

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

A62D 3/38 (2007.01)

A62D 101/08 (2007.01)

A62D 101/45 (2007.01)

[21] 申请号 200710065966.3

[43] 公开日 2007年11月28日

[11] 公开号 CN 101077443A

[22] 申请日 2007.6.18

[21] 申请号 200710065966.3

[71] 申请人 云南高科环境保护工程有限公司

地址 650032 云南省昆明市昆明市新闻南路
23号

共同申请人 昆明市环境科学研究院

[72] 发明人 杨英 原田吉明 王向荣 钱彪

尹嘉谷 赵光辉 梁冈 郝玉昆

[74] 专利代理机构 昆明正原专利代理有限责任公司
代理人 赛晓刚

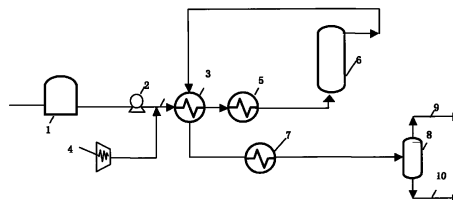
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

[54] 发明名称

剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法

[57] 摘要

本发明提供一种危险废弃剧毒氰和/或氰化物安全处理方法，可对氰化物进行有效而稳定地安全处置。它是利用剧毒物——氰化钠和氰化钾易溶于水，且容易被氧化分解的特点，首先将氰化物溶于水，并在180℃以上1.0MPa以上的条件下对高浓度剧毒氰化物废液进行氧化处理和/或催化氧化处理的方法，包括/或者：在碱性条件下将氰化物溶解于水，再将含氰和/或氰化物的废液进行实质性的完全氧化分解，该方法安全可靠、操作简便、处理费用低廉，可达到完全无害化的氰和/或氰化合物处理目标。



1、一种剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于将氰和/或氰化合物溶解于水，将含氰和/或氰化合物的废液保持在 100-300℃ 的温度，以及至少一部分废液维持液相的压力 1.5-10MPa 的条件下，以及在把废液中的氰化物和/或含氮化合物分解所需理论氧气量以上的氧存在条件下，进行氧化处理和/或在负载催化剂存在的条件下进行催化氧化处理。

2、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于经氧化处理和/或催化氧化处理过程得到的高温高压处理液，则已将氰和/或氰化合物和/或含氮化合物完全去除，恢复至常温常压状态，获得完全无害化的最终处理液。

3、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于催化氧化处理中的催化剂载体为可以从氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、含有这些金属氧化物的氧化铝 - 二氧化硅、氧化铝 - 二氧化硅 - 氧化锆、二氧化钛 - 氧化锆的复合金属氧化物中选择至少一种以上。

4、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于催化氧化处理的催化剂活性成分为铁、钴、镍、钒、铈、钡、铈、铈、铂、铜、金和钨以及这些金属的在水中为不溶性乃至难溶性的化合物的至少一种以上物质。

5、如权利要求 3 或/和 4 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征是：在前述权利要求 3 及权利要求 4 所述的催化剂活性成分的基础上，与作为第三成分的金属 La、Ce、Te 混合而成的复合系催化剂。

6、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于氧气源可为空气、富氧空气、纯氧、臭氧以及 H₂O₂ 中的至少一种。

7、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于所述的理论氧气量指将废液中的氰和/或氰化合物和/或氮化合物分解成无害的生成物 N₂、H₂O 和 CO₂ 所必需的氧量。

8、如权利要求 1 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于通过氧化处理和/或催化氧化处理后，经气液分离得到高温液相的至少一部分与氧化处理和/或催化氧化处理前的废液循环混合。

9、如权利要求 1 或 2 所述的剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，其特征在于高温液相的循环量为废液量的 0.1~5 倍。

剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法

技术领域: 本发明涉及一种将危险废弃剧毒化学品——氰化钠、氰化钾(以下将它们简称为“氰化物”)中的至少一种物质的安全处理方法。属环保技术领域。

背景技术: 关于含氰和/或氰化物的氰分解方法,一般采用氯化系列药剂、臭氧、铁盐等药剂处理方法,另外还有热分解、以及加热水解等各种方法。

例如,(日本专利)特公昭 52-45679 号提出了“150℃以上温度条件下以加热为特点的四氰化镍铁盐含氰废液处理方法”。

(日本专利)特公昭 55-50718 号提出了“在含铁氰络离子氰化物废水中,在相当于 1 摩尔铁氰络离子与 2 摩尔以上的碱性金属氢氧化物共存条件下,采用 140℃以上的温度对含铁氰络离子废液进行加热处理的方法”。

(日本专利)特开平 1-115490 号,提出了在对含氰废液进行预热后,通过加热用蒸汽在高温高压条件下进行加热水解的处理方法。

但是,采用药剂的处理方法,通常为间歇式处理,无论从经济性、对环境可能造成的二次污染,还是可适用的废水氰化物浓度方面,都存在着一定的局限性,另外,若采用通过添加铁盐而形成难溶性络合盐的方法,则还必须对所产生的含氰污泥进行处理。

并且,关于热分解方法,有以下等诸多问题:(1)根据络合氰离子的种类,若将氰化物完全分解需要相当长的反应时间,通常的处理方法是,在处理后的污泥中残存一部分污泥;(2)为此,虽然也提出过将处理水进一步进行生物处理的方法(参照(日本专利)特开平 1-194997 号),但是该法需要采用特定的生物菌体来进行,且不能进行完全的处理;(3)在采用间歇式处理方法的情况下,需要大量的时间,这样就不能适用于大量的废水处理。

另外,若采用通常的方法对高浓度含氰废液的处理,还存在着过程复杂,设备费以及处理费用高昂等问题。

发明内容: 本发明在考察对照上述技术现状的基础上,发明一种通过在特定条件下对含氰和/或氰化合物进行催化氧化处理的方式,即在不需要附加处理的情况下,可以将含氰和/或氰化合物

进行实质性、完全分解的剧毒氰和/或氰化物安全处理方法。其方法安全可靠、操作简便、处理费用低廉，可实现完全无公害化的氰和/或氰化合物处理目标。

本发明是利用剧毒物——氰化钠和氰化钾易溶于水，且容易被氧化分解的特点，首先将氰化物溶于水，并在 180℃以上 1.0MPa 以上的条件下对高浓度剧毒氰化物废液进行氧化处理和 / 或催化氧化处理的方法，包括/或者：在碱性条件下将氰化物溶解于水，再将含氰和/或氰化物的废液进行实质性的完全氧化分解，其技术方案：

I. 将氰和/或氰化合物溶于水配制成废液，在 100-300℃的温度，以及至少一部分废液维持液相的压力（1.5-10MPa）的条件下，把废液中的氰化物和/或含氮化合物氧化处理和/或在负载催化剂存在的条件下的催化氧化的处理方法。

II. 如 I 所述的氰化物处理方法，经氧化处理和/或催化氧化处理过程得到的高温高压处理液（已将氰和/或氰化合物，和/或含氮化合物完全去除）恢复至常温常压状态，实现最终处理液的完全无害化过程。

III. （1）如 I 所述的含氰和/或氰化物的废液处理方法，催化氧化处理中的催化剂载体为可以从氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、含有这些金属氧化物的复合金属氧化物（氧化铝 - 二氧化硅、氧化铝 - 二氧化硅 - 氧化锆、二氧化钛 - 氧化锆等）中选择至少一种以上。

（2）如 I 所述的废液处理方法，催化氧化处理的催化剂活性成分为铁、钴、镍、钨、铈、钼、铍、铀、铂、铜、金和钨以及这些金属的在水中为不溶性乃至难溶性的化合物的至少一种以上物质。

