



ГОСУДАРСТВЕННОЕ АГЕНТСТВО
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ПРИ ПРАВИТЕЛЬСТВЕ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ (КЫРГЫЗПАТЕНТ)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

к предварительному патенту Кыргызской Республики

(19) **KG** (11) **60** (13) **C1**

(51)⁵ **C02F 1/70**

(21) 940069.1

(22) 15.09.1994

(46) 01.02.1995, Бюл. №2, 1996

(71) (73) Малое научно-производственное предприятие "Политек" (KG)

(72) Энгельшт В.С., Юданов В.А. (KG)

(56) Очистка сточных вод, содержащих цианистые соединения, методом вакуумной обработки / Радаева Л.И., Квятковский А.М. Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии. - ГНИИПИ по обогащению руд цветных металлов "Казмеханообр". - Алма-Ата, 1971, № 6. - С. 59-68

(54) Способ извлечения цианидов из растворов

(57) Изобретение относится к гидрометаллургии, а именно к способам обезвреживания цианосодержащих сточных вод, и может быть использовано на золотодобывающих фабриках и гальванических цехах для очистки сточных вод путем извлечения цианидов с возвратом их в производство. Сущность изобретения заключается в том, что после подкисления раствор цианидов насыщают под избыточным давлением газом, затем сбрасывают давление путем вывода раствора в сосуд, в котором поддерживается более низкое давление. При этом из раствора цианидов выделяется растворенный в нем газ, в виде большого числа мелкодисперсных пузырьков, имеющих большую суммарную площадь поверхности. С этой поверхности внутрь пузырьков испаряется и затем выносится из раствора синильная кислота. В предлагаемом способе отгонку ведут при таком давлении, когда температура кипения синильной кислоты ниже температуры раствора. Раствор подкисляют до нейтральной среды техническим углекислым газом, либо кислотой и насыщают воздухом под давлением 8-12 атм или подкисляют и насыщают углекислым газом под давлением 1.5-3.0 атм. 2 з.п. ф-лы, 2 ил.

Изобретение относится к гидрометаллургии, а именно к способам обезвреживания цианидсодержащих сточных вод, и может быть использовано на золотодобывающих фабриках и в гальванических цехах для очистки сточных вод путем извлечения цианидов с возвратом их в производство.

Известен метод вакуумной отгонки цианидов с подсосом воздуха для барботажа, который позволяет за 15 - 20 мин достичь остаточной концентрации цианид-ионов 5 - 2.5 %. Однако данная отгонка производится при относительно большой величине подкисления сточных вод серной кислотой. По данным авторов оптимальной является величина $pH = 1.5-2.5$, что требует значительного расхода как серной кислоты для подкисления сточных вод, так и щелочей для нейтрализации этой кислоты после отгонки цианидов и увеличения pH до исходного перед подкислением значения, т.к. обезвреживание неизвлеченной части цианидов производится в щелочной среде.

Задачей предлагаемого изобретения является разработка более дешевого и эффективного способа отгонки цианидов.

Сущность изобретения сводится к тому, чтобы после подкисления раствор цианидов насытить йод давлением каким-либо газом, а затем сбросить давление до атмосферного, либо ниже атмосферного путем ввода этого раствора в сосуд, где поддерживается соответствующее давление. Хотя для создания давления ниже атмосферного требуется соответствующее оборудование, но отгонка цианидов под вакуумом порядка 0.3 атм происходит гораздо интенсивнее, чем при атмосферном давлении, т.к. при указанном давлении температура кипения синильной кислотой около $0^{\circ}C$ и ниже температуры раствора. Сброс давления ниже атмосферного будет способствовать тому, что синильная кислота окажется в растворе в перегретом состоянии, и при ее высокой концентрации, она бы интенсивно закипела и легко отогналась бы из раствора. Однако при реально низкой концентрации синильной кислоты в сточных водах ($10^{-1} - 10^{-4} \%$) одновременная встреча многих молекул и образование пузырька синильной кислоты маловероятно, и потому, несмотря на превышение температуры среды над температурой кипения, синильная кислота не кипит, но интенсивно испаряется лишь с поверхности раствора. Для многократного увеличения этой площади поверхности испарения служит растворенный в воде газ, который при сбросе давления начинает интенсивно выделяться в виде огромного количества мелкодисперсных пузырьков и жидкость, как бы, вскипает. В те же пузырьки из раствора испаряется синильная кислота, которая затем поглощается в уловителе. Для более быстрого выноса мелкодисперсных пузырьков из объема раствора этот раствор барботируется, например, воздухом, подсасываемым в вакуумированный сосуд из атмосферы.

