



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193043.8

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1111081C

[22] 申请日 1996.4.15 [21] 申请号 96193043.8

[30] 优先权

[32] 1995.4.17 [33] US [31] 08/422,935

[86] 国际申请 PCT/CA96/00245 1996.4.15

[87] 国际公布 WO96/33005 英 1996.10.24

[85] 进入国家阶段日期 1997.10.5

[71] 专利权人 凯梅蒂克斯国际有限公司

地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

[72] 发明人 兹比格涅夫·特瓦尔多夫斯基

[56] 参考文献

US A 5158683 1992.10.27 B01D61/00

US A 5254257 1993.10.19 B01D61/04

审查员 秦士魁

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

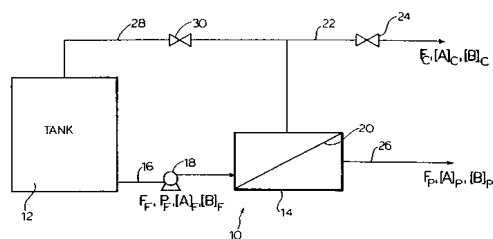
代理人 林晓红

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称 浓的盐水溶液的纳滤方法

[57] 摘要

一种采用传统的纳滤膜组件在正的应用压力下进行的纳滤方法，该方法被用于在高的盐溶液浓度下相对于一种溶质，例如提供多价离子的硫酸钠或重铬酸钠，选择性地改变另一种溶质的浓度，例如提供一价离子的氯化钠或氯酸钠的浓度。该方法特别适用于有效地降低含氯碱和氯酸盐水溶液中的二氧化硅和重铬酸盐离子的浓度，并有效地提高氯碱水溶液中硫酸钠相对于氯化钠的含量。出人意料的是，这种相对高的盐浓度对一价离子，特别是氯离子的排斥作用影响很小或没有影响。



1. 用于过滤水溶液的纳滤方法，包括在正的应用压力下向一个纳滤膜组件中加入原料溶液，以得到通过溶液和渗透溶液，从而在所述的水溶液中相对于第二种化合物的浓度选择性地改变第一种化合物的浓度，其中所说的第一种化合物具有第一原料浓度，并且所说的第二种化合物具有第二原料浓度，所说的方法包括将所说的溶液加入到所说的纳滤膜组件中，收集所说的通过溶液，在通过溶液中所说的第一种化合物具有第一通过浓度，并且所说的第二种化合物具有第二通过浓度，收集所说的渗透溶液，在渗透溶液中所说的第一种化合物具有第一渗透浓度，并且所说的第二种化合物具有第二渗透浓度，其中所说的第一种化合物和所说的第二种化合物是电解质，改进之处包括所说的第一种化合物具有高于 50 克/升的第一原料浓度。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的第一种化合物是氯化钠，并且所说的第二种化合物是硫酸钠。

3. 如权利要求 2 所述的方法，其中所说的原料溶液中还含有氯酸钠。

4. 如权利要求 2 所述的方法，其中所说的氯化钠的第一原料浓度大于 100 克/升。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中所说的氯化钠的第一原料浓度选自 150~350 克/升的范围。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中所说的原料溶液还含有二氧化硅。

7. 如权利要求 3 所述的方法，其中所说的原料溶液还含有铬的二价阴离子。

8. 如权利要求 1 所述的方法，其中将所说的通过溶液或渗透溶液再循环送回到所说的纳滤膜组件中。

9. 如权利要求 1 所述的方法，该方法还包括通过加入钙化合物或通过蒸发作用除去水而使硫酸根离子以硫酸钙、硫酸钡或硫酸钠的形式沉淀的方法对所说的通过溶液进行处理。