（3）在前述 V（1）及（2）所述的催化剂活性成分的基础上，与作为第三成分的金属 La、Ce、Te 混合而成的复合系催化剂。

IV. 如 I 所述的含氰和/或氰化物的处理方法，氧气源可为空气、富氧空气、纯氧、臭氧以及 H₂O₂ 中的至少一种。

本发明通过对含氰和/或氰化合物和/或氮化合物中至少一种（污染成分）高浓度废液在空气（氧气）、温度·压力条件下的催化氧化处理，可以不需要外部加热，以及良好地保持液相状态下持续地进行反应。作为处理结果，可以将废液中的氰和/或氰化合物和/或氮化合物进行实质性的完

全分解，在最终处理液中几乎不再含有这些污染物，处理过程中所排放的废气成份主要为氧气、氮气和二氧化碳，从而实现完全无害化的处理目标的发明效果。

另外，本发明处理方法，在密闭的设备内进行反应，且可以连续地进行处理，处理流程非常简单、处理成本（设备费、运转费等）非常低廉，过程管理也非常容易、安全可靠、操作简便的优点。

附图说明

图1 本发明剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法的概要流程图。

图2 本发明剧毒氰和/或氰化物的安全处理方法，在需要将一部分催化氧化反应处理液进行循环的情况下的概要流程图。

图中：1—废液储罐；2—升压泵；3—热交换器（预热器）；4—空气压缩机；5—加热器；6—催化氧化反应塔；7—冷却器；8—气液分离器；9—气相；10—液相；11—高温高压气液分离器；12—高温高压循环泵。

具体实施方式

以下详细地说明本发明。

作为本发明处理对象的危险废弃氰化物，只要是含有氰和/或氰化合物的易溶于水的各类氰类物质中的至少一种，就没有特别的限制。在这些含氰和/或氰化合物中，在另外还一并含有各类氮化合物（在本说明书中，氰化合物以外的氨氮等氮化合物统称为氮化合物）的情况下也可适用。

下面参照图表，详细说明本发明。以下为说明的简略起见，只针对于以含氰和/或氰化合物作为对象进行说明。

图1为本发明的流程图。含氰和/或氰化合物溶解于水中形成含氰和/或氰化物的废液储存于废液储罐1中，废液从储罐1经升压泵2升压至规定压力，与另外同时经压缩机4升压得到的含氧气体进行混合，然后经换热器3、以及必要时经过加热器5加热达到规定温度，进入至充填有催化剂的催化氧化反应塔6（氧化处理的情况下则不填充催化剂）。从催化氧化反应塔6出来的气液混合物沿管道11，经热交换器、必要时再经冷却器7，对催化氧化处理后的排放废气9与催化氧化处理水10进行气相和液相的分离。

催化剂填充在催化氧化反应塔 6 中。作为该催化剂的催化活性成分，填充选自铁、钴、镍、钒、铈、钨、铋、铟、铂、铜、金和钨以及这些金属的在水中为不溶性乃至难溶性的化合物的至少一种以上物质。或者，再采用将金属 La、Ce、Te 混合而成的复合系催化剂作为催化活性成分。

