



УКРАЇНА

(19) UA (11) 43541 (13) A

(51) 7 C01C3/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ЦΙΑНОВІСНИХ ВІДХОДІВ

(21) 2001010626

(22) 29 01 2001

(24) 17 12 2001

(46) 17 12 2001, Бюл. № 11, 2001 р.

(72) Панасенко Станіслав Панасович, Бурмістр
Михайло Васильович, Стеба Володимир Костянтин-
нович, Упанов Володимир Васильович, Сапамаха
Святослав Мифодійович(73) НАУКОВО-ВИРОБНИЧА ФІРМА "СВК", УК-
РАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛО-
ГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, КАЗЕННИЙ ЕЛЕКТРО-
МАШИНОБУДІВНИЙ ЗАВОД "ІСКРА"(57) 1 Спосіб переробки ціановмісних відходів
шляхом кислотного розкладання відходів, ректи-

фікації їх підкислених розчинів із $\text{pH}=2-4$ при $t=80-100^\circ\text{C}$ з отриманням парогазової суміші, що містить ціанід водню, та конденсації із неї водяної пари з наступною хемосорбцією HCN розчинами лугів, який відрізняється тим, що процес ректифікації проводять у присутності домішок, що запобігають полімеризації ціаніду водню, які вводять безпосередньо у реактор для розкладання ціановмісних відходів у кількості $0,001-0,005\%$ від маси HCN , що подається на хемосорбцію.

2 Спосіб переробки ціановмісних відходів за пунктом 1, який відрізняється тим, що як домішки, які запобігають полімеризації ціаніду водню, використовують газоподібний SO_2 та водні розчини сульфідів лужних металів.

Винахід відноситься до технології переробки промислових ціановмісних відходів з отриманням рідких ціанідів. Ціановмісні відходи утворюються у гальванічних виробництвах при використанні комплексних ціаністих електролітів мідніння, цинкування, кадміювання, сріблення та золочіння, в процесах гарячого рідинного ціанування сталей, а також при добуванні золота і срібла із руд та металевих лому та інших процесах.

Ціановмісні відходи є дуже токсичними сполуками як для людини, так і навколишнього природного середовища (1-й клас небезпечності) і потребують обов'язкового знешкодження до рівня гранично дозволених концентрацій, або переробки з отриманням необхідних для промисловості сполук.

Відомий спосіб знешкодження токсичних ціановмісних промислових відходів (Патент HDP № 1477890, опубл. 22 04 81р. МПК C01C 3/10) шляхом їх обробки гідроксидом заліза (III) та наступним прожарюванням суміші при температурі 700°C . В якості гідроксиду заліза (III) використовують шлам установок хімічного травлення заліза, що вміщує від 3,4 до 8,5% $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Перед використанням шлам обжарюють при температурі 700°C . В процесі високотемпературного знешкодження ціановмісні відходи перетворюються в не-токсичні газові ($\text{H}_2, \text{N}_2, \text{CO}_2$) та тверді (FeO) сполуки із зменшенням об'єму суміші ~ у два рази.

Недоліки способу

- висока енергоємність технології за рахунок необхідності попереднього прожарювання гідроксиду заліза (III) або шламу, що вміщує $\text{Fe}(\text{OH})_3$, та проведення процесу знешкодження ціановмісних відходів при $t = 700^\circ\text{C}$,

- обмеженість застосування способу (тільки для знешкодження твердих ціановмісних відходів),

- руйнування ціанідів у процесі знешкодження відходів та неможливість їх рекуперації та повторного використання.

Відомий спосіб переробки ціановмісних відходів гальванічних та термічних виробництв з отриманням ціанідів лужних металів (Патент Швейцарії № 3232173, надр. 14 01 77р., МПК C01C 3/08), що включає

- обробку ціановмісних відходів хлоридом кальцію із осадженням та відокремлюванням карбонатів,

- ректифікацію маточного розчину у нейтральній та слабкоокислій середі із отриманням ціаніду водню,

- обробку порошкуватого Na_2CO_3 у реакторі з киплячим шаром при $t = 250-550^\circ\text{C}$ газоподібним HCN з отриманням ціаніду натрію.

Недоліки способу

- складність та енергоємність технології через необхідність використання спеціального герметичного обладнання для проведення синтезу

NaCN при підвищених температурах у киплячому шарі Na_2CO_3 та через необхідність розділення газоподібних продуктів синтезу (CO_2 та HCN) перед поверненням ціаніду водню у цикл,

- полімеризація HCN у процесі ректифікації маточних розчинів у нейтральному та слабкокислому середовищі з отриманням полімерів - $(\text{HCN})_n$, що забруднюють цільовий продукт

Найбільш близьким по технічній суті до винаходу, що заявляється, є спосіб переробки ціановмісних стічних вод (Патент Великобританії № 1355384, опубл. 05.06.74р МПК $\text{CO1C } 3/10$) шляхом ректифікації їх підкислених розчинів, відгонкою газоподібного ціаніду водою та отриманням на його основі неорганічних ціанідів

