



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103388198 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201310311739. X

代理人 冉鹏程

(22) 申请日 2013. 07. 24

(51) Int. Cl.

(71) 申请人 宜宾海翔化工有限责任公司

D01F 13/02 (2006. 01)

地址 644002 四川省宜宾市翠屏区南广镇盐
坪坝 3 幢

B01D 61/44 (2006. 01)

申请人 北京廷润膜技术开发有限公司
杭州水处理技术研究开发中心有限
公司
宜宾丝丽雅股份有限公司
宜宾丝丽雅集团有限公司

(72) 发明人 冯涛 葛道才 邓传东 金可勇
孙毅 黄泉森 易家祥 胡小东
朱小川 李殿洪 朱萍

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所 (普通
合伙) 51211

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液
制取酸碱的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,将硫酸钠浓度为 5%-20% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.03-0.08MPa。本发明提高了粘胶纤维废液中酸和碱的再生回收率,减少了废液杂质对双极膜造成的损伤,提高双极膜的使用寿命,并保证双极膜电渗析以及后续工序的顺利进行。

1. 一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:将硫酸钠浓度为 5%-20% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.03-0.08MPa。

2. 根据权利要求 1 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述硫酸溶液的浓度控制为 1-30g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 5-80g/l。

3. 根据权利要求 1 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体以及聚异丁烯橡胶三元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。

4. 根据权利要求 1 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体二元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述基膜的厚度为 0.05-0.2mm。

6. 根据权利要求 1 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 $0.5-2.0M^3/h$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:所述双极膜电渗析过程中,双极膜两侧的电压控制在 30-120v。

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化工生产中物料处理的方法,更具体地说,本发明涉及一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,属于粘胶纤维生产技术领域。

背景技术

[0002] 在化纤行业中的粘胶纤维成型过程中粘胶与酸性凝固浴作用,使碱被中和,纤维素磺酸钠被分解而再生成水化纤维素,此过程中粘胶中的纤维素磺酸酯、游离 NaOH 以及因副反应生成的 Na_2CS_3 、多硫化合物等副反应产物均会与凝固浴中的硫酸反应生成硫酸钠。粘胶纤维生产中包括消耗硫酸的酸浴工序,还包括消耗氢氧化钠的浆粕浸渍工序、碱纤维素磺酸酯溶解工序、废气吸收工序、精练压洗工序和酸水中和处理工序。

[0003] 凝固浴中硫酸钠的主要作用是促使粘胶液流凝固和抑制硫酸解离,使纤维素磺酸酯的再生速度延缓,提高凝固浴中硫酸钠的浓度,纺丝操作较容易,丝束不易断头,并能降低硫酸的离解度,使丝束在离开凝固浴时仍具有一定的剩余酯化度,但凝固浴中的硫酸钠也不宜过高,否则会使纤维凝固过速,不能形成微细结构,而生成粗大的结晶粒子,纤维的内外层也不均一。

[0004] 在纺丝过程中,凝固浴中的硫酸钠含量不断增加使得其无法满足工艺的要求,如果只通过添加凝固浴中被消耗的原料以补充其浓度再循环利用就会使得凝固浴的总量增加而无法储存,只能定时定量的将凝固浴排放,其中的酸、盐、金属离子等将引起严重的环境污染、给污水处理带来巨大的压力并且造成资源的巨大浪费。而将酸浴中多余的硫酸钠进行高温结晶,分离出硫酸钠晶体,使酸浴中的硫酸钠的含量符合工艺要求,不需每天排掉酸来平衡酸浴,通过加料后直接供纺丝车间继续使用,可减少排酸,产出元明粉,降低环保压力,但是由于凝固浴中硫酸钠高温结晶生产出来的元明粉含杂质多、本身附加值低使得其并不能产生经济效益,大量的固体盐无法处理,仍然给环保带来了一定的压力。