另外，作为氧化处理和/或催化氧化处理后的液相提取方法，可在上述催化氧化处理后，经冷却器 7，在气液分离器 8 的下部提取液相 10。

在催化氧化中所使用的载持催化剂，没有特别的限制，可以使用球状、弹丸状、圆柱状、破碎片状、粉末状、蜂窝状等。

在固定床中所使用的载持催化剂的大小，在球状、弹丸状、圆柱状、破碎片状、粉末状等情况下，通常为 3~50mm，更优选为 4~25mm 左右。

另外，作为将催化剂载持于蜂窝状载体中使用时的蜂窝状结构体来说，可以使用开口部为四角形、六角形、圆形等任意形状。

每单位容积的面积、开口率等也没有特别的限制，通常使用每单位容积的面积为 200~800m²/m³ 左右、开口率为 40~80%左右的蜂窝状结构体。

作为蜂窝结构体的材质来说，可以例举与上述同样的金属氧化物和金属，优选耐久性优异的氧化锆，二氧化钛和二氧化钛 - 氧化锆。

载体中拥有催化活性成分的载持量通常催化剂总重量的 0.05~25 % 范围内，更优选是在总重量的 0.3~3 % 范围内。

在热交换器 3 中，通过从氧化和/或催化氧化反应塔 6 出来的高温气、液相与处理前的废液、空气的热接触进行热回收。另外，在冬季等进行反应时由于散热而无法维持规定反应温度时必须升高到规定温度时等，也可以采用加热器（图中未表示）加热，通过加热油循环或者从外部引来的燃料进行加热（图中未表示）等方式对加热器 5 进行升温，或利用由蒸汽发生器（图中未表示）给反应塔提供蒸汽。

另外，也可以将高压蒸汽直接通入氧化和/或催化氧化反应塔 6 内进行升温。并且，在投产时为了使反应塔 6 内的温度达到规定温度，除了向反应塔 6 内直接通入蒸汽进行升温外，还可以在达到规定温度后，通过利用使甲醇等易分解性物质进行分解所产生的反应热的升温等来进行升温。

在含有高浓度氰和/或氢化合物、和/或氮化合物废液的情况下，可以进行能源的回收利用。作为回收的场所，可以是催化氧化反应塔6的出口处，和/或在催化氧化反应塔6内插入热交换器和/或在热交换器3的出口处（图中未表示）进行热回收。

氧化和/或催化氧化反应塔6中的温度为100℃以上，更优选200℃以上。

反应时温度越高、以及含氧气体的含氧率越高，氰和/或氰化合物和/或氮化合物的分解去除率就越高，另外反应塔内的废液滞留时间也就越短，但是另一方面由于增大设备费与动力费，最好在综合考虑废液中氰和/或氰化合物和/或氮化合物的浓度、要求处理的程度，运转费、建设费等条件的基础上决定反应温度等条件。

反应时的压力最好为被处理废液在反应温度下可以保持液相的压力以上。这里，所谓“可以保持液相的压力”是指在所给予的反应温度和含氧气体送入量的条件下平衡地求出的液体（废液）量、水蒸气量和气体量（除去水蒸气的塔内气体量）中，在水蒸气量为50%以下，反应塔内实质上保持为液相的压力。

供给至反应塔的氧量是，将氰和/或氰化合物和/或氮化合物分解成无害的生成物所必要的理论氧量以上，更优选理论氧量的1~3倍量左右，特别优选理论氧量的1.05~1.5倍量左右。

作为氧源来说，可以使用空气、富氧空气（使用选择性氧透过膜所得到的富氧空气、空气-氧混合物、通过利用PSA装置处理空气所得到的富氧空气等）、氧和在废液处理条件下可产生氧的物质（O₃、H₂O₂等）。

作为氧源来说，也可以使用含有氰化氢、硫化氢、氨、硫氧化物、有机硫化合物、氮氧化物、碳化氢等1种或2种以上杂质的含氧废气。

根据本发明，这些氧源中的杂质也可与废液中的被处理成分一起被分解。

另外，在本发明中，所谓“理论氧量”是指“将废液中的氰和/或氰化合物和/或氮化合物（被处理成分）分解成无害的生成物（N₂、H₂O和CO₂）所必需的氧量”。通过分析作为处理对象的废液中的被处理成分并算出分解它们所需的氧量，可以容易地决定理论氧量。在实际应用中，可以根据经验和实验发现利用几个参数、以高的精度近似地算出理论氧量的关系式。

