



(51) МПК
C02F 1/72 (2006.01)
C01C 3/08 (2006.01)
C01B 15/10 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010124769/05, 16.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 16.06.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2010

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2011 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.05.2012 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5207925 А, 04.05.1993. RU 2008109549 А, 10.09.2009. RU 2389695 С1, 20.05.2010. US 5204008 А, 20.04.1993. JP 2000-237769 А, 05.09.2000.

Адрес для переписки:

664025, г.Иркутск, ГСП-158, б-р 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" (ОАО "Иргиредмет") (RU)**

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЦИАНИДСОДЕРЖАЩИХ ВОД

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано на предприятиях цветной металлургии, золотодобывающей промышленности и на гальваническом производстве. Для осуществления способа проводят обработку цианидсодержащих сточных вод перкарбонатсодержащим реагентом при перемешивании и при содержании в водах ионов меди не более 20 мг/л без подачи каких-либо катализаторов, активаторов или регуляторов рН среды в зону реакции. Затем обрабатываемые воды выдерживают без перемешивания в течение времени, достаточного для завершения окислительных

процессов. Удаление цианидов и тиоцианатов происходит за счет окислительных реакций, тяжелые металлы осаждаются в виде карбонатов и гидроксидов. Способ обеспечивает совместную очистку вод от цианидов, тиоцианатов и тяжелых металлов при минимальном расходе окисляющего реагента, улучшает санитарные условия при их обезвреживании за счет использования малотоксичного, практически не пылящего, удобного в обращении и транспортировке реагента и исключения вторичного загрязнения вод, снижающего экологическую нагрузку в районе размещения промышленного объекта. 1 ил., 2 табл., 4 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 450 979** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C02F 1/72 (2006.01)
C01C 3/08 (2006.01)
C01B 15/10 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010124769/05, 16.06.2010**

(24) Effective date for property rights:
16.06.2010

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2010**

(43) Application published: **27.12.2011 Bull. 36**

(45) Date of publication: **20.05.2012 Bull. 14**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo "Irkutskij
nauchno-issledovatel'skij institut blagorodnykh
i redkikh metallov i almazov" (OAO "Irgiredmet")
(RU)**

(54) **METHOD OF TREATING CYANIDE-CONTAINING WATER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: cyanide-containing waste water is treated with a percarbonate-containing reagent while stirring, with copper ion content in the water of not more than 20 mg/l, without adding any catalysts, activators or medium pH regulators into the reaction zone. The treated water is then held without stirring for a period of time which is sufficient to complete oxidation processes. Cyanides and thiocyanates are removed through oxidation reactions. Heavy metals

are deposited in form of carbonates and hydroxides.

EFFECT: method enables combined purification of water from cyanides, thiocyanates and heavy metals with minimum consumption of oxidant, improves sanitary conditions during decontamination owing to use of a low-toxic, virtually dustless, easy to handle and transport reagent and preventing secondary water contamination, which reduces the environmental load in an area where an industrial facility is located.

1 dwg, 2 tbl, 4 ex

RU 2 4 5 0 9 7 9 C 2

RU 2 4 5 0 9 7 9 C 2

Изобретение относится к способам очистки вод, содержащих цианиды, тиоцианаты и тяжелые металлы, и может найти применение на предприятиях цветной металлургии, золотодобывающей промышленности и в гальваническом производстве.

Известен способ удаления цианидов из водных растворов посредством их обработки смесью SO_2 и воздуха в присутствии катализатора - ионов меди [1].

Недостатком способа является сложность технологического оформления процесса, требуется введение в зону реакции ионов меди, выступающих в качестве катализатора, не достигается требуемая глубина очистки от тиоцианатов, очищенные воды содержат продукты распада реагентов - сульфаты.

Известен способ очистки цианидсодержащих вод гипохлоритом кальция или натрия. Процесс протекает в щелочной среде ($\text{pH} > 10,5$), что требует введения в зону реакции щелочных агентов: CaO , NaOH и т.п. Способ позволяет эффективно удалять из раствора цианиды, тиоцианаты и тяжелые металлы. Введения катализаторов для интенсификации химических реакций не требуется [2].

Недостатком способа является использование опасного при транспортировке, хранении и промышленном использовании токсичного реагента - гипохлорита кальция, требуется введение в зону реакции щелочных агентов для поддержания заданного уровня pH . Обработанные воды загрязняются хлоридами, являющимися продуктами распада реагентов.

Известен способ удаления свободных цианидов и комплексных цианидов из растворов посредством их обработки перекисью водорода в присутствии катализатора [3].