[0005] 双极膜是一种新型的离子交换复合膜,它通常由阳离子交换层(N 型膜)、界面亲水层(催化层)和阴离子交换层(P 型膜)复合而成,是真正意义上的反应膜。在直流电场作用下,双极膜可将水离解,在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子。利用这一特点,将双极膜与其他阴阳离子交换膜组合成的双极膜电渗析系统,能够在不引入新组分的情况下将水溶液中的盐转化为对应的酸和碱,这种技术称为双极膜电渗析技术。与传统工艺相比,双极膜电渗析技术具有高效节能、环境友好、操作便捷等突出技术优势。近年来,双极膜电渗析技术技术在研究及应用两方面均获得了快速发展,膜制备技术和操作参数优化不断取得新的进步,应用范围从化工领域的脱盐和酸碱制备、生物领域的蛋白和氨基酸提纯拓展到环保领域中工业废水的纯化、浓缩、高纯水制备等领域,在传统化工分离工艺的更新改造、发展清洁生产和循环经济过程中扮演着日益重要的角色。

[0006] 有关双极膜的研究报道自 20 世纪 50 年代中期就出现了,其发展过程可划分为三个阶段:第一阶段 20 世纪 50 年代中期至 80 年代初期,这是双极膜发展十分缓慢的时

期,双极膜仅是由两片阴阳离子交换膜直接压制,性能很差,水分解电压比理论压升高几十倍,应用研究还处在以水解离为基础的实验室阶段;第二阶段从20世纪80年代初至90年代初,由于双极膜制备技术的改进,成功地研制了单片型双极膜,其性能大大提高,已经在制酸碱和脱硫技术中得到了成功应用,这一阶段出现了商品双极膜。从20世纪90年代初至今,是双极膜迅速发展的时期,随着对双极膜工作过程机理的深入研究,从膜结构、膜材料和制备过程上进行了重大改进,使双极膜的性能有了较大提高,其中主要是对阴膜和阳膜接触界面的改进,从最初简单的“压层型”或“涂层型”结构到20世纪80年代初开始出现的“单片型”结构,随后又出现带有中间“催化层”的复杂结构,大大降低了膜电压。

[0007] 目前,双极膜电渗析技术在优化传统工业过程和新的工业过程中发挥了独到的作用。它的出现改变了传统工业分离和制备过程,为解决环境、化工、生物、海洋化工等领域中的技术难题带入新的生机和活力,同时为解决人类面临的环境、资源、能源等问题提供了有效手段。

[0008] 国家知识产权局于2011.3.10公开了一件公开号为CN102167293A,名称为“一种使用双极性膜电渗析装置生产硫酸和氢氧化钠的方法”的发明专利,公开了一种使用双极性膜电渗析装置生产硫酸和氢氧化钠的方法,该方法是将硫酸钠溶液注入到阴离子选择膜和阳离子选择膜形成的隔室中,将水注入到双极膜与阴离子选择膜、阳离子选择膜形成的隔室中,在直流电场力作用下,在阳离子选择膜与双极膜面向阳极的阴离子选择面形成的隔室或阳离子选择膜与阴极形成的隔室中得到氢氧化钠,在阴离子选择膜与双极膜面向阴极的阳离子选择面形成的隔室或阴离子选择膜与阳极形成的隔室中得到硫酸。本发明采用的方法能够重新利用硫酸钠废液,生产出可以二次利用的硫酸和氢氧化钠,使其变废为宝,具有显著的经济效益和环境效益。

[0009] 上述专利虽然可以做到处理废液,使得酸碱再生,对环境起到了一定的保护效果,但是依然存在酸碱回收率不高,能耗大,无法在线回收且循环利用,且由于没有在进入膜装置之前的预处理步骤,会导致膜装置内的流道堵塞、膜电阻增加、再生酸碱能力降低,并且设备使用寿命短。

