



(51) МПК
C02F 1/72 (2006.01)
C01C 3/20 (2006.01)
C02F 101/18 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008148929/15, 11.12.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.12.2008

(45) Опубликовано: 20.05.2010 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 5482694 A, 09.01.1996. RU 2154613 C1, 20.08.2000. RU 2310614 C1, 20.11.2007. US 5207925 A, 04.05.1993. KR 20040057232 A, 02.07.2004. EP 0297222 A1, 04.01.1989.

Адрес для переписки:

670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6,
 Байкальский институт природопользования
 СО РАН

(72) Автор(ы):

Присяжников Евгений Дмитриевич (RU),
 Цыбикова Бэлэгма Амоголоновна (RU),
 Батоева Агния Александровна (RU),
 Рязанцев Анатолий Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Байкальский институт природопользования
 Сибирского отделения Российской академии
 наук (БИП СО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТИОЦИАНАТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам очистки сточных вод предприятий цветной металлургии, золотодобывающей промышленности и др., содержащих тиоцианаты (роданиды). Для осуществления способа сточные воды, содержащие тиоцианаты, обрабатывают в кислой среде пероксидом водорода в присутствии кислорода воздуха и катализатора с образованием цианистоводородной кислоты, которую отдувают и поглощают гидроксидом щелочного металла. При этом в качестве катализатора используют каталитическую систему, содержащую растворимые соли

трехвалентного железа и двухвалентной меди. Смесь солей трехвалентного железа и двухвалентной меди берут из соотношения $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{Cu}^{2+}]=5:1:0,2$. Предложенный способ позволяет обеспечить высокую степень очистки сточной воды при расходе окислителя, близком к стехиометрическому, значительно уменьшить эксплуатационные расходы и снизить себестоимость процесса очистки за счет возврата в производство ценного продукта - цианида щелочного металла. Кроме того, предлагаемый способ прост в аппаратном оформлении. 1 з.п. ф-лы.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C02F 1/72 (2006.01)
C01C 3/20 (2006.01)
C02F 101/18 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008148929/15, 11.12.2008**

(24) Effective date for property rights:
11.12.2008

(45) Date of publication: **20.05.2010 Bull. 14**

Mail address:

**670047, g.Ulan-Udeh, ul. Sakh'janovoj, 6,
Bajkal'skij institut prirodopol'zovanija SO RAN**

(72) Inventor(s):

**Prosjanikov Evgenij Dmitrievich (RU),
Tsybikova Behlehgma Amogolonovna (RU),
Batoeva Agnija Aleksandrovna (RU),
Rjazantsev Anatolij Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Bajkal'skij institut prirodopol'zovanija
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(BIP SO RAN) (RU)**

(54) METHOD OF PURIFYING WASTE WATER FROM THIOCYANATES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to methods of purifying waste water from non-ferrous metallurgical factories, gold mining industries etc, which contain thiocyanates (rhodanides). To realise the method, waste water containing thiocyanates is treated with hydrogen peroxide in an acidic medium in the presence of atmospheric oxygen and a catalyst to form hydrocyanic acid which is blown and absorbed by an alkali metal hydroxide. The catalyst used is a catalyst system which contains dissolved iron (III)

and copper (II) salts. The mixture of iron (III) and copper (II) salts is taken in ratio $[\text{SCN}^-]: [\text{Fe}^{3+}]: [\text{Cu}^{2+}] = 5:1:0.2$.

EFFECT: method ensures high degree of purity of waste water with consumption of the oxidising agent close to stoichiometric consumption, considerably lowers operating costs and cost of the purification process by recycling valuable product - alkali metal cyanide; also the proposed method is simple to implement.

2 cl, 5 ex

Изобретение относится к способам очистки сточных вод предприятий цветной металлургии, золотодобывающей промышленности и др., содержащих тиоцианаты (роданиды).

5 Известны способы цианидного выщелачивания благородных металлов с последующим обезвреживанием цианид- и тиоцианатсодержащих сточных вод хлорсодержащими реагентами с превращением цианида в цианат в щелочной среде с последующим гидролизом цианата до азота и углекислого газа при рН 10.0-10.5 [Милованов С.В. Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. - М.: 10 Металлургия, 1987 г.; Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В. и др. Металлургия благородных металлов. - М.: Металлургия. 1987 г.; А.С. №650980. Способ обезвреживания цианид- и роданидсодержащих сточных вод. Вртанесян С.Г., Минасян К.В., Геворкян Е.А. и др. / Оpubл. 05.03.1979, Бюл. №9]. Достоинствами этих способов являются высокая степень 15 очистки стоков от цианидов и тиоцианатов, а также простота аппаратного оформления процессов. Недостатками этих способов являются опасность отравления газообразным продуктом взаимодействия цианидов и хлорсодержащих реагентов хлорцианом, а также повышенное солесодержание в сточных водах.