Недостатком способа является использование опасного при транспортировке и хранении реагента - перекиси водорода, требуется введение в зону реакции ионов меди в качестве катализатора.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому способу является способ очистки вод, содержащих цианиды и тяжелые металлы, такие как Mn , Co , Ni , Cd , Zn и особенно Cu , их обработкой пероксидными соединениями при pH от 8 до 12. Пероксидные соединения представляют собой перкарбонаты щелочных и пероксиды щелочноземельных металлов. Они добавляются в раствор, где образуется пероксид водорода и другие компоненты. В качестве основных реагентов рекомендуется использовать перборат натрия, перкарбонат натрия и пероксид кальция [4]. Из описания изобретения следует, что для интенсификации реакции в качестве катализатора используется медь, вводимая в виде солей, например Cu (II) , или уже присутствующая в сточных водах. В ряде случаев для повышения эффективности процесса детоксикации используется добавка «Активатора CN», производимого Degussa AG. Способ позволяет эффективно удалять из раствора цианиды и указанные выше тяжелые металлы. Возможность обезвреживания тиоцианатов перкарбонатами не оговаривается.

Недостатком способа является требование к наличию достаточно высокого содержания меди в исходных растворах, используемой в качестве катализатора (по описанию изобретения 60 мг/л и более). В случае ее недостатка рекомендуется использовать добавки солей, например, содержащих Cu (II) и/или добавок «Активатора CN», производимого Degussa AG; отсутствие данных по обезвреживанию тиоцианатов перкарбонатами. Использование для обезвреживания перборатов приводит к вторичному загрязнению вод борсодержащими соединениями.

Задачей изобретения является устранение указанных недостатков за счет использования солей, содержащих перкарбонаты, например малотоксичного,

практически не пылящего, удобного в обращении и транспортировке реагента - перкарбоната натрия (эмпирическая формула - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2$), что позволяет исключить вторичное загрязнение сточных вод сульфатами, хлоридами или соединениями бора. Минимизация расхода реагента достигается за счет проведения

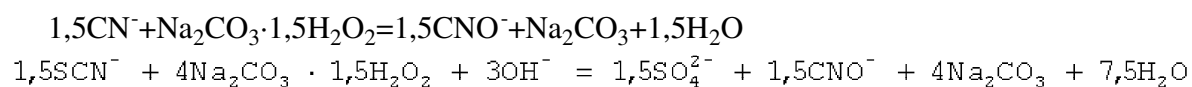
реакции при низком содержании меди в обезвреживаемом растворе (от 20 мг/л и менее). В этих условиях также достигается высокая степень очистки от тиоцианатов. Технический результат достигается тем, что в способе очистки цианидсодержащих вод, включающем их обработку перкарбонатом щелочного или щелочноземельного

металла, предпочтительно перкарбонатом натрия, в присутствии ионов меди в очищаемой воде, заключающуюся в перемешивании вод с ним, согласно изобретению цианидсодержащие воды обрабатывают перкарбонатсодержащим реагентом при содержании ионов меди не более 20 мг/л, а затем их выдерживают без перемешивания

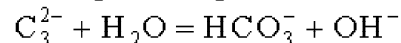
в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов. В случае если цианидсодержащие сточные воды содержат медь в количестве более 20 мг/л, проводят их предварительную обработку для снижения концентрации меди до требуемого предела любым известным способом.

Каждый отличительный признак является существенным, т.к. отсутствие любого из них не позволяет достигнуть указанный технический результат. Сущность способа заключается в следующем. Растворы или пульпы, содержащие цианиды, тиоцианаты и тяжелые металлы (содержание меди от 20 мг/л и менее), подвергают обработке перкарбонатсодержащим соединением, предпочтительно перкарбонатом натрия, в реакторе 1 при непрерывной агитации в течение 30-45 минут.

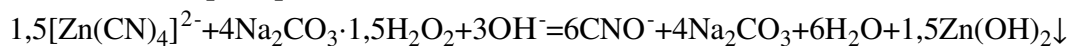
При этом происходит окисление цианидов и тиоцианатов:



гидролиз карбонатов с выделением OH^- иона:



окисление комплексных цианидов и вывод металлов в виде нерастворимых соединений, на примере цинка:



затем воды или пульпа поступают в реактор 2 для выдержки, где происходит завершение окислительных процессов. В реакторе 2 растворы или пульпа находятся в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов, примерно 12-24 часов без перемешивания. Для проведения этой операции может быть использована любая гидроизолированная емкость подходящего объема, в том числе пруды, выполненные в виде выемки в грунте, хранилища отходов переработки руд и т.д.