[0010] 国家知识产权局于2010.12.1公开了一件公开号为CN102107972A,名称为“一种双极膜对反渗透法海水淡化预处理方法”的发明专利,公开了一种化学处理方法,具体是指一种对海水淡化过程中的前预处理方法。本发明把海水放入双极膜装置,其中的双极膜为一二价分离膜;极液为质量浓度1—10%的氯化钠或硫酸钠溶液;然后把双极膜装置碱室中的碱液与进水混合,把上述碱化后的进水用0.1—0.5微米的微滤膜过滤,然后再用双极膜酸室的酸液来调节pH,调节pH值到8.2—8.8,即可作为海水淡化处理使用。本发明的优点是投入少、运行成本低、操作方便、产水的硼含量符合饮用水标准、能进行大型工程应用的双极膜海水淡化产水调质方法与工艺,解决海水淡化发展的技术瓶颈。本发明可广泛应用于海水淡化场合。此专利公开的内容不适用于含有复杂成分杂质的粘胶生产过程中产生的硫酸钠废液处理。

发明内容

[0011] 本发明旨在解决现有的应用于粘胶纤维丝条成型过程中所产生的废液经双极膜电渗析法回收酸碱技术存在的问题和缺陷,提供一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废

液制取酸碱的方法,仅针对应用于粘胶纤维丝条成型过程中所产生的废液经双极膜电渗析法制取酸碱的工艺,采用特定的回收方法,回收方法中的预处理步骤对粘胶纤维丝条成型过程中所产生的废液进行处理,再进入双极膜电渗析过程,提高了粘胶纤维废液中酸和碱的再生回收率,减少了废液杂质对双极膜造成的损伤,提高双极膜的使用寿命,并保证双极膜电渗析以及后续工序的顺利进行。

[0012] 为了实现上述发明目的,本发明的具体技术方案如下:

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,其特征在于:将硫酸钠浓度为 5%-20% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.03-0.08MPa。

[0013] 所述硫酸溶液的浓度控制为 1-30g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 5-80g/l。

[0014] 所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体以及聚异丁烯橡胶三元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。这种材质的基膜具有较强的弹性和柔顺性,有较多无定形区,使苯乙烯,二乙烯苯(交联剂)和过氧化苯甲酰(引发剂)容易进入到薄膜内,使膜的机械性能大幅度提高,并具有韧性;不需要二氯乙烷预溶胀,可直接用浓硫酸磺化,易于大规模生产;制成的双极膜阴阳离子交换量大,电阻低。

[0015] 所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体二元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。这种材质的基膜也具有较强的弹性和柔顺性,有较多无定形区,使苯乙烯,二乙烯苯(交联剂)和过氧化苯甲酰(引发剂)容易进入到薄膜内,使膜的机械性能大幅度提高,并具有韧性;不需要二氯乙烷预溶胀,可直接用浓硫酸磺化,易于大规模生产;制成的双极膜阴阳离子交换量大,电阻低。

[0016] 所述基膜的厚度为 0.05-0.2mm,可降低离子扩散时的阻力。

[0017] 所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 0.5-2.0M³/h,流速过慢,离子扩散速度过慢,流速过快,阻力过大,压差过大,渗漏也会过大。

[0018] 所述双极膜电渗析过程中,双极膜两侧的电压控制在 30-120v,以保证双极膜电渗析膜组器的正常工作,若电压过低,会使得双极膜解离水电压不够,不能产生 H⁺ 和 OH⁻ 源,从而不能再生酸和碱;若电压过高,会使得膜组件过载而损坏。

[0019] 本发明带来的有益技术效果:

1、本发明解决现有的应用于粘胶纤维丝条成型过程中所产生的废液经双极膜电渗析法回收酸碱技术存在的问题和缺陷,采用特定的双极膜电渗析处理方法,结合双极膜电渗析处理前进行的预处理步骤,粘胶纤维丝条成型过程中所产生的废液经过预处理后,再进入双极膜电渗析过程,提高了粘胶纤维废液中酸和碱的再生回收率,减少了废液杂质对双极膜造成的损伤,提高双极膜的使用寿命,并保证双极膜电渗析以及后续工序的顺利进行。

[0020] 2、本发明氢氧化钠溶液的浓度控制为 5-80g/l,硫酸溶液的浓度控制为 1-30g/l;