Если в растворе цианидов йод повышенным давлением растворяется воздух, то это растворение необходимо производить под давлением 8 - 12 атм. Так как количество растворенного в жидкости газа зависит от вида газа, температуры, давления, величины pH , вида и количества растворенных в жидкости солей, холодного и теплого времени года, различных месторождений полезных ископаемых при том, что эти переменные изменяются в широких пределах, то указать точное значение необходимого и достаточного избыточного давления, весьма трудно. Однако, общая закономерность указанного явления такова, что при увеличении давления, при котором растворяется воздух, до 8 - 12 атм, количество отгоняемой синильной кислоты существенно возрастает, а в дальнейшем меняется слабо, но в то же время энергозатраты на создание повышенного давления увеличиваются. Оптимальное значение избыточного давления для конкретного месторождения и времени года необходимо определять с помощью экономического расчета.

При использовании воздуха для насыщения раствора цианидов под давлением величину pH этого раствора вполне достаточно снизить до нейтральной, т.е. $pH = 7$, с помощью какой-либо кислоты, либо более дешевого технического углекислого газа. В этом случае, отогнанную из раствора синильную кислоту, можно улавливать традиционным уловителем, состоящим из раствора щелочей. При этом растворенный в

жидкости углекислый газ полностью поглощается при нейтрализации щелочей и при вакуумной отгонке не попадает в уловитель.

Однако углекислый газ можно использовать и для подкисления и для насыщения раствора цианидов под избыточным давлением 1.5 - 3 атм. В этом случае величина pH раствора может снизиться до значения 3.4 что способствует более быстрому гидролизу простых и комплексных цианидов с выделением синильной кислоты. При давлении углекислого газа меньше 1.5 атм величина pH может оказаться выше 3.7, что несколько замедляет скорость гидролиза цианидов, а превышение давления выше 3.0 атм слабо влияет на величину pH и скорость отгонки, но энергозатраты на создание данного давления увеличиваются. В этом случае при вакуумной отгонке вместе с синильной кислотой из раствора отгоняется и углекислый газ, который попадая в традиционный уловитель, нейтрализует в нем щелочь. Для того, чтобы не происходило бесполезное расходование углекислого газа и щелочи, необходимо в качестве уловителя синильной кислоты использовать теплообменник, в котором синильная кислота конденсируется, стекает в общий коллектор и далее, смешиваясь с раствором щелочи, превращается в простые цианиды, которые могут быть направлены в замкнутый технологический цикл. При этом величина pH раствора цианидов после каждого цикла отгонки синильной кислоты и углекислого газа принимает значение 8 - 9. Так как температура кипения синильной кислоты составляет 25.6°C при атмосферном давлении, то для отбора тепла в теплообменнике от конденсирующей синильной кислоты, может быть использована водопроводная вода. При этом, углекислый газ, пройдя через теплообменник и, освобождаясь в нем от основной массы паров синильной кислоты, вновь используется для подкисления и насыщения раствора цианидов под избыточным давлением.

Исключение атмосферного воздуха при отгонке цианидов с улавливанием синильной кислоты с помощью ее конденсации еще необходимо и потому, что в сжиженном виде при взаимодействии с кислородом воздуха синильная кислота может самопроизвольно взрываться. Использование же углекислотного газа исключает вероятность взрыва.

