



(51) МПК  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*C02F 1/58* (2006.01)  
*C22B 15/00* (2006.01)  
*C01G 3/12* (2006.01)  
*C02F 101/20* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C02F 1/62* (2006.01); *Y02P 10/236* (2006.01); *C02F 1/5236* (2006.01); *C01G 3/12* (2006.01); *C02F 2101/20* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017116377, 10.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.05.2017

Дата регистрации:  
18.04.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.05.2017

(45) Опубликовано: 18.04.2018 Бюл. № 11

Адрес для переписки:

450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, УГАТУ, отдел  
интеллектуальной собственности, Ефремовой  
В.П.

(72) Автор(ы):

Кондратьев Александр Сергеевич (RU),  
Смаков Марат Ринатович (RU),  
Дехтярь Евгений Федорович (RU),  
Хазиева Регина Ринатовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
"ХАММЕЛЬ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2572327 C2, 10.01.2016. RU  
2571910 C2, 27.12.2015. EP 0394541 A1,  
31.10.1990. KR 101472464 B1, 15.12.2014. WO  
2014061038 A1, 24.04.2014. CN 1765764 A,  
03.05.2006.

(54) Способ удаления меди из сточных вод производства акриловой кислоты

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в нефтехимической промышленности для обезвреживания сточных вод производства акриловой кислоты, содержащих медь. Способ включает обработку сточных вод сернисто-щелочным стоком с добавлением коагулянта и последующее отделение образующегося осадка. Предварительно сернисто-щелочной сток смешивают с сульфидом натрия для поддержания необходимой концентрации сульфид-ионов, при этом отношение количества молей сульфид-ионов к количеству молей меди составляет не менее 15

и отношение массы очищаемого стока к массе смешиваемого сернисто-щелочного стока составляет не менее 3,75:1. В предпочтительном варианте в сернисто-щелочной сток добавляют коагулянт и флокулянт в суммарном количестве не менее 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Применение данного способа обеспечивает очистку стоков с различным содержанием ионов меди, уменьшение расхода реагентов, снижение объема емкостей осаждения и повышение производительности способа за счет повышения эффективности осаждения сульфида меди. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.

RU 2 650 991 C1

RU 2 650 991 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C02F 1/62* (2006.01)  
*C02F 1/58* (2006.01)  
*C22B 15/00* (2006.01)  
*C01G 3/12* (2006.01)  
*C02F 101/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C02F 1/62* (2006.01); *Y02P 10/236* (2006.01); *C02F 1/5236* (2006.01); *C01G 3/12* (2006.01); *C02F 2101/20* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017116377, 10.05.2017**(24) Effective date for property rights:  
**10.05.2017**Registration date:  
**18.04.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **10.05.2017**(45) Date of publication: **18.04.2018** Bull. № 11

Mail address:

**450008, g. Ufa, ul. K. Marksa, 12, UGATU, otdel  
intellektualnoj sobstvennosti, Efremovoj V.P.**

(72) Inventor(s):

**Kondratev Aleksandr Sergeevich (RU),  
Smakov Marat Rinatovich (RU),  
Dekhtyar Evgenij Fedorovich (RU),  
Khazieva Regina Rinatovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"KHAMMEL" (RU)**

(54) **METHOD FOR REMOVING COPPER FROM WASTEWATER OF ACRYLIC ACID PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: processing and recycling of waste.

SUBSTANCE: invention can be used in the petrochemical industry to treat wastewater produced by acrylic acid containing copper. Method includes treatment of wastewater with sulphurous alkaline effluent with addition of coagulant and subsequent separation of the precipitate formed. Pre-sulfur-alkaline runoff is mixed with sodium sulfide to maintain the necessary concentration of sulfide ions, ratio of the number of moles of sulphide ions to the number of moles of copper is not less than 15 and the ratio of the weight of the effluent to the mass of the mixed

sulphureous-alkaline runoff is not less than 3.75:1. In a preferred embodiment, a coagulant and a flocculant in a total amount of at least 0.5 mg/dm<sup>3</sup> are added to the sulphurous alkaline runoff.