Очищенные растворы направляются на сброс или используются вторично в качестве оборотной воды.

Предложенное техническое решение отличается от прототипа проведением обезвреживания при концентрации ионов меди не более 20 мг/л в растворах или пульпах без введения в зону реакции каких-либо добавок, катализаторов, регуляторов рН среды, кроме перкарбонатсодержащего реагента, выдерживанием без перемешивания в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов, и возможностью удаления, кроме цианидов, и тиоцианатов.

Предлагаемый способ очистки цианидсодержащих вод обладает рядом преимуществ: достигается глубокое удаление цианидов, тяжелых металлов, а также

тиоцианатов при минимальном расходе реагента; процесс отличается простой и не требует введения в зону реакции дополнительных соединений, например катализаторов, активаторов, щелочных агентов и т.п.; используемый реагент является малотоксичным, удобным в обращении и транспортировке; сточная вода или жидкая фаза пульпы после очистки может быть использована в системе оборотного водоснабжения, возникает возможность устранить негативное влияние сульфатов, хлоридов и борсодержащих соединений при организации замкнутого водного цикла переделов и технологических операций; улучшаются санитарные условия в отделении обезвреживания; снижается экологическая нагрузка в районе размещения промышленного объекта.

Способ поясняется рисунком 1.

Способ подтверждается следующими примерами.

Пример 1. По прототипу. Обезвреживали раствор, содержащий 136 мг/л Cu и 568 мг/л CN⁻. Концентрация меди по сравнению с прототипом была увеличена в 2,27 раза. Воды обрабатывали при различном мольном соотношении (расходе перкарбоната натрия) «активный кислород»:CN⁻. Значение pH находилось на уровне 10,8-11,2. Процесс вели до остановки реакции (прекращение снижения концентрации цианида в растворе). Его продолжительность составила 30-60 минут.

По заявляемому способу. Обезвреживали раствор, содержащий только CN⁻ в количестве 570 мг/л. Воды обрабатывались при различном мольном соотношении (расходе перкарбоната натрия) «активный кислород»:CN⁻. Общая продолжительность проведения процесса составила 23 часа (с учетом выдерживания). Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1		
Обработка по прототипу (136 мг/л Cu и 568 мг/л CN ⁻)		
Мольное соотношение «активный кислород»:CN ⁻	Расход перкарбоната натрия (13% по «активному кислороду»), г на г CN ⁻	Остаточная концентрация цианида, мг/л
0,30:1	1,42	366,0
0,60:1	2,84	197,0
1,20:1	5,68	90,6
1,80:1	8,52	31,0
2,40:1	11,36	0,11
3,00:1	14,20	0,09
3,60:1	17,04	0,08
Обработка по предлагаемому способу (570 мг/л CN ⁻)		
0,30:1	1,42	348,0
0,63:1	2,98	241,0
1,27:1	6,01	31,9
1,90:1	8,99	<0,05
2,45:1	11,60	<0,05
3,07:1	14,53	<0,05
3,68:1	17,42	<0,05

При обработке медьсодержащих растворов по прототипу приемлемая глубина удаления цианидов (0,11 мг/л) достигается при мольном соотношении «активный кислород»:CN⁻ 2,40:1. Обезвреживание вод, содержащих такое же количество цианидов, по предлагаемому способу позволяет добиться их более полного удаления уже при мольном соотношении «активный кислород»:CN⁻ 1,90:1. Снижение расхода перкарбоната натрия составило 2,37 г на г цианид-иона. Присутствие меди в зоне

реакции, с одной стороны, ускоряет процесс детоксикации, с другой, вызывает каталитическое разложение перекисных соединений и нецелевое расходование реагента.

Пример 2. По прототипу. Обезвреживали раствор, содержащий 96 мг/л Cu и 489 мг/л SCN^- . Воды обрабатывали при различном мольном соотношении (расходе перкарбоната натрия) «активный кислород»: SCN^- . Значение pH находилось на уровне 9,8-10,5. Продолжительность проведения реакции составляла 23 часа.

