениях рН 8,5-9,0, что приводит к образованию токсичного хлорциана (уравнение 2) и ухудшению качества детоксикации из-за обратного разрушения ClCN до цианида при неизбежном снижении концентрации «активного» хлора (в соответствии с уравнением 2 гипохлорит-иона) в обработанных отходах или сточных водах. Про возможность удаления тиоцианатов не упоминается.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ очистки отработанных растворов, содержащих как свободные цианиды, так и их комплексные формы. Способ заключается в нагреве вод, содержащих указанные токсичные соединения и щелочь в диапазоне от комнатной температуры до точки кипения, поддержание требуемой степени нагрева в специальном реакторе и обработку растворов «активным» хлором (гипохлоритом). Гипохлорит периодически или непрерывно вводится в зону реакции. Процесс завершается при обнаружении гипохлорита в обрабатываемых отходах [3]. Из описания изобретения следует, что с помощью этого способа может проводиться очистка как растворов, так и пульп. Про возможность удаления тиоцианатов не упоминается.

Недостатком способа является проведение очистки при повышенной температуре, необходимость поддерживать требуемую температуру при проведении реакции с помощью специального аппарата, что усложняет аппаратное оформление схемы. Контроль окончания процесса детоксикации по появлению гипохлорита в обрабатываемых отходах, как будет показано ниже, не может эффективно применяться для пульп, содержащих в твердой фазе сульфиды и другие примеси, вступающие в реакцию с «активным» хлором.

Задачей изобретения является устранение указанных недостатков, за счет проведения очистки пульп при остаточной концентрации «активного» хлора не более 10 мг/л, что позволяет снизить потребление реагента и повысить качество обезвреживания и помимо

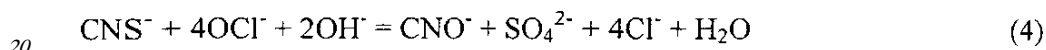
свободных и комплексных цианидов удалить тиоцианаты.

На реагентную обработку температурный фактор не оказывает влияния, термостатирование не требуется, процесс может проводиться в стандартных контактных чанах.

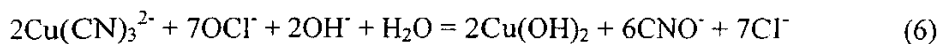
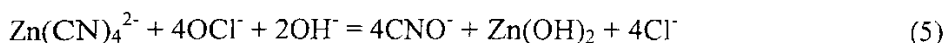
5 Технический результат достигается тем, что в способе очистки цианидсодержащих пульп «активным» хлором, заключающимся в обработке пульпы при перемешивании «активным» хлором, который периодически или непрерывно вводится в зону реакции, «активный» хлор подают таким образом, чтобы его концентрация в жидкой фазе пульпы не превышала 10 мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал в жидкой фазе  
10 составлял 50-200 мВ, и в этих условиях пульпу выдерживают в течение 0,5-3 часов.

Сущность способа заключается в следующем. Пульпы, содержащие цианиды, тиоцианаты и тяжелые металлы, подвергают обработке при перемешивании и постоянной и/или импульсной подаче в зону реакции «активного» хлора и щелочного агента, например едкого натра или извести. Под термином «активный» хлор подразумевается  
15 любое вещество (например, различные гипохлориты, хлор-газ и т.п.), способное выделять в процессе реакции элементарный хлор.

При этом происходит окисление цианидов и тиоцианатов:



окисление и удаление цианидных комплексов металлов (на примере цинка и меди):



25 при обработке пульп, содержащих в твердой фазе сульфиды или другие минералы, способные окисляться «активным» хлором, наблюдается протекание конкурирующих реакций (на примере элементарной серы):



30 На конкурирующие реакции может расходоваться значительное количество «активного» хлора и щелочного агента. Ухудшается качество очистки, т.к. окислитель быстро поглощается твердой фазой и снижается его доступность для целевой реакции. Значимость этого процесса возрастает по мере увеличения концентрации «активного» хлора в растворе.

35 Интенсивность конкурирующих реакций может быть снижена за счет введения процесса очистки в следующих условиях:

«Активный» хлор дозируют таким образом, чтобы окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), измеренный с помощью пары золотой-хлорсеребряный электродов, составлял 0-+250 мВ, предпочтительно +50-+200 мВ. Щелочной агент дозируют таким образом, чтобы значение рН составляло 10,5-12,0, предпочтительно 11,0-11,4. В этих  
40 условиях концентрация «активного» хлора в жидкой фазе пульпы не превышает 10 мг/л (в случае импульсной подачи реагентов этот показатель может многократно достигать нулевых значений). При таком содержании окислителя его взаимодействие с твердой фазой минимально.