由于在反应塔内形成固定床，同时进行定期和/或不定期的清洗，所以塔内液体线速度通常为

0.1~1.0cm / sec 左右、更优选为 0.2~0.9cm / sec 左右。

以下表示各实施例，可以更明确地了解本发明的特征。

实施例 1

按照图 1 所示的流程，根据本发明方法处理具有表 1 的性状的含氰废液。

表 1

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	10000
COD	6200
NH ₄ -N	<1
T-N	5500
K	7000
Na	4600
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1

(pH=10.2)

从废液储罐 1 出来的含氰废液，升压至 90kg/cm² 压力，同时与另外同时经压缩机 4 升压得到的含氧气体（空气）进行混合（供给空气量为相当于理论空气量的 1.5 倍（即空气比为约 1.5，同时要求从气液分离器 8 中出来的排出气体的氧浓度为 7-10%），进入至预热器 3（热交换器）。

在反应时，在含氰废液及空气导入至热交换器 3 入口的同时，在热交换器 3 的出口侧（催化湿式液化反应塔 6 的入口侧）的气液混合物，通过与从反应塔 6 出来的处理后气液混合物进行热交换，使其温度上升至 250℃。此后，在保持 90kg/cm² 的反应压力和 270℃ 的反应温度的条件下，在反应塔 6 内进行催化氧化反应（塔内的液线速度为 0.453cm/sec，反应时间 60 分钟）。

经催化氧化反应塔 6 得到的处理水与气体的气液混物流经热交换器 3 的壳程，与管程的废液原水进行热交换，然后经过冷却器 7 冷却至 40℃，再通过气液分离得到液相 10，其组成如表 2 所示。

通过对比表 1 与表 2，废液中的含氰成分得到了实质性的分解，实现了完全的无害化。另外，从气液分离器 8 得到的气相，其实质性成分为 O₂、N₂ 以及 C O₂。此时催化氧化反应塔 6 内的蒸汽比率约为 13%。

表 2

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	<0.01
COD	30
NH ₄ -N	<1
T-N	40
K	6000
Na	4000
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1

(pH=6.8)

并且,催化氧化反应塔 6 中所使用的催化剂为在载体重量 2%的钉载持于负载于直径为 4~6mm 二氧化钛载体中而形成的球形催化剂。

实施例 2~3

如表 3 所示,除改变催化氧化反应塔 6 内反应温度与压力外,按照与实施例 1 同样的方法对前述表 1 所示的含氰废液作为实施例 2 和实施例 3 进行催化氧化处理,处理结果如表 4 所示。

表 3

	温度 (°C)	压力 (kg/cm ²)
实施例 1	270	90
实施例 2	250	70
实施例 3	200	50

表 4

组成	浓度 (mg/L)	
	实施例 2	实施例 3
T-CN	<0.02	<0.5
COD	40	200
NH ₄ -N	<1	<5
T-N	50	60
K	6000	6000
Na	4000	4000
Fe	<0.1	<0.1
Zn	<0.1	<0.1
Al	<0.1	<0.1
Cu	<0.1	<0.1
pH	7.2	7.5

实施例 2 的最终处理液水质与实施例 1 的处理液水质没有实质性的变化，但是实施例 3 的水质差于实施例 1 与 2 的效果。因此，在同样的反应时间条件下，反应温度和压力越高，处理效果越好。

实施例 4~5

除改变催化氧化反应塔 6 内反应温度与压力外，为得到与实施例 1 的最终处理液的水质（参照前述表 2），按照与实施例 1 同样的方法对前述表 1 所示的含氰废液进行了催化氧化处理。以实施例 1 中反应塔 6 滞留时间作为 100，实施例 4~5 的相对滞留时间如下表 5 所示。

表 5

	温度 (°C)	压力 (kg/cm ²)	催化氧化反应塔内的滞留时间 (相对比)
实施例 1	270	90	100
实施例 4	250	70	150
实施例 5	200	50	200

实施例 6

除含氰废液的原始性状（表 6）与实施例 1 有所不同外，按照与实施例 1 同样的方法进行催化氧化处理。

表 6

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	40000
COD	25000
NH ₄ -N	<1
T-N	22000
K	28000
Na	18000
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1
pH	10.5