Для еще более быстрого выноса мелкодисперсных пузырьков из раствора вместо барботажа этого раствора в вакууме с помощью воздуха или углекислого газа, этот раствор может стекать топким слоем по развитой поверхности и тогда для более быстрого удаления испаренной синильной кислоты можно использовать небольшой вдув воздуха или углекислого газа, в зависимости от того, какой из этих газов используется в системе отгонки.

На фиг.1 приведена лабораторная установка для реализации способа; на фиг.2 - графики зависимости концентрации цианидов от времени отгонки.

Апробация способа проводилась на лабораторной установке, которая содержит баллон углекислого газа 1, компрессор с манометром 2, сосуд высокого давления 3, реактор с раствором цианидов 4, pH-метр 5, воронку для заливки растворов 6, вакуумметр 7, каплеуловитель 8, диспергаторы газов 9, 10, уловитель синильной кислоты (однонормальный раствор едкого натра) 11, вентиль 12, вакуумный насос 13, соединительные шланги 14.

Способ осуществляется следующим образом. Если в качестве насыщающего газа используется воздух, то величина pH раствора цианидов, залитого в реактор 4, снижается с помощью углекислого газа, подаваемого от баллона 1 до значения pH = 7. После этого раствор цианидов из реактора 4 перекачивается в сосуд высокого давления 3, где затем с помощью компрессора 2 создается повышенное давление 8 - 12 атм и раствор цианидов насыщается газом. В дальнейшем в реакторе 4 с помощью вакуумного насоса 13 создается разрежение порядка 0.3 атм, устанавливается расход барботажного воздуха 30 л/(см²) за счет подсоса из атмосферы через диспергатор 9 и после этого раствор цианидов подается в реактор 4, где за счет сброса давления происходит вспенивание растворенного в жидкости газа, и вынос вместе с этим газом синильной кислоты в уловитель 11. В этом состоянии система выдерживается 2 мин, после чего проба цианидов отбирается на анализ, и цикл отгонки повторяется.

Если для подкисления и насыщения раствора цианидов используется углекислый газ, то раствор цианидов вначале закачивается в сосуд высокого давления 3, а затем к нему с помощью шлангов 14 подключается баллон с углекислым газом 1 и давление в сосуде высокого давления поднимается до значения 1.5 - 3.0 атм. Сброс давления и отгонка цианидов происходит так же, как и при использовании воздуха в качестве насыщающего газа.

Данный способ отгонки цианидов был апробирован в лабораторных условиях. После завершения ряда экспериментов получены графики зависимости концентрации цианидов от времени отгонки, изображенные на фиг.2.

Кривая под цифрой 1 показывает процесс отгонки цианидов под вакуумом с барботажем воздуха за счет подсоса без использования перенасыщения растворов газом, кривые под цифрами 2 и 3 показывают аналогичные процессы, но с использованием перенасыщения растворов цианидов воздухом, соответственно, при высоких и низких концентрациях цианидов. Кривая 4 показывает изменение концентрации раствора простых цианидов, который подкисляется и насыщается углекислым газом.

Из данных графиков следует, что при выполнении циклов перенасыщение растворов цианидов воздухом - вакуумная отгонка, концентрация цианидов уменьшается вдвое, в среднем каждые 6 мин или каждые 3 - 3.5 цикла отгонки, а при использовании для подкисления и насыщения раствора углекислого газа концентрация простых цианидов уменьшается вдвое каждые 3 - 3.5 мин или 1.5 - 1.75 цикла отгонки. При этом степень отгонки простых цианидов достигала 98 %.

Таким образом, использование данного способа позволяет за приемлемое для производителей время 20 - 30 мин отогнать и вернуть в замкнутый технологический цикл основную массу цианидов сточных вод, а оставшиеся цианиды обезвредить каким-либо традиционным методом.