По заявляемому способу. Обезвреживали раствор, содержащий только SCN^- в количестве 602 мг/л. Воды обрабатывались при различном мольном соотношении (расходе перкарбоната натрия) «активный кислород»: SCN^- . Общая продолжительность проведения процесса составила 23 часа (с учетом выдерживания). Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2			
Обработка по прототипу (96 мг/л Cu и 489 мг/л SCN^-)			
Мольное соотношение «активный кислород»: SCN^-	Расход перкарбоната натрия (13% по «активному кислороду»), г на г SCN^-	Остаточная концентрация тиоцианатов, мг/л	Удалено тиоцианатов, %
0,78:1	1,66	461,0	5,73
1,56:1	3,31	461,0	5,73
3,11:1	6,60	445,0	9,00
Обработка по предлагаемому способу (602 мг/л SCN^-)			
0,64:1	1,36	537,0	10,80
1,29:1	2,74	465,0	22,76
2,49:1	5,28	431,0	28,41
3,73:1	7,92	369,0	38,70
4,97:1	10,55	310,0	48,50
6,43:1	13,64	35,5	94,10
7,71:1	16,36	20,2	96,64

При обработке растворов по прототипу удаления тиоцианатов практически не наблюдается, медь вызывает каталитическое разложение перекисных соединений и их вывод из зоны реакции. Обезвреживание вод по предлагаемому способу позволяет получить приемлемую глубину удаления SCN^- при мольном соотношении «активный кислород»: SCN^- 6,43:1, что соответствует расходу перкарбоната натрия 13,64 г на г тиоцианат-иона.

Пример 3. По прототипу. В реактор подавали исходный раствор следующего состава: CN^- - 2200 мг/л; SCN^- - 208,0 мг/л; Cu - 1900,0 мг/л; Zn - 15,2 мг/л. Воды обрабатывались при pH 10,5 и расходе перкарбоната натрия 51,6 кг/м³. Очищенные воды имели следующий состав: суммарное содержание CN^- и SCN^- - 88,0 мг/л; Cu - 42,8 мг/л; Zn - 0,012 мг/л.

Проведенная обработка раствора в соответствии с прототипом позволила удалить цианиды и тиоцианаты на 96,2%, медь на 97,7%, цинк на 99,9%.

По предлагаемому способу. Обработку исходного раствора проводили следующим образом. Из раствора была удалена медь с помощью известного способа (например, US №4587110, C01G 3/12; 06.05.86), концентрация токсичных веществ составила: CN^- - 2200 мг/л; SCN^- - 211,0 мг/л; Cu - 19,0 мг/л; Zn - 4,9 мг/л. В реактор 1, снабженный механическим перемешиванием, подавали цианидсодержащие воды и перкарбонат

натрия, продолжительность контакта составляла 30 минут. Затем воды поступали в реактор 2, где выдерживались без перемешивания в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов, в течение 12 часов. Расход перкарбоната натрия (13% по «активному кислороду») составил 27,0 кг/м³. Очищенные воды имели следующий состав: суммарное содержание CN⁻ и SCN⁻ - 0,21 мг/л; Cu - 0,07 мг/л; Zn - 0,027 мг/л.

Проведенная обработка раствора в соответствии с предлагаемым способом позволила удалить цианиды и тиоцианаты на 99,9%, медь на 99,6%, цинк на 99,5%.

Проведение перкарбонатной обработки при низком содержании меди позволило значительно сократить расход реагента и повысить качество обезвреживания.

Пример 4. По прототипу. В реактор подавали исходный раствор следующего состава: CN⁻ - 1113 мг/л; SCN⁻ - 1810,0 мг/л; Cu - 779,0 мг/л; Zn - 0,68 мг/л. Воды обрабатывались при pH 10,2 и расходе перкарбоната натрия 168 кг/м³. Очищенные воды имели следующий состав: суммарное содержание CN⁻ и SCN⁻ - 0,25 мг/л; Cu - 2,18 мг/л; Zn - 0,11 мг/л.

Проведенная обработка раствора в соответствии с прототипом позволила удалить цианиды и тиоцианаты на 99,9%, медь на 99,7%, цинк на 83,8%.

По предлагаемому способу. Обработку исходного раствора проводили следующим образом. Из раствора была удалена медь с помощью известного способа (например, US №4587110, C01G 3/12; 06.05.86), концентрация токсичных веществ составила: CN⁻ - 1113,0 мг/л; SCN⁻ - 1815,0 мг/л; Cu - 17,9 мг/л; Zn - 0,41 мг/л. В реактор 1, снабженный механическим перемешиванием, подавали цианидсодержащие воды и перкарбонат натрия, продолжительность контакта составляла 30 минут. Затем воды поступали в реактор 2, где они выдерживались без перемешивания в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов, в течение 12 часов. Расход перкарбоната натрия (13% по «активному кислороду») составил 52,0 кг/м³. Очищенные воды имели следующий состав: суммарное содержание CN⁻ и SCN⁻ - 0,18 мг/л; Cu - 0,12 мг/л; Zn - 0,09 мг/л.

Проведенная обработка раствора в соответствии с предлагаемым способом позволила удалить цианиды и тиоцианаты на 99,9%, медь на 99,3%, цинк на 78,0%.

