



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118047.3

[51]Int.Cl⁵

C02F 1/42

[43]公开日 1994年4月6日

[22]申请日 93.10.14

[71]申请人 大庆石油化工总厂腈纶厂

地址 163714黑龙江省大庆市龙凤区

[72]发明人 刘玉贤 侯仰贵 于治富

孟庆财 邓爱琴

[74]专利代理机构 北京市东城区专利代理事务所

代理人 马洪发 高仰贤

C02F 1/72 C01C 3/20

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 一种含硫氰酸钠废液的净化方法

[57]摘要

本发明涉及含硫氰酸钠废水的处理方法，本方法采用弱碱性阴离子交换树脂，经转型、吸附、洗脱从废水中去 SCN⁻离子，然后经曝气除去其中的有机物，从而使废水达到可以排放的标准。

权 利 要 求 书

1. 一种硫氰酸钠废液净化方法，其特征在于该方法包括下述几个步骤：

a、用2-6% (重量) 硫酸水溶液，以0.15-0.20米/分流速，按硫酸水溶液体积/弱碱性阴离子交换树脂体积为1.0-1.6 将所述树脂转型，

b、让1.5-4.5% (重量)、PH6.5-7.5 硫氰酸钠废水溶液以0.01-0.04米/分流速，按硫氰酸钠废水溶液体积/所述树脂体积为2.0-8.0通过树脂床吸附，

c、让2-6% (重量) 氢氧化钠水溶液以0.14-0.22米/分流速，按氢氧化钠水溶液的体积/所述树脂体积为1.50-2.0洗脱已吸附的树脂，得到含硫氰酸钠溶液，

d、让空气、氧气或它们的混合物以0.05-0.15米/分流速通过温度为15-35℃的上述b)的流出液，氧化其中的有机物。

2、按照上述(1)所述的方法，其特征在于硫酸水溶液体积/所述树脂体积为1.4。

3、按照上述(1)所述的方法，其特征在于硫氰酸钠废水溶液体积/所述树脂体积为3-5。

4、按照上述(1)所述的方法，其特征在于让空气以流速0.10米/分通过上述b)的流出液。

一种含硫氰酸钠废液的净化方法

本发明涉及含硫氰酸钠废水的处理方法。

硫氰酸钠溶液可以作为聚丙烯腈合成及由此制成制品时的溶剂, US3078143 提出了一种聚丙烯腈合成时的硫氰酸盐废水溶液再生的方法, 将其废水加热蒸发以提高浓度, 然后通过一种硫酸盐泥浆床, 沉降除去硫酸盐固体, 再稀释液体而达到再生。但该方法工艺繁杂, 还不能清除废水中其它许多有机物, 因此该方法不能满足目前国家对废水治理的要求。

因此, 本发明的目的在于提出一种用离子交换法净化硫氰酸钠废水的方法。

本发明的含硫氰酸钠废液净化方法主要技术特征是:

1、一种硫氰酸钠废液净化方法, 其特征在于该方法包括下述几个步骤:

a、用2-6%(重量)硫酸水溶液, 以0.15-0.20米/分流速, 按硫酸水溶液体积/弱碱性阴离子交换树脂体积为1.0-1.6 将所述树脂转型。

b、让1.5-4.5%(重量)、PH6.5-7.5 硫氰酸钠废水溶液以0.01-0.04米/分流速, 按硫氰酸钠废水溶液体积/所述树脂体积为2.0-8.0通过树脂床吸附。

c、让2-6%(重量)氢氧化钠水溶液以0.14-0.22米/分流速, 按氢氧化钠水溶液的体积/所述树脂体积为1.50-2.0洗脱已吸附的树脂, 得到含硫氰酸钠溶液。

d、让空气、氧气或它们的混合物以0.05-0.15米/分流速通过温度为15-35℃的上述b)的流出液, 氧化其中的有机物。

2、按照上述(1)所述的方法, 其特征在于硫酸水溶液体积/所述树脂体积为1.4。

3、按照上述(1)所述的方法，其特征在于硫氰酸钠废水溶液体积/所述树脂体积为3-5。

4、按照上述(1)所述的方法，其特征在于让空气以流速0.10米/分通过上述b)的流出液。

下面对本发明作详细说明。

硫氰酸钠废液主要含有硫氰酸钠和硫酸钠，其中 N_2SCN 浓度一般为3-5% (重量)、硫酸钠浓度一般为4-5% (重量)，除此之外，还含有统称为NVI的非挥发性物质，如 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 丙腈磺钠盐，这些物质的总浓度为5%以下，废液为PH6.5。