EFFECT: application of this method provides purification of effluents with different content of copper ions, a decrease in the consumption of reagents, a decrease in the volume of the deposition tanks and increasing the productivity of the process by increasing the deposition efficiency of copper sulfide.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к нефтехимии и может быть использовано для обезвреживания сточных вод производства акриловой кислоты, содержащих медь.

На производстве акриловой кислоты используются медьсодержащие ингибиторы полимеризации (дибутилдитиокарбамат меди). Органические остатки направляются на термическое обезвреживание, в результате образуются сточные воды с содержанием меди менее 300 мг/дм<sup>3</sup>. Сток также содержит карбонат натрия около 1,5% масс., гидрокарбонат натрия около 0,8% масс., сульфат натрия около 0,5% масс. Таким образом, необходима очистка сточных вод от ионов меди.

Из уровня техники известны способы извлечения ионов тяжелых металлов сульфированным бурым углем, сорбентом на основе торфа, золой ТЭЦ, природным минералом вермикулитом. Применение активных углей и природных материалов для очистки сточных вод сдерживается их невысокой поглотительной способностью, высокой стоимостью регенерации, составляющей 50% от стоимости угольного материала, низкой прочностью сорбента, и, следовательно, высокими потерями при фильтрации.

Известен способ очистки сточных вод от ионов меди, который основан на фильтрации через слой сорбента, в качестве которого используют отходы измельченного пеногипса толщиной слоя 0,075-0,09 м (патент РФ №2360868, МПК C02F 1/28, опубликовано 10.07.2009 г.).

Недостатком данного способа является низкая скорость фильтрации, что приводит к увеличению времени очистки, и большой расход сорбента.

Наиболее близким техническим решением является способ очистки медьсодержащих сточных вод производства акриловой кислоты, включающий смешение очищаемых сточных вод и сернисто-щелочного стока (СЩС), с последующим отделением образующегося осадка, при этом отношение количества молей сульфид-ионов к количеству молей меди составляет не менее 4,30 и отношение массы очищаемого стока к массе смешиваемого СЩС находится в пределах (3-1):1. Возможно дополнительное введение коагулянта или флокулянта в количестве не менее 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Во втором варианте изобретения осуществляют смешение очищаемых сточных вод с сульфидом натрия с последующим отделением образующегося осадка, при этом отношение количества молей сульфид-ионов к количеству молей меди составляет не менее 6,79 (патент РФ №2572327, МПК C02F 1/58, C01G 3/12, опубликовано 10.01.2016 г.).

В данном изобретении предложено применение либо СЩС, либо сульфида натрия как источника сульфид-ионов. Количество молей сульфид-ионов по отношению к количеству молей меди недостаточно для эффективного осаждения сульфида меди в обоих вариантах реализации изобретения, поэтому даже в присутствии коагулянта оно происходит длительное время.

Задачей изобретения является разработка технологичного и производительного способа удаления меди из сточных вод.

Технический результат заключается в повышении эффективности осаждения сульфида меди за счет увеличения концентрации сульфид-ионов, а также в уменьшении расхода добавляемых реагентов за счет совместного применения СЩС и сульфида натрия.

Технический результат достигается способом очистки медьсодержащих сточных вод производства акриловой кислоты, включающим их обработку сернисто-щелочным стоком с добавлением коагулянта и последующее отделение образующегося осадка. В отличие от прототипа перед подачей в очищаемые сточные воды сернисто-щелочной сток смешивают с сульфидом натрия для поддержания необходимой концентрации сульфид-ионов, при этом отношение количества молей сульфид-ионов к количеству

молей меди составляет не менее 15 и отношение массы очищаемого стока к массе смешиваемого сернисто-щелочного стока составляет не менее 3,75:1.

Согласно изобретению в сернисто-щелочной сток дополнительно добавляют коагулянт и флокулянт в суммарном количестве не менее 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Технический результат изобретения достигается благодаря увеличению концентрации сульфид-ионов в составе СЩС, смешанного с сульфидом натрия, в результате чего в медьсодержащих стоках более интенсивно идет реакция взаимодействия с ионами меди с образованием осадка в виде сульфида меди. При этом требуется меньшее количество коагулянта по сравнению с прототипом для ускорения процесса осаждения сульфида меди.