1 0 .如权利要求1 所述的方法, 其中所说的原料溶液是用过的脱氯盐水。

1 1 .如权利要求3 所述的方法, 其中所说的原料溶液包括氯酸钠工厂溶液。

1 2 .如权利要求6 所述的方法, 该方法还包括调整p H 值以获得基本上为二价的二氧化硅阴离子。

浓的盐水溶液的纳滤方法

本发明所属领域

本发明涉及通过使用过滤膜的纳滤作用而降低水溶液中不需要的化合物，特别是溶质，的浓度的方法。更具体地说，本发明涉及从盐水溶液，可能含有氯酸盐，中基本除去硫酸根、重铬酸根和二氧化硅二价阴离子的方法。

本发明背景

压力驱动的膜分离方法是已知的，该方法是通过向过滤膜的一侧施加正的渗透压而使水溶液中的有机分子或无机离子化溶质浓缩或被分离到不同程度。这类压滤方法的例子有反向渗透作用（RO）、超滤作用（UF）和纳滤作用（NF）。这种压力驱动的膜分离方法采用交叉流动模式的操作过程，其中只有一部分的原料溶液（F）作为渗透溶液（P）被收集，而其余部分作为通过溶液（C）被收集。在本发明的说明书和权利要求中，在纳滤组件中剩余的液流，即没有通过膜的液流被作为通过液流。膜过滤技术领域中的实践者通常把这种液流看作为“浓缩”液流。

在分离两种溶质A和B，例如NaCl和NaSO₄情况下，分离过程的效率用下列参数表示：

$$\text{排斥百分率}\% = \frac{[A]_F - [A]_P}{[A]_F} \times 100\%$$

(对溶质 B 有同样的关系式)

$$\text{回收百分率}\% = \frac{F_p}{F_f} \times 100\%$$

$$\text{渗透通量} = \frac{F_f}{\text{膜面积}} \quad [\text{升/分钟/米}^2]$$

其中, $[A]_f$ 是原料溶液中溶质 A 的浓度;

$[A]_p$ 是渗透溶液中溶质 A 的浓度;

F_p 是渗透溶液的流量; 以及

F_f 是原料溶液的流量。

当需要从溶质 B 中分离溶质 A 时, 要求对溶质 A 有高的排斥百分率%和对溶质 B 有低的排斥百分率%, 反之亦然, 并要求有高的回收百分率%和高的渗透通量。

纳滤膜与反向渗透膜在结构上非常相似, 它们通常在化学结构上都包括交联的芳香聚酰胺, 在用以形成复合材料膜构件的微孔聚合物片层上面将所述的芳香聚酰胺浇铸成薄的“皮肤层”。膜的分离性能由“皮肤层”的孔尺寸和电荷控制。这样的膜构件通常被称为薄膜复合材料(TFC)。然而, 与 RO 膜不同的是, NF 膜的特征在于在膜的“皮肤层”上具有大的孔尺寸, 并且在各个孔内有净的负电荷存在。这些负电荷根据其阴离子表面电荷密度对阴离子样品进行排斥。因

此, 二价阴离子, 例如 SO_4^{2-} , 与一价阴离子, 例如 Cl^- , 相比受到更强烈的排斥。商品NF膜可以从已知的RO膜及其它压力驱动膜的供应商那里获得。例如: Desal 5膜(脱盐系统公司, 埃斯孔迪多, 加利福尼亚), NF70, NF50, NF40和NF40HF膜(薄膜技术公司, 明尼阿波利斯, 明尼苏达), SU600膜(东丽公司, 日本)以及NTR7450和NTR7250膜(日东电气公司, 日本)。NF膜通常被作为膜组件包装。一种被称为“螺旋缠绕(spiral wound)”的膜组件最流行, 不过, 其它的膜组件结构例如包含在一个壳中的管形膜或平板-框架型的膜也是已知的。

纳滤膜的特征在于通过约 300 g/mol 的分子“切割”范围而具有的对有机分子的分级分离能力, 以及对多价和单价离子的分级分离能力, 尤其是对阴离子的分离能力。