由于废水中 N_2SCN 、 N_2SO_4 浓度低，废水体积大，一般采用树脂固定床为宜。

本发明方法可以采用市场上销售的各种弱碱性阴离子交换树脂，优选的树脂为IRA-93。

由于采购到树脂有细的颗粒或碎屑，为了减小吸附操作时的压力降和防止床发生沟流，应该筛析其树脂以除去细的颗粒或碎屑。其树脂颗粒大小为16~50目为宜。

已筛析好的树脂须将树脂由OH型转化为 SO_4 型，采用人们熟知的转型操作。其转型反应为：



其式中R代表树脂骨架。转型的条件如下：

硫酸浓度 2-6% (重量)

硫酸流速 0.15-0.20米/分

硫酸体积/所述树脂体积=1.0-1.6

转型之后，进行吸附操作，其废液中 N_2SCN 与树脂进行离子交换反应，其反应式：



其吸附条件如下：

废液中 N_2SCN 浓度 1.5-4.5% (重量)

废液流速 0.01-0.04米/分

废液体积/所述树脂体积=2.0-8.0。

树脂吸附饱和之后,进行洗脱操作,采用 N_2OH 作淋洗剂,将树脂吸附的 SCN^- 解吸下来,其反应式:



再生的条件:

N_2OH 浓度 2-6%(重量)

N_2OH 流速: 0.15-0.22米/分

N_2OH 体积/所述树脂体积=1.5-2.0。

再生操作完成之后,为了防止再生剂进入整个操作循环系统,残留的再生剂必须从其床层中除去。因此需用水漂洗,其漂洗条件如下:

水流速: 0.15-0.22米/分

水体积/所述树脂体积=1.1-1.4。

下面结合实施例对本发明作具体说明,但不是对本发明作出限制。

采用高为5.34米,直径为1.73米圆柱形塔,其容积12.6米³,装入5.1米³粒度为16~50目IRA-93弱碱性离子交换树脂。

聚丙烯腈合成废水组成如下:

N_2SCN 2.08%(重量),

N_2SO_4 2.02%(重量),

NVI 2.50%(重量)。

将已筛析好的树脂由OH型转化为 SO_4^{2-} 型,将4%(重量)硫酸水溶液以0.165米/分流速通过其离子交换柱。转型时间达21分钟,转型用硫酸水溶液的体积为7.14m³。树脂转型后进行吸附操作。其吸附结果见表1。

表 1

废液进料体积, m ³	3	6	9	12	15	18	21	24	24.6
硫氰酸钠的穿透量, mg/L	35	45	38	60	65	55	85	195	1000

由表1数据可见,当废液的NaSCN浓度为20.8g/L,以0.021米/分吸附时,硫氰酸钠的穿透量一般为50mg/L左右,废液中SCN⁻离子被树脂所吸附,当进料达24米³以上时,其穿透量急速上升,表明树脂吸附饱和,树脂操作容量达100Kg/米³。

将上述饱和树脂用NaOH水溶液洗脱,其洗脱条件为:

NaOH浓度为40克/升,NaOH流速:0.14米/分,其洗脱结果见表2。

表 2

洗脱液体积 m ³	1.6	3.3	5.0	6.8	8.6	10	11.8	13.6	16
流出液中NaSCN浓度, g/L	1	6	31	56	61	60	36	18	35
NaSCN回收率%	95								

还可将硫氰酸钠废液经树脂吸附后的流出液,转型时酸性水及再生后的残留硷性水与腈纶厂的其它车间生产污水混合进入PH调节池,然后进入腈纶污水纯氧曝气装置,污水流量320m³/h,在25±10℃,供氧量16.7kg/h,曝气停留时间4小时,然后沉降得到净化污水,其BOD小于40mg/L, COD小于100mg/L,因此达到了排放标准。

因为NaSCN与COD为正相关,经回归分析,相关系数 $\gamma = 0.9973$,回归系数 $B = 0.73$ 。一公斤NaSCN化学耗氧量0.73kg。硫氰酸钠废液的净化,可防止对腈纶污水场的冲击,有利于降低污水COD。

与现有技术相比,本发明方法工艺简便易行,SCN⁻去除率高,BOD、COD、NaSCN均达到国家环保部门规定的排放标准。