Проведение перкарбонатной обработки при низком содержании меди позволило значительно сократить расход реагента без ухудшения качества обезвреживания.

Предлагаемый способ очистки цианидсодержащих вод и пульп позволяет достичь высокой глубины удаления цианидов, тиоцианатов и тяжелых металлов при минимальном расходе перкарбонатсодержащих реагентов, улучшить санитарные условия в отделении обезвреживания, избежать вторичного загрязнения вод хлоридами, сульфатами или соединениями бора, снизить экологическую нагрузку в районе размещения промышленного объекта. Процесс отличается технологической простотой и не требует введения в зону реакции катализаторов, активаторов или регуляторов pH среды.

Источники информации

1. Borbely G.J., Devuyst E.A., Ettel V.A., Mosoiu M.A., Schitka K.J - Inco Ltd. Процесс удаления цианидов из водных растворов. Process for the removal of cyanide from aqueous solutions. Заявка 2091713, Великобритания. Заявл. 28.01.82, №8202444, опублик. 04.08.82. МКИ C02F 1/58, НКИ С 1 С.

2. Милованов Л.М. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. - М: Металлургия, 1971. 384 с.

3. Vickell Gregg A., Norcross Roy, Chattopadhyay Jaganmay; Degussa Corp. Процесс детоксикации отходов, содержащих свободные или комплексные цианиды. Process for the detoxification of effluents containing free or complexed cyanides. Пат. 5676846 США, МПК⁶ C02F 1/72, №648619; заявл. 16.05.96; опубл. 14.10.97; НПК 210-759.

5 4. Norbert Steiner, Stephen Gos, Frank Ladwig, Manfred Diehl; Degussa Aktiengesellschaft. Процесс детоксикации цианидсодержащих водных растворов. Process for the detoxification of cyanide-containing aqueous solution. Пат. 5207925 США, МПК⁵ C02F 1/72; заявл. 27.03.91; опубл. 04.05.93.

10 Формула изобретения

Способ очистки цианидсодержащих вод, включающий их обработку перкарбонатом щелочного или щелочноземельного металла, предпочтительно перкарбонатом натрия, в присутствии ионов меди, заключающийся в перемешивании 15 вод с ним, отличающийся тем, что цианидсодержащие воды обрабатывают перкарбонатсодержащим реагентом при содержании в водах ионов меди не более 20 мг/л, а затем их выдерживают без перемешивания в течение времени, достаточного для завершения окислительных процессов.

20

25

30

35

40

45

50

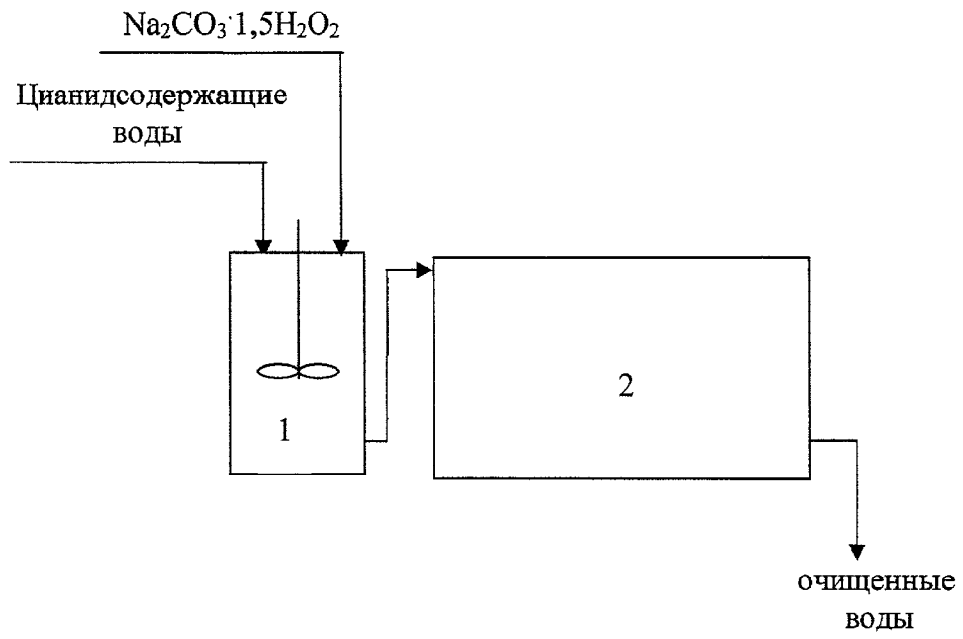


Рис.1