Згідно з винаходом, процес переробки ціановмісних стічних вод включає

- нагрівання стічних вод до температури 85°C ,

- кислотне розкладання ціановмісних сполук шляхом обробки стічних вод сірчаною кислотою з отриманням розчину із $\text{pH} = 2 - 4$,

- ректифікацію розчину при $t = 100^\circ\text{C}$ з отриманням паро-газової суміші,

- конденсацію водяної пари з паро-газової суміші та хемосорбцію ціаніду водою розчинами лугів з отриманням ціанідів відповідних лужних металів

Недоліки прототипу

- полімеризація ціаніду водню в процесі його ректифікації із слабкокислих розчинів з отриманням полімерів $(\text{HCN})_n$ - смолистих речовин темно-коричневого кольору, що забруднюють технологічне обладнання, закупорюють трубопроводи і роблять неможливим подальше проведення технологічного процесу,

- низька якість отриманих розчинів неорганічних ціанідів через їх забруднення полімерами ціаніду водню,

- низькі експлуатаційні характеристики комплексних ціаністих електролітів, що отримані на основі неорганічних ціанідів, вміщуючих полімери ціаніду водню

В основу винаходу поставлена задача удосконалення способу переробки ціановмісних відходів, в якому шляхом проведення ректифікації слабкокислих розчинів у присутності домішок, що запобігають полімеризації ціаніду водню, забезпечується безперервна робота виробництва, виключається закупорювання трубопроводів та забруднення обладнання полімерами ціаніду водню, безбарвні водні розчини ціанідів, що отримуються, зберігають тривалу стабільність, а отримані на їх основі комплексні ціаністи електроліти мають високі експлуатаційні характеристики

Поставлену задачу вирішують тим, що у відомому способі переробки ціановмісних відходів шляхом кислотного розкладання відходів, ректифікації слабкокислих розчинів із $\text{pH} = 2 - 4$ при $t = 80-100^\circ\text{C}$ з отриманням паро-газової суміші та конденсації із неї водяної пари з наступною хемосорбцією ціаніду водню розчинами лугів з отриманням відповідних ціанідів лужних металів, згідно з винаходом, ректифікацію проводять у присутності домішок, що запобігають полімеризації ціаніду водню, які вводять безпосередньо у реактор для розкладання ціановмісних відходів у кількості

0,001-0,005% мас від маси HCN, що подається на хемосорбцію. В якості домішок, що запобігають полімеризації ціаніду водню, використовують газоподібний двооксид сірки або водні розчини сульфитів відповідних лужних металів

Переробку ціановмісних відходів проводили на лабораторній установці, що обладнана

- реактором 1 із нержавіючої сталі з паровою оболонкою та лопатевою мішалкою,

- дозуючим перестальтичним насосом для перекачування ціановмісних розчинів,

- реактором 2 із нержавіючої сталі для розкладання ціановмісних відходів, який обладнано паровою оболонкою, зворотним скляним холодильником та мішалкою,

- скляним реактором 3, що містить барботер та багатолопатевою мішалку

- ємкістю для розчину сульфиту натрію,

- перестальтичним насосом для перекачування домішок розчинів неорганічних сульфитів,

- санітарною ємкістю з розчином лугів,

- сталевого балончика з двооксидом сірки, який обладнано редуктором та реометром для точного дозування SO_2

Приклад 1 (прототип)

У реактор 1 загрузають 500 г відходів гарячого ціанування сталей, що вміщують 420 г NaCN, 57,9 г Na_2CO_3 та 22,1 г NaCNO. Ціановмісні відходи розчиняють у 2000 мл води та обробляють водним розчином, що вміщує 61 г CaCl_2 з метою осадження домішок карбонатів у формі важкорозчинного осаду CaCO_3 . Осадок CaCO_3 відділяють від маточного розчину фільтрацією. Маточний розчин переносять в реактор 1 та нагрівають до $t = 85^\circ\text{C}$ подачею гарячої води із термостата в оболонку реактора. Маточний розчин перестальтичним насосом з $G = 2$ л/годину подають в реактор 2, що містить 50%-ну сірчану кислоту при температурі 90°C . Паро-газову суміш, яка містить ціанід водню, через зворотний холодильник та барботер подають у реактор 3 з 20%-ним розчином NaOH. Хемосорбцію HCN проводять при $t = 20-50^\circ\text{C}$ з отриманням розчину жовтого кольору, що вміщує 409,9 г NaCN, 48,2 г NaOH та 4,3 г Na_2CO_3 (ступінь поглинання HCN – 97,6%). Отриманий розчин NaCN поступово змінює свій колір з жовтого до темно-коричневого за рахунок протікаючих у рідині процесів полімеризації ціаніду водню

Приклад 2

Склад і кількість перероблених ціановмісних відходів, умови переробки та апаратне оформлення процесу відповідають прикладу 1. В процесі ректифікації в реактор 2 із сталевого балончика при допомозі капілярного реометра вводять домішки SO_2 (маса введенного SO_2 0,23 г, що становить 0,001% від маси HCN, який поступає на хемосорбцію). В процесі хемосорбції отримано безбарвний розчин, що вміщує 414,1 г NaCN, 48,2 г NaOH, 3,6 г Na_2CO_3 та 0,32 г Na_2SO_3 (0,08%). Ступінь поглинання HCN 98,6%. Розчин тривалий час залишається безбарвним, полімери ціаніду водню в розчині, трубопроводах та зворотньому холодильнику відсутні