可很好地与后续的浓缩工序配合,实现在线回收硫酸和氢氧化钠。

[0021] 3、本发明采用双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体以及聚异丁烯橡胶三元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到;或双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体二元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。这两种材质的基膜均具有较强的弹性和柔顺性,有较多无定形区,使苯乙烯,二乙烯苯(交联剂)和过氧化苯甲酰(引发剂)容易进入到薄膜内,使膜的机械性能大幅度提高,并具有韧性;不需要二氯乙烷预溶胀,可直接用浓硫酸磺化,易于大规模生产;制成的双极膜阴阳离子交换量大,电阻低。

[0022] 4、本发明采用基膜的厚度为 0.05-0.2mm,可降低离子扩散时的阻力,提高酸和碱生成的效率。

[0023] 5、本发明采用除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 0.5-2.0M³/h,流速过慢,离子扩散速度过慢,流速过快,阻力过大,压差过大,渗漏也会过大。

[0024] 6、采用本发明制得浓度控制为 1-30g/l 的硫酸溶液和浓度控制为 5-80g/l 的氢氧化钠溶液可分别进行浓缩,浓缩后,得到硫酸溶液的浓度控制为 80-320g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 1%-50% 以及固碱;硫酸溶液可输送到粘胶纤维生产的酸浴工序中进行硫酸补加,形成在线的硫酸循环回收再利用系统;氢氧化钠溶液可输送到粘胶纤维生产的浆粕浸渍工序、碱纤维素磺酸酯溶解工序、废气吸收工序、精练压洗工序、酸水中和处理工序中进行氢氧化钠补加以及销售,形成在线的碱循环回收再利用系统;减少硫酸和氢氧化钠的投入量,从而降低了粘胶纤维生产的成本。

具体实施方式

[0025] 下面对本发明的实施作具体说明:

实施例 1

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,将硫酸钠浓度为 5% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、O₃ 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,加直流电流后即可制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.03MPa。

[0026] 本发明中,所述硫酸溶液的浓度控制为 5g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 5g/l。

[0027] 本发明中,所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体以及聚异丁烯橡胶三元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。

[0028] 本发明中,所述基膜的厚度为 0.05mm。

[0029] 本发明中,所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 0.5M³/h,流速过慢,离子扩散速度过慢,流速过快,阻力过大,压差过大,渗漏也会过大。

[0030] 本发明中,所述双极膜电渗析过程中,双极膜两侧电压控制在 30v,以保证双极膜电渗析膜组器的正常工作,若电压过低,会使得双极膜解离水电压不够,不能产生 H^+ 和 OH^- 源,从而不能再生硫酸和碱;若电压过高,会使得膜组器过载而损坏。

[0031] 在使用时,可将浓度控制为 5g/l 的硫酸溶液采用反渗透法进行浓缩;浓缩后,得到浓度为 80g/l 的硫酸溶液输送到粘胶纤维生产的酸浴工序中进行硫酸补加,形成在线的硫酸循环回收再利用系统;还可将浓度控制为 5g/l 的氢氧化钠溶液采用反渗透法进行浓缩,得到浓度控制为 5% 的氢氧化钠溶液输送到粘胶纤维生产的浆粕浸渍工序中进行氢氧化钠补加,形成在线的碱循环回收再利用系统。

[0032] 本发明处理前采用申请人同时申请的一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的预处理方法,依次包括以下步骤:结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤。

[0033] 所述结晶为将粘胶纤维丝条成型过程中所产生硫酸钠含量为 200g/L 的废液通过高温结晶生成硫酸钠晶体;

所述调节 pH 为先用除盐水溶解硫酸钠晶体,得到浓度为 3% 的硫酸钠溶液,再往硫酸钠溶液中加入碳酸钠,将溶液 pH 值调制 8,加入碳酸钠可以将硫酸钠溶液中的锌离子最大化的沉淀,固液分离,回收锌以及降低硫酸钠溶液中锌离子含量;

所述经过加入碳酸钠沉淀锌离子的硫酸钠溶液,经过一次初过滤,即一次板框过滤器,除去锌离子沉淀物,让较为纯净的硫酸钠溶液进入到双极膜电渗析膜组器内,延长了设备的使用寿命,提高了产品的得率与质量;