已报道纳滤膜对低分子量的有机分子, 例如甲醇、乙醇和乙二醇显示很小的或没有排斥作用, 但是对较高分子量的有机物, 例如葡萄糖, 有显著的排斥作用。对于无机离子溶质, 对简单的1:1电解质, 例如 NaCl 或 NaNO_3 显示低到中等的排斥作用, 而对含有多价离子的其它电解质, 例如 Na_2SO_4 , MgCl_2 和 FeCl_3 则显示高的排斥作用。这一特征使NF膜区别于对所有离子物种都排斥的RO膜, 也区别于不排斥离子物种, 只排斥分子量通常超过 1000 g/mol 的有机化合物的超滤膜(UF)。

氯化钠的(Cl^-)有限排斥百分率%被公布于下列出版物中, 即:

(a) Desal 5膜产品应用说明, 脱盐系统公司(埃斯孔迪多, 加利福尼亚)出版, 1991年4月, 其中第E-19.3页的图中显示 NaCl 的排斥率在55~85%范围内;

(b) NF70 膜产品说明书，薄膜技术公司(明尼阿波利斯，明尼苏达)出版，引用的排斥率为 60%；

(c) “膜手册”，W. S. HO 和 K. K. Siekar 编辑，Van Norstran Reinholc，纽约，1992，在表 23.2 “所选纳滤膜的特性”中，引用的 NaCl 的排斥率是，NF70 膜为 80%(薄膜技术公司)，NF40 膜为 45%(薄膜技术公司)，NTF-7250 膜为 50%(日东)，Desal-5 膜为 47%(脱盐系统公司)，SU200HF 膜为 55%(东丽)。

在纳滤过程中，必须施加与膜一侧的原料/通过溶液和膜另一侧的渗透溶液之间的渗透压之差相等的最小压力，因为渗透压是这两种液流的离子强度的函数。在从一价溶质(例如 NaCl)中分离多价溶质(例如 Na_2SO_4)时，渗透压之差被 NaCl 的低的排斥作用减弱。通常使用超过渗透压之差的压力以获得可行的渗透通量。由于较低的 NaCl 排斥作用，NF 膜被成功地用于从半咸水甚至海水中除去硫酸根和硬阳离子 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，不需要对原料液流过分加压。尽管膜元件被设计耐压高达 6895 KPa，但是被报导的 NF 膜的通常压力范围为 551.6~2068.5 KPa。

已报道的 NF 膜的应用包括前文所述的水的软化、除去溶解的多价离子例如 Ra^{2+} ，为随后的 RO 步骤调整原料水而降低二氧化硅含量或除去中等分子量的有机化合物。人们还证明，通过适当调整液流，即通过改变其 pH 值，可以获得高的离子物种排斥作用。因此，通过调整原料溶液的 pH 值到大约 12，确保碳酸盐主要以 CO_3^{2-} 的形式存在，这种阴离子与 HCO_3^- 形式的离子相比更强烈地被 NF 膜排斥，由此可实现碳酸根阴离子的有效去除(排斥)。

在氯碱加工中，特别是在所谓的膜法氯碱加工中，溶解或悬浮在原料盐水中的二氧化硅是一个问题，因为二氧化硅在离子交换膜分离器的表面或内部形成垢。这会引引起电池电压增加，因此引起能耗增加。通常，在膜法氯碱加工中，在原料盐水中二氧化硅浓度不应超过10 ppm，如果原料盐水中存在一些其它污染物，例如 Al^{3+} ，则要求二氧化硅的浓度更低，因为这些污染物会促进二氧化硅的结垢能力。

在其它类型的氯碱加工和氯酸钠的制备过程中，如果在原料盐水中存在二氧化硅，也会引起阳极上的不溶物沉积，也将使电池电压增加并且使阳极涂层过早磨损。然而在这些过程中，通常可允许稍高含量的二氧化硅的存在，