Также известен способ очистки сточных вод путем их обработки озоно-воздушной 20 смесью в гидродинамическом ультразвуковом поле, создаваемом потоком очищенной воды [А.С. СССР №469667, С02F 1/36. Способ обезвреживания сточных вод / В.А.Феофанов, А.Н.Квятковский, Г.Г.Вдовкин, Е.К.Рощин, Г.И.Горбатенко, Е.А.Алимжанов]. Степень очистки от цианидов и тиоцианатов составляет 99%. Однако этот способ обладает недостатками, к числу которых можно отнести низкую 25 эффективность при обезвреживании высококонцентрированных сточных вод, а также значительные энергозатраты и сложное аппаратное оформление.

Известен способ очистки жидких отходов золотодобывающих предприятий от цианидов и тиоцианатов путем обработки стоков газом, содержащим кислород и 30 сернистый ангидрид, либо сульфитом или бисульфитом щелочного или щелочноземельного металла в присутствии медного катализатора - так называемый «Инко-процесс» [Borbely, Devuyst et al. Cyanide removal from aqueous streams / U.S.Pat. №4537686, Aug. 1985; E.Devuyst, G.Robbins, R.Vergunst. mco SO₂/Air. Inco's cyanide removal technology. Mining Eng. (USA). 1991. 43. №2. pp.205-207]. Достоинством этого 35 способа является то, что достигается высокая степень очистки растворов от цианидов, а основным недостатком способа является низкая степень очистки стоков от тиоцианатов (5-10%).

Основными недостатками, объединяющими все указанные методы, являются 40 безвозвратные потери ценного продукта - цианида, а также повышенные расходы окислителей.

Известен способ очистки сточных вод от цианидов и роданидов, включающий введение сточной воды в электрохимический реактор, электрохимическое окисление 45 роданидов на аноде в кислой среде с получением цианистоводородной кислоты и ее последующую нейтрализацию раствором щелочи [Патент РФ №2013378. Ахметгалеев Н.М. Способ очистки сточных вод от цианидов и роданидов / Оpubл. 30.05.1994]. Достоинствами этого способа являются высокая степень очистки сточных вод от роданидов, а также высокая степень рекуперации цианид-ионов. Существенным 50 недостатком этого способа являются значительные энергозатраты.

Известен способ обезвреживания и регенерации цианидов при цианидном выщелачивании благородных металлов из руд, концентратов и техногенных отходов, включающий загрузку полученного из них цианистого раствора или пульпы в

реактор, обработку серной кислотой, поглощение образующегося цианистого водорода раствором щелочи [Патент РФ №2141538 C1. Оpubл. 21.11.99, Бюл. №32. Способ обезвреживания и регенерации цианидов при выщелачивании металлов из руд, концентратов и техногенных отходов// Мамилев В.В., Новик-Качан В.П., Дорошенко А.И.]. Достоинством этого способа является то, что способ позволяет многократно использовать в процессе дорогостоящий цианид щелочного металла и предотвратить сброс его с отходами производства. Основным недостатком способа является то, что в процессе очистки стоков практически не удаляются тиоцианаты.

Известен способ регенерации цианидов при окислении тиоцианатов, заключающийся в обработке тиоцианатсодержащих стоков окисляющим газом, содержащим озон или смесь озона и кислорода воздуха при кислотности среды меньше 7, отгонке образовавшейся цианистоводородной кислоты и поглощении ее гидроксидом щелочного металла [Jara et al. Regeneration of cyanide by oxidation of thiocyanate / US Pat №5482694. Jan. 1996]. Достоинством этого способа является то, что достигается высокая степень очистки тиоцианатсодержащих стоков.

Указанный способ по существу и достигаемому эффекту является наиболее близким к описываемому изобретению.

Недостатками прототипа являются низкая степень рекуперации цианида, значительные энергозатраты, необходимость доочистки отходящих газов от остатков непрореагировавшего озона, а также сложное аппаратное оформление процессов. Полная же рекуперация цианидов при окислении тиоцианатов согласно прототипу наблюдается только при предварительной обработке стоков пероксидом водорода, что ведет к дополнительным расходам окислителя.

Техническим результатом изобретения является устранение отмеченных недостатков при сохранении высокой эффективности процесса очистки тиоцианатсодержащих сточных вод и регенерация ценного продукта - цианида.

Технический результат достигается тем, что сточные воды, содержащие тиоцианаты обрабатывают в кислой среде пероксидом водорода в присутствии кислорода воздуха и каталитической системы, содержащей растворимые соли трехвалентного железа и двухвалентной меди, с образованием цианистоводородной кислоты, которую отдувают и поглощают гидроксидом щелочного металла.

Окисление тиоцианатов до стадии образования цианистого водорода под действием окислителя - пероксида водорода H_2O_2 описывается суммарной реакцией:



При этом прямое окисление SCN^- пероксидом водорода протекает достаточно медленно и требуется введение катализатора в реакционную смесь, чтобы ускорить процесс получения HCN.