45 В этих условиях отходы выдерживают в течение 0,5-3,0 часов, что позволяет провести очистку от токсичных веществ, содержащихся как в жидкой фазе, так и сорбированных на твердой фазе. При выдержке отходов менее 0,5 часа требуемое качество очистки не достигается, более 3,0 часов выдержку проводить экономически нецелесообразно. Появление в жидкой фазе «активного» хлора не является сигналом окончания процесса,

т.к. токсичные примеси, ассоциированные с минералами отходов, в этом случае остаются в неизменном виде. Температура проведения реакции не влияет на качество очистки и расход реагентов и определяется температурой пульпы, поступающей на обработку, что обычно составляет 10-35°C. При проведении реакции этот параметр может  
5 изменяться без ущерба для технологических показателей, т.к. обработка проводится в стандартных нетермостатированных контактных чанах.

Очищенные отходы направляются на сброс в хвостохранилище.

Проведение очистки пульп при постоянной и/или импульсной подаче «активного» хлора и щелочного агента, проведение обработки отходов при концентрации  
10 «активного» хлора в жидкой фазе пульпы не более чем 10 мг/л в течение 0,5-3,0 часов в стандартных нетермостатированных контактных чанах, возможность удаления тиоцианатов отличают предложенное решение от прототипа и обуславливают соответствие заявляемого предложения критерию «новизна».

Из уровня техники не выявлено технических решений, имеющих признаки, совпадающие с отличительными признаками предлагаемого изобретения, поэтому  
15 данное предложение соответствует критерию «изобретательский уровень».

Предлагаемый способ очистки цианидсодержащих пульп обладает рядом преимуществ: достигается глубокое удаление цианидов, тяжелых металлов, а также тиоцианатов при минимальном расходе реагентов; процесс отличается простым  
20 аппаратурным оформлением и не требует использования технических решений, предусматривающих нагрев отходов и/или их термостатирование.

Способ подтверждается следующими примерами.

Пример 1. В соответствии с прототипом обезвреживали пульпу, содержащую в жидкой фазе 794 мг/л  $CN^-$ , 953 мг/л  $SCN^-$ , 430 мг/л меди, 8,6 мг/л цинка и 0,48 мг/л никеля.  
25 Твердая фаза содержала 15,3% сульфидной серы. Соотношение жидкое/твердое составляло 1:1. Реакцию проводили в термостатированной стеклянной емкости объемом 1 литр, снабженной механическим перемешиванием при постоянной температуре 26°C. В емкость с отходами добавили известковое молоко в количестве 3,2 кг/т. Затем с  
30 постоянной скоростью начали подавать «активный» хлор в виде раствора гипохлорита кальция. Процесс был завершен при появлении в жидкой фазе отходов «активного» хлора, его концентрация составила 17 мг/л, расход «активного» хлора составил 9,2 кг/т. Значение рН на момент завершения эксперимента - 11,2. Из обезвреженных отходов было отобрано две пробы на анализ: первая сразу после завершения реакции, вторая  
35 через 2 часа. В пробе №1 было зафиксировано следующее: концентрация цианидов в жидкой фазе - 0,23 мг/л, тиоцианатов - 0,47 мг/л, меди - 0,12 мг/л, цинка - 0,025 мг/л, никеля - ниже предела обнаружения. В пробе №2: цианиды - 15 мг/л, тиоцианаты - 28 мг/л, медь - 0,18 мг/л, цинк - 0,030 мг/л, никель - ниже предела обнаружения.

При проведении обработки пульп, содержащих сульфидные минералы, в соответствии с прототипом не достигается глубокого удаления цианидов, тиоцианатов, ионов меди  
40 и цинка.

Обработка той же пульпы по предлагаемому способу проводили следующим образом. Реакцию проводили в стеклянной емкости, снабженной механическим перемешиванием, объемом 1 литр. Исходная температура отходов составляла 20°C. Значение ОВП  
45 замерялось парой золотой-хлорсеребряный электродов, рН измерялось стеклянным электродом. В емкость начали с постоянной скоростью подавать «активный» хлор в виде раствора гипохлорита кальция. По мере развития процесса наблюдалось снижение рН, требуемый уровень (11,0-11,4) поддерживался постоянной добавкой известкового молока. При достижении ОВП значения +180 мВ подача «активного» хлора была

отрегулирована таким образом, чтобы значение этого параметра находилось в пределах +50-+200 мВ. В жидкой фазе содержание «активного» хлора не превышало 7 мг/л. В этих условиях проба выдерживалась в течение 1,5 часов. На момент завершения эксперимента температура пульпы составила 26°C. Расход «активного» хлора составил 10,1 кг/т, извести - 2,7 кг/т. Из обезвреженных отходов было отобрано две пробы на анализ. Первая сразу после завершения процесса, вторая через 2 часа. В пробе №1 было зафиксировано следующее: концентрация цианидов в жидкой фазе - 0,05 мг/л, тиоцианатов - 0,09 мг/л, меди - 0,13 мг/л, цинка - 0,025 мг/л, никеля - ниже предела обнаружения. В пробе №2: цианиды - 0,06 мг/л, тиоцианаты - 0,08 мг/л, медь - 0,13 мг/л, цинк - 0,022 мг/л, никель - ниже предела обнаружения.