所述经过一次初过滤后的硫酸钠溶液,采用 O_3 氧化法去除硫酸钠溶液的还原性物质,让较为纯净的硫酸钠溶液进入到双极膜电渗析膜组器内,避免了双极膜电渗析设备在电解的情况下,使得膜与还原性物质发生氧化还原反应而损坏,延长了设备的使用寿命,提高了产品的质量;

所述经过 O_3 氧化去除还原性物质后的硫酸钠溶液经过二次板框过滤机进行过滤,可以有效地出去硫酸钠溶液中的大颗粒杂质,让较为纯净的硫酸钠溶液进入到双极膜电渗析膜组器内,延长了设备的使用寿命,提高了产品的质量;

所述经过二次初过滤后的硫酸钠溶液再经过活性炭装置,可以有效去除有机物质以及一些细微颗粒,避免了有机物质在双极膜设备内富集而影响膜的性能,延长了设备的使用寿命,提高了产品的得率与质量;

所述经过活性炭处理后的硫酸钠溶液经过离子交换树脂系统,去除溶液中的残余锌离子,使得二价金属离子对双极膜电渗析的影响降到最低;

所述经过离子交换树脂系统的硫酸钠溶液再经过 pp 微孔过滤器精滤,即可得到符合进入双极膜电渗析膜组器指标的处理液。

[0034] 所述处理液中 ss 浓度小于 5mg/l, COD 小于 60mg/l, 锌离子浓度小于 5mg/l, 处理液的温度为 5℃。

[0035] 所述结晶步骤中,结晶温度为 40℃, 结晶时间为 30min, 得到 92% 的硫酸钠晶体。

[0036] 所述活性炭去除有机物步骤中,采用颗粒型的活性炭吸附柱。

[0037] 所述 pp 微孔过滤精滤步骤中,PP 过滤器中微孔过滤膜的孔径为 0.22 微米。

[0038] 板框过滤机和 PP 过滤器均为物理过滤,板框过滤器过滤掉硫酸钠溶液中的颗粒

较大的杂质与悬浮物, PP 过滤器过滤掉硫酸钠溶液中的较小半径的物质。

[0039] 在具体使用时, 选用 BPM2-2500-3 型双极膜电渗析膜组器, 包括: 120V*150A 直流稳压电源、400*800 双极膜电渗析膜组器(包括阻酸膜、阻碱膜和双极膜)、反渗透浓缩装置以及压缩制冷机; 采用压缩制冷机对双极膜电渗析膜组器进行降温处理。

[0040] 双极膜电渗析膜组器的清洗步骤包括: 1、往双极膜电渗析膜组器的硫酸钠循环出口处通入除盐水对双极膜电渗析膜组器进行反冲洗以清除设备流道以及双极膜表面所附较少的颗粒物, 反冲洗至操作压力正常为止; 2、用温度为 25 度、配制浓度为 1% 的氢氧化钠溶液对双极膜表面循环清洗至电流恢复为止。

[0041] 实施例 2

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法, 将硫酸钠浓度为 10% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤, 然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中; 作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中, 加直流电流后即可制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液; 所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.05MPa。

[0042] 本发明中, 所述硫酸溶液的浓度控制为 10g/l, 氢氧化钠溶液的浓度控制为 10g/l。

[0043] 本发明中, 所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体以及聚异丁烯橡胶三元共混的合金薄膜作为基底膜, 浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中, 浸过液的膜再加压, 并在加热下聚合得到。

[0044] 本发明中, 所述基膜的厚度为 0.1mm。

[0045] 本发明中, 所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液, 三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 $1M^3/h$, 流速过慢, 离子扩散速度过慢, 流速过快, 阻力过大, 压差过大, 渗漏也会过大。

[0046] 本发明中, 所述双极膜电渗析过程中, 双极膜两侧的电压控制在 60v, 以保证双极膜电渗析膜组器的正常工作, 若电压过低, 会使得双极膜解离水电压不够, 不能产生 H^+ 和 OH^- 源, 从而不能再生硫酸和碱; 若电压过高, 会使得膜组器过载而损坏。