(pH=10.5)

实施例 6 的最终处理液水质（如表 7 所示）不仅劣于实施例 1 的处理液水质，且催化氧化塔 6 内的蒸汽比率也上升至约 52%。

表 7

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	<0.05
COD	100
NH ₄ -N	<1
T-N	80
K	6000
Na	4000
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1

(pH=6.8)

实施例 7

如图 2 所示, 将经催化氧化反应塔 6 处理后的一部分气液混合物进行循环, 与从热交换器 3 出来的升压后的原液进行混合, 再回到反应塔 6 进行催化氧化处理。

在实施例 7 中, 2 倍的处理液循环量 (表 8) 进入反应塔, 除循环外, 其余与实施例 6 同样的条件对含氰废液实施催化氧化处理。

表 8

	循环量 (循环倍数)
实施例 6	0
实施例 7	2

作为反应结果, 实施例 7 中的最终处理液的水质 (如表 9 所示) 优于实施例 6 的处理液水质, 另外, 催化氧化反应塔 6 内的蒸汽比率也下降至约 17%。

表 9

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	<0.01
COD	10
NH ₄ -N	<1
T-N	60
K	6000
Na	4000
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1

实施例 8

除催化氧化反应塔 6 内无填充催化剂外按照与实施例 1 同样的方法对表 1 所示的含氰废液进行氧化处理。处理水性状如表 10 所示。

表 10

组成	浓度 (mg/L)
T-CN	0.1
COD	3000
NH ₄ -N	5400
T-N	5400
K	6000
Na	4000
Fe	<0.1
Zn	<0.1
Al	<0.1
Cu	<0.1

(pH=10.2)

经无填充催化剂的空塔反应（氧化）的处理液，虽然 T-CN 的浓度为 0.1mg/L，但是氮化合物的浓度显著上升，这是由于废液中的氰和/或氰化合物在氧化的反应条件下被低分子化，形成了 NH₄-N 等。

实施例 9—19

除催化氧化反应塔 6 内的填充催化剂种类不同外，采用与实施例 1 同样的方法进行含氰废液的处理。所采用的不同催化剂与其相对应的催化氧化处理液的水质性状如表 11 所示。

表 11

催化氧化处理液浓度 (mg/L)	催化剂成分/载体	COD	NH ₄ -N
—	—	6200	<1
实施例 1	2%Ru-TiO ₂	30	<1
实施例 9	1%Ir-TiO ₂	40	<1
实施例 10	0.5%Pt-TiO ₂	30	<1
实施例 11	1%Au-TiO ₂	50	<1
实施例 12	0.5%Pd-TiO ₂	60	<1
实施例 13	1%Rh-TiO ₂	65	<1
实施例 14	5%Fe-TiO ₂	80	<1
实施例 15	5%Ni-TiO ₂	50	<1
实施例 16	5%W-TiO ₂	100	<1
实施例 17	5%Cu-TiO ₂	65	<1
实施例 18	5%Fe ₂ O ₃ -TiO ₂	75	<1
实施例 19	5%Co-ZrO ₂	50	<1