Приклад 3

Склад і кількість перероблених ціановмісних відходів, умови переробки та апаратне оформлення процесу відповідають прикладу 1. В процесі

ректифікації в реактор 2 із сталевого балончика при допомозі капілярного реометра вводять домішки SO_2 (маса введеного SO_2 1,15 г, що становить 0,005% від HCN , який поступає на хемосорбцію). В процесі хемосорбції в реакторі 3 отримано безбарвний розчин, що вміщує 412,6 г NaCN , 47,1 г NaOH , 3,6 г Na_2CO_3 та 0,41 г Na_2SO_3 (0,1%) Ступінь поглинання HCN 98,2% Розчин тривалий час залишається безбарвним, полімери HCN в розчині, трубопроводах та зворотньому холодильнику відсутні

Приклад 4

Склад і кількість перероблених ціановмісних відходів, умови переробки та апаратурне оформлення процесу відповідають прикладу 1 В процесі ректифікації в реактор 2 при допомозі перестальтичного насоса вводять домішки Na_2SO_3 у вигляді 15%-ного розчину (маса введеного Na_2SO_3 0,49 г, що становить 0,001% (у перерахунку на SO_2) від HCN , який поступає на хемосорбцію) В процесі хемосорбції отримано безбарвний розчин, що вміщує 414,3 г NaCN , 48,0 г NaOH , 3,2 г Na_2CO_3 та 0,3 г Na_2SO_3 (0,07%) Ступінь поглинання HCN 98,6% Розчин тривалий час залишається безбарвним, полімери HCN в розчині, трубопроводах та зворотньому холодильнику відсутні

Приклад 5

Склад і кількість перероблених ціановмісних відходів, умови переробки та апаратурне оформлення процесу відповідають прикладу 1 В процесі ректифікації в реактор 2 при допомозі перестальтичного насоса вводять домішки Na_2SO_3 у вигляді 15%-ного розчину (маса введеного Na_2SO_3 2,45 г, що становить 0,005% (в перерахунку на SO_2) від введенного HCN) В процесі хемосорбції отримано безбарвний розчин, що вміщує 414,0 г NaCN , 47,5 г NaOH , 3,5 г Na_2CO_3 та 0,5 г Na_2SO_3 (0,1%) Ступінь поглинання HCN 98,6% Розчин тривалий час залишається безбарвним, полімери HCN в розчині, трубопроводах та зворотньому холодильнику відсутні

В процесі переробки ціановмісних промислових відходів за умовами прототипу (Приклад 1) кислотне розкладання відходів при $t = 80-100^\circ\text{C}$ супроводжується полімеризацією HCN з отриманням полімерів $(\text{HCN})_n$ Присутність у реакційній системі сполук основного характеру - аміаку, лугів та ціанатів лужних металів значно прискорює про-

цес, ці сполуки виступають у якості каталізаторів полімеризації ціаніду водню Спочатку полімери ціаніду водню покривають бурою плівкою внутрішню поверхню трубопроводів та холодильного обладнання, а при тривалій експлуатації - роблять неможливим подальше проведення технополічного процесу через закупорювання трубопроводів полімерами HCN

Крім того, проведення хемосорбції ціаніду водню в умовах прототипу приводить до проникнення домішок полімерів разом із HCN в розчини лугів Через це розчини забарвлюються спочатку в слабо-жовтий, а з часом - у темно-коричневий та чорний колір Забарвлені водні розчини ціанідів непридатні як до отримання твердих ціанідів, так і для використання в якості сировини при приготуванні комплексних ціаністих електролітів Забарвлені розчини також потребують переробки за заявленим способом

З метою запобігання полімеризації ціаніду водню у заявляемому способі, кислотне розкладання ціановмісних відходів проводять у присутності домішок газоподібного SO_2 , або сульфідів лужних металів, що розкладаються кислотами з отриманням сіркооксиду Домішки вводять безпосередньо у реактор для кислотного розкладання ціановмісних відходів у кількості 0,001 – 0,005% (у перерахунку на SO_2) від маси HCN , що поступає на хемосорбцію В процесі хемосорбції отримують рідкі ціаніди, що вміщують не більше 0,1% сульфідів, які не впливають на їх якісні характеристики

Технологія переробки ціановмісних відходів за заявленим способом впроваджена на Казенному електромашинобудівному заводі "Іскра" м Запоріжжя з отриманням рідких ціанідів та комплексних ціаністих електролітів мідніння

Промислова реалізація технології сприяла рішенням важливих технополічних задач

- отриманню гостродефіцитної продукції - розчинів ціанідів лужних металів та комплексних ціаністих електролітів на основі ціановмісних відходів, які зберігають стабільність протягом тривалого часу при відсутності полімерів ціаніду водню в їх складі,

- охороні навколишнього природного середовища від забруднення ціановмісними відходами

Тираж 50 екз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м Ужгород, вул Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