Способ осуществляют следующим образом.

Стоки с производства, например акриловой кислоты, содержащие ионы меди, направляют в блок смешения, куда также подают СЩС, смешанный с сульфидом натрия, затем добавляют флокулянт и коагулянт. Полученную смесь направляют последовательно в блок флотационно-фильтрационной очистки, блок очистки от сульфидов и азота аммонийного, блок биологической очистки. На последней стадии очищенную воду возвращают в водоем. Осадок в виде сульфида меди после каждой стадии направляется в шлам.

В качестве коагулянта используется полиоксисульфат железа (полимерный сульфат железа) POLYPACS-PFS - высокоэффективный неорганический коагулянт, химически неактивен, растворим в воде.

В качестве флокулянта используется Poliflok 1530 - сополимер акриламида с возрастающими долями акрилата, придающими полимерам в водном растворе отрицательные заряды и тем самым анионоактивный характер.

Для подтверждения сущности предложенного способа была проведена серия экспериментов по очистке медьсодержащих сточных вод, где использовался СЩС с содержанием сульфидной серы 3500-12000 мг/дм<sup>3</sup>. В таблице приведены результаты экспериментов по очистке стока при различном соотношении сульфида натрия и СЩС.

Количество СЩС в смеси, % масс.	Количество Na <sub>2</sub> S в смеси, % масс.	Содержание меди, мг/дм <sup>3</sup>		Степень очистки, %	Отношение массы очищаемого стока к массе СЩС	Отношение количества молей сульфид-ионов к меди
		Исходное	После обработки			
4	0	60	4,78	92,04	25	16,38
5,96	0,71	90	3,80	95,78	15	16,99
7,93	1,16	120	6,74	94,39	11	16,70
9,23	1,88	140	8,70	93,79	9	16,54
10,46	3,83	160	12,64	92,10	7	16,10
12,43	4,23	190	16,59	91,27	6	15,96
14,35	5,65	220	20,54	90,66	5	15,81
16,32	5,90	250	24,50	90,20	4,5	15,75
17,63	6,18	270	26,48	90,19	4,2	15,76
19,55	7,12	300	30,44	89,85	3,75	15,68

Из приведенных в таблице данных следует, что приемлемая степень очистки (не менее 80%) достигается даже при исходном содержании меди 300 мг/дм<sup>3</sup>, при содержании сульфида натрия не менее 7% масс., при отношении массы очищаемого стока к массе смешиваемого СЩС 3,75:1, при отношении количества молей сульфид-ионов к

количеству молей меди не менее 15.

Таким образом, в результате добавления сульфида натрия в поток СЩС, направляемый в медьсодержащие сточные воды производства акриловой кислоты для их обезвреживания, можно регулировать количество сульфид-ионов в подаваемом СЩС, что позволяет осуществлять эффективную очистку стоков с различным содержанием ионов меди. Использование коагулянта и флокулянта ускоряет осаждение образующегося осадка - сульфида меди, что снижает объем емкостей осадителя и приводит к повышению производительности способа за счет повышения эффективности осаждения сульфида меди.

10

#### (57) Формула изобретения

1. Способ очистки медьсодержащих сточных вод производства акриловой кислоты, включающий их обработку сернисто-щелочным стоком с добавлением коагулянта и последующее отделение образующегося осадка, отличающийся тем, что перед подачей в очищаемые сточные воды сернисто-щелочной сток смешивают с сульфидом натрия для поддержания необходимой концентрации сульфид-ионов, при этом отношение количества молей сульфид-ионов к количеству молей меди составляет не менее 15 и отношение массы очищаемого стока к массе смешиваемого сернисто-щелочного стока составляет не менее 3,75:1.

15

2. Способ очистки медьсодержащих сточных вод по п. 1, отличающийся тем, что в сернисто-щелочной сток дополнительно добавляют коагулянт и флокулянт в суммарном количестве не менее 0,5 мг/ дм<sup>3</sup>.

20

25

30

35

40

45