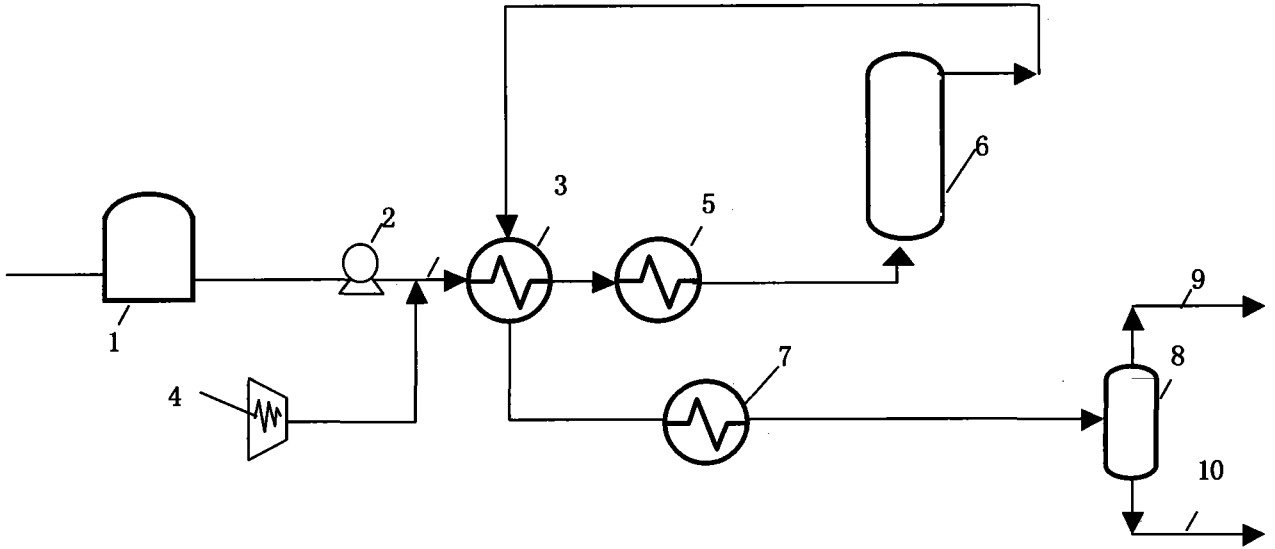


图1

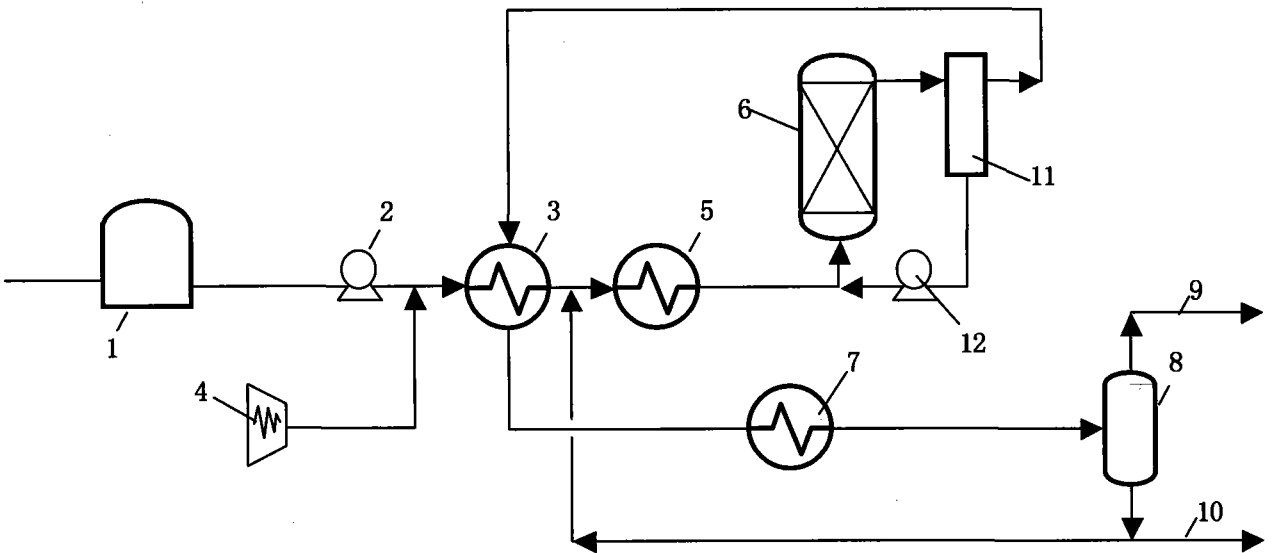


图2