[0047] 本发明在使用时可为将浓度控制为 10g/l 的硫酸溶液依次采用反渗透法和电渗析法进行浓缩, 浓缩后, 得到浓度为 100g/l 的硫酸溶液输送到粘胶纤维生产的酸浴工序中进行硫酸补加, 形成在线的硫酸循环回收再利用系统; 将浓度控制为 10g/l 的氢氧化钠溶液依次采用反渗透法和电渗析法进行浓缩, 经过反渗透法浓缩得到浓度控制为 5% 的氢氧化钠溶液, 再经过电渗析法浓缩得到浓度控制为 15% 的氢氧化钠溶液, 再输送到粘胶纤维生产的碱纤维素磺酸酯溶解工序中进行氢氧化钠补加, 形成在线的碱循环回收再利用系统。

[0048] 在具体使用时, 选用 BPM2-2500-3 型双极膜电渗析膜组器, 包括: 120V*150A 直流稳压电源、400*800 双极膜电渗析膜组器(包括阻酸膜、阻碱膜和双极膜)、反渗透浓缩设备、400*800 酸浓缩电渗析组器、400*800 碱浓缩电渗析组器以及换热器; 采用换热器对双极膜电渗析膜组器进行降温处理。

[0049] 双极膜电渗析膜组器的清洗步骤包括: 1、往双极膜电渗析膜组器的硫酸钠循环出

口处通入除盐水对双极膜电渗析膜组器进行反冲洗以清除设备流道以及双极膜表面所附较少的颗粒物,反冲洗至操作压力正常为止;2、用温度为 28 度、配制浓度为 2% 的氢氧化钠溶液对双极膜表面循环清洗至电流恢复为止。

[0050] 实施例 3

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,将硫酸钠浓度为 15% 的粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,加直流电流后即可制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.06MPa。

[0051] 本发明中,所述硫酸溶液的浓度控制为 15g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 30g/l。

[0052] 本发明中,所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体二元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。

[0053] 本发明中,所述基膜的厚度为 0.15mm。

[0054] 本发明中,所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 $1.5M^3/h$,流速过慢,离子扩散速度过慢,流速过快,阻力过大,压差过大,渗漏也会过大。

[0055] 本发明中,所述双极膜电渗析过程中,双极膜两侧的电压控制在 90v,以保证双极膜电渗析膜组器的正常工作,若电压过低,会使得双极膜解离水电压不够,不能产生 H^+ 和 OH^- 源,从而不能产生硫酸和碱;若电压过高,会使得膜组器过载而损坏。

[0056] 本发明在使用时可将浓度控制为 15g/l 的硫酸溶液依次采用反渗透法、电渗析法和低温多效法进行浓缩,浓缩后,浓度为 120g/l 的硫酸溶液输送到粘胶纤维生产的酸浴工序中进行硫酸补加,形成在线的硫酸循环回收再利用系统;将浓度控制为 30g/l 的氢氧化钠溶液依次采用反渗透法、电渗析法和低温多效法进行浓缩,经过反渗透法浓缩得到浓度控制为 5% 的氢氧化钠溶液,再经过电渗析法浓缩得到浓度控制为 15% 的氢氧化钠溶液,再经过低温多效法得到浓度控制为 30% 的氢氧化钠溶液,再输送到粘胶纤维生产的废气吸收工序中进行氢氧化钠补加,形成在线的碱循环回收再利用系统。

[0057] 在具体使用时,选用 BPM2-2500-3 型双极膜电渗析膜组器,包括:120V*150A 直流稳压电源、400*800 双极膜电渗析膜组器(包括阻酸膜、阻碱膜和双极膜)、反渗透浓缩设备、400*800 酸浓缩电渗析组器、400*800 碱浓缩电渗析组器、低温多效蒸发浓缩设备以及热泵;采用热泵对双极膜电渗析膜组器进行降温处理。

[0058] 双极膜电渗析膜组器的清洗步骤包括:1、往双极膜电渗析膜组器的硫酸钠循环出口处通入除盐水对双极膜电渗析膜组器进行反冲洗以清除设备流道以及双极膜表面所附较少的颗粒物,反冲洗至操作压力正常为止;2、用温度为 30 度、配制浓度为 3% 的氢氧化钠溶液对双极膜表面循环清洗至电流恢复为止。