При проведении обработки пульп, содержащих сульфидные минералы, в соответствии с предлагаемым способом, глубина удаления токсичных примесей из жидкой фазы значительно выше.

Пример 2. Обработывали те же отходы, что и в Примере 1. Реакцию проводили в стеклянной емкости, снабженной механическим перемешиванием, объемом 1 литр. Исходная температура отходов составляла 20°C. Значение ОВП замерялось парой золотой-хлорсеребряный электродов, рН измерялось стеклянным электродом. В емкость начали с постоянной скоростью подавать «активный» хлор в виде раствора гипохлорита кальция. По мере развития процесса наблюдалось снижение рН, требуемый уровень (11,0-11,4) поддерживался постоянной добавкой известкового молока. При достижении ОВП значения +280 мВ «активный» хлор стали вводить в импульсном режиме таким образом, чтобы значение ОВП находилось в пределах +250-+300 мВ. Одновременно с помощью перистальтических насосов в реактор стали подавать исходную пульпу и удалять обезвреженную пульпу. Скорость прокачки отходов через емкость была выбрана таким образом, чтобы продолжительность контакта составляла 1,5 часа. В этом режиме установка проработала в течение 10 часов. При проведении эксперимента содержание «активного» хлора в жидкой фазе находилось на уровне 15-30 мг/л, температура - 25°C. Расход «активного» хлора составил 14,3 кг/т, извести - 3,8 кг/т. В жидкой фазе обезвреженных отходов концентрация цианидов составила 0,07 мг/л, тиоцианатов - 0,06 мг/л, меди - 0,13 мг/л, цинка - 0,015 мг/л, никеля - ниже предела обнаружения.

На этой же установке, в режиме непрерывной подачи хвостов, была проведена обработка таких же отходов по предлагаемому способу. Отличие от примера, приведенного выше, заключалось в значении ОВП при реагентной обработке. Этот параметр поддерживался в пределах +50-+200 мВ «активным» хлором, вводимым в импульсном режиме. При проведении эксперимента содержание «активного» хлора в жидкой фазе находилось на уровне 0-10 мг/л, температура - 24°C. Расход «активного» хлора составил 9,8 кг/т, извести - 2,7 кг/т. В жидкой фазе обезвреженных отходов концентрация цианидов составила 0,06 мг/л, тиоцианатов - 0,08 мг/л, меди - 0,12 мг/л, цинка - 0,023 мг/л, никеля - ниже предела обнаружения.

При проведении обработки пульп, содержащих сульфидные минералы, в соответствии с предлагаемым способом достигается глубокое удаление токсичных примесей при минимальном расходе реагентов.

Предлагаемый способ очистки цианидсодержащих пульп позволяет достичь высокой глубины удаления цианидов, тиоцианатов и тяжелых металлов при минимальном расходе реагентов, процесс отличается простым аппаратным оформлением и не требует использования технических решений, предусматривающих нагрев отходов и/или их термостатирование

## Источники информации

1. Yel S. Sury, Melyia J. Guilory; Clba-Geigy Corporation. Process for soluble cyanide removal from wastewater streams. Пат. 4176060, США, C01B 1/36, №866439, Заявл. 3.01.1978, Оpubл. 27.12.1979.

5 2. Wallace & Tiernan Inc. Treatment of Cyanide Solutions. Пат. 759109, C01C 3/20; C02F 1/76, №23357/54, Заявл. 11.09.1954, Оpubл. 10.11.1956.

3. Ryuji Kojima, Humihide Nakamura, Yoshiyasu Yoneyama, Kuniji Yashiro, Toshiko Totsuka; Method for treating cyanide waste liquid. Пат. 2005070752, C02F 1/02; C02F 1/76; C02F 1/00; C02F 1/68, №10/494707, Заявл. 7.12.2002, Оpubл. 31.03.2005.

10

## Формула изобретения

Способ очистки цианидсодержащих пульп «активным» хлором, заключающийся в  
обработке пульпы при перемешивании «активным» хлором, который периодически  
или непрерывно вводится в зону реакции, отличающийся тем, что «активный» хлор  
15 подают таким образом, чтобы его концентрация в жидкой фазе пульпы не превышала  
10 мг/л, а окислительно-восстановительный потенциал составлял 50-200 мВ, и в этих  
условиях пульпу выдерживают в течение 0,5-3 часов.

20

25

30

35

40

45