Присутствие меди в составе каталитической системы нейтрализует отрицательное влияние тиосульфатов, содержащихся в сточных водах процесса цианирования сульфидных флотоконцентратов и, тем самым, снижает расход пероксида водорода на окисление тиоцианата до цианистоводородной кислоты.

Предлагаемый способ очистки сточных вод, основанный на окислении тиоцианатов в кислой среде с образованием цианистоводородной кислоты при использовании пероксида водорода и каталитической системы Fe(III)+Cu(II) в присутствии кислорода воздуха, имеет ряд преимуществ: полное и быстрое окисление тиоцианатов с образованием HCN при стехиометрическом расходе окислителя, снижение энергозатрат и простота аппаратного оформления процесса очистки.

Способ подтверждается следующими примерами.

Пример 1. Раствор тиоцианата объемом 500 мл с исходной концентрацией тиоцианата 1000 мг/л в кислой среде (pH=2.8) при комнатной температуре подвергают обработке пероксидом водорода, взятом согласно стехиометрическому соотношению $[H_2O_2]:[SCN^-]$, равному 3:1. В реакционную смесь одновременно дозируют раствор катализатора исходя из молярного соотношения $[SCN^-]:[Fe^{3+}]$, равного 5:1. Одновременно реакционную смесь продувают воздухом, отдувая образующуюся цианистоводородную кислоту в поглотитель - раствор гидроксида щелочного металла. В этом случае наблюдали полное окисление тиоцианатов и рекуперацию цианид-ионов в поглотителе уже через 30 минут.

Пример 2. Раствор тиоцианата объемом 500 мл с исходной концентрацией тиоцианата 1000 мг/л в кислой среде (pH=2.8) при комнатной температуре подвергают обработке пероксидом водорода как в примере 1. В реакционную смесь одновременно дозируют раствор катализатора исходя из молярного соотношения $[SCN^-]:[Fe^{3+}]:[Cu^{2+}]$, равного 5:1:0.2. Одновременно реакционную смесь продувают воздухом, отдувая образующуюся цианистоводородную кислоту в поглотитель - раствор гидроксида щелочного металла. В этом случае наблюдали полное окисление тиоцианатов и рекуперацию цианид-ионов в поглотителе уже через 20 минут.

Пример 3. В раствор тиоцианата объемом 500 мл с исходной концентрацией тиоцианата 1000 мг/л в кислой среде (pH=2.8) при комнатной температуре добавляют 1000 мг соли тиосульфата натрия и подвергают обработке пероксидом водорода как в примере 1. В реакционную смесь одновременно дозируют катализатор из раствора соли трехвалентного железа исходя из соотношения $[H_2O_2]:[SCN^-]:[Fe^{3+}]$, равного 3:1:0.2. В этом случае эффективность очистки достигает 60% через 30 минут обработки и далее не изменяется во времени.

Пример 4. В модельный раствор тиоцианата объемом 500 мл с исходной концентрацией тиоцианата 1000 мг/л в кислой среде (pH=2.8) при комнатной температуре добавляют соль тиосульфата натрия так, чтобы его концентрация в растворе составляла 1000 мг/л и подвергают обработке пероксидом водорода как в примере 1. В реакционную смесь одновременно дозируют катализатор исходя из молярного соотношения $[SCN^-]:[Fe^{3+}]:[Cu^{2+}]$, равного 5:1:0.2. В этом случае наблюдали полное окисление тиоцианатов и рекуперацию цианид-ионов в поглотителе через 45 минут.

Пример 5. Реальную сточную воду с концентрацией, мг/л: тиоцианатов - 1507.0, тиосульфатов - 480.0 очищают аналогично примеру 4 в кислой среде (pH=3.7). Время полного окисления тиоцианатов, отдувки и поглощения образовавшейся цианистоводородной кислоты составило 50 минут.

Из примеров видно, что предлагаемый способ по сравнению с известным позволяет добиться высокой степени очистки сточной воды при расходе окислителя, близком к стехиометрическому, значительно уменьшить эксплуатационные расходы и снизить себестоимость процесса очистки за счет возврата в производство ценного продукта - цианида щелочного металла. Кроме того, предлагаемый способ прост в аппаратурном оформлении.

Формула изобретения

1. Способ очистки сточных вод от тиоцианатов, заключающийся в обработке тиоцианатсодержащих стоков окислителем при кислотности среды меньше 7, отгонке образовавшейся цианистоводородной кислоты и поглощении ее гидроксидом щелочного металла, отличающийся тем, что окисление тиоцианатов осуществляют

пероксидом водорода в присутствии кислорода воздуха и каталитической системы, содержащей растворимые соли трехвалентного железа и двухвалентной меди.

5 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь солей трехвалентного железа и двухвалентной меди берут из соотношения $[\text{SCN}^-]:[\text{Fe}^{3+}]:[\text{Cu}^{2+}]=5:1:0,2$.

10

15

20

25

30

35

40

45

50