[0059] 实施例 4

一种双极膜电渗析法从粘胶纤维硫酸钠废液制取酸碱的方法,将硫酸钠浓度为 20% 的

粘胶纤维硫酸钠废液经过结晶、调节 pH、一次初过滤、 O_3 氧化还原性物质、二次初过滤、活性炭去除有机物、离子交换树脂去除锌离子和 pp 微孔过滤精滤,然后进入双极膜电渗析膜组器的硫酸钠流道中;作为吸收液的除盐水分别进入双极膜电渗析膜组器的酸流道和碱流道中,加直流电流后即可制得硫酸溶液和氢氧化钠溶液;所述双极膜电渗析膜组器的工作表压为 0.08MPa。

[0060] 本发明中,所述硫酸溶液的浓度控制为 30g/l,氢氧化钠溶液的浓度控制为 80g/l。

[0061] 本发明中,所述双极膜的基膜是以聚乙烯和乙烯与辛烯共聚物弹性体二元共混的合金薄膜作为基底膜,浸入含苯乙烯、二乙烯苯以及过氧化苯甲酰的溶液中,浸过液的膜再加压,并在加热下聚合得到。

[0062] 本发明中,所述基膜的厚度为 0.2mm。

[0063] 本发明中,所述除盐水分别作为酸流道和碱流道的起始接受液,三个流道中溶液流量的控制均为三种溶液流量控制均为 $2M^3/h$,流速过慢,离子扩散速度过慢,流速过快,阻力过大,压差过大,渗漏也会过大。

[0064] 本发明中,所述双极膜电渗析过程中,双极膜两侧的电压控制在 120v,以保证双极膜电渗析膜组器的正常工作,若电压过低,会使得双极膜解离水电压不够,不能产生 H^+ 和 OH^- 源,从而不能再生硫酸和碱;若电压过高,会使得膜组器过载而损坏。

[0065] 本发明在使用时可将浓度控制为 30g/l 的硫酸溶液依次采用反渗透法、电渗析法、低温多效法和多效蒸发法进行浓缩;浓缩后,浓度为 320g/l 的硫酸溶液输送到粘胶纤维生产的酸浴工序中进行硫酸补加,形成在线的硫酸循环回收再利用系统;将浓度控制为 80g/l 的氢氧化钠溶液依次采用反渗透法、电渗析法、低温多效法、多效蒸发法和蒸发法进行浓缩;经过反渗透法浓缩得到浓度控制为 5% 的氢氧化钠溶液,再经过电渗析法浓缩得到浓度控制为 15% 的氢氧化钠溶液,再经过低温多效法得到浓度控制为 30% 的氢氧化钠溶液,再经过多效蒸发法得到浓度控制为 50% 的氢氧化钠溶液,再经过蒸发法得到浓度控制为 99% 的氢氧化钠晶体,可输送到粘胶纤维生产的浆粕精练压洗工序中进行氢氧化钠补加,形成在线的碱循环回收再利用系统。

[0066] 在具体使用时,选用 BPM2-2500-3 型双极膜电渗析膜组器,包括:120V*150A 直流稳压电源、400*800 双极膜电渗析膜组器(包括阻酸膜、阻碱膜和双极膜)、反渗透浓缩设备、400*800 酸浓缩电渗析组器、400*800 碱浓缩电渗析组器、低温多效浓缩设备、多效蒸发浓缩设备和蒸发浓缩设备以及热泵;采用热泵对双极膜电渗析膜组器进行降温处理。

[0067] 双极膜电渗析膜组器的清洗步骤包括:1、往双极膜电渗析膜组器的硫酸钠循环出口处通入除盐水对双极膜电渗析膜组器进行反冲洗以清除设备流道以及双极膜表面所附较少的颗粒物,反冲洗至操作压力正常为止;2、用温度为 35 度、配制浓度为 5% 的氢氧化钠溶液对双极膜表面循环清洗至电流恢复为止。