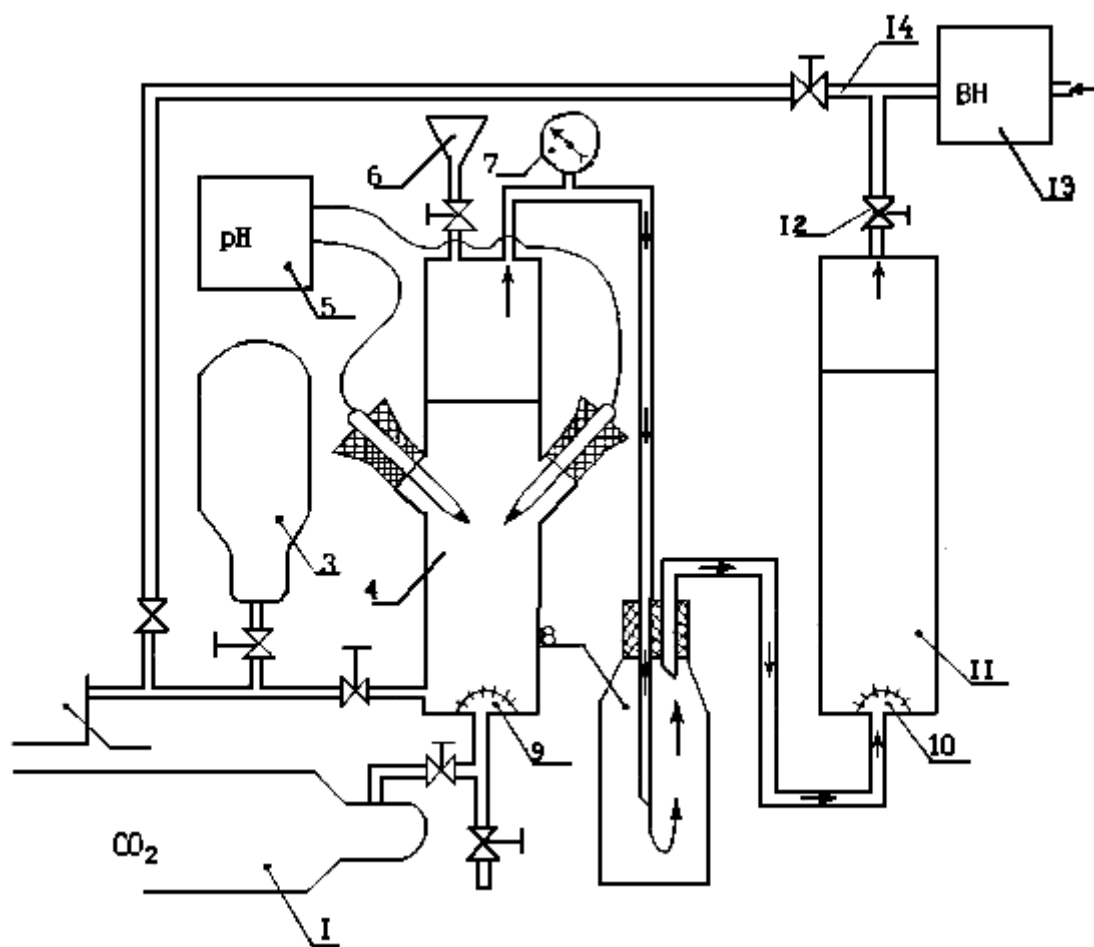
Данным способом можно отгонять не только цианиды, но и любые другие легкокипящие компоненты из какой-либо жидкости, например, аммиак из воды или спирт из барды, как с коррекцией величины pH, так и без нее.

Формула изобретения

1. Способ извлечения цианидов из растворов путем подкисления раствора и отгонки образующейся синильной кислоты с помощью барботажа, отличающийся тем, что после подкисления раствор насыщают газом под давлением, а затем давление снижают до величины, при которой температура кипения синильной кислоты ниже температуры раствора.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор подкисляют до нейтральной среды техническим углекислым газом либо кислотой и насыщают воздухом под давлением 8-12 атм.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что раствор подкисляют и насыщают техническим углекислым газом под давлением 1.5 - 3.0 атм.



Фиг. 1



Фиг. 2

Составитель описания
Ответственный за выпуск

Никифорова М.Д.
Ногай С.А.

Кыргызпатент, 720021, г. Бишкек, ул. Московская, 62, тел.: (312) 68 08 19, 68 16 41, факс: (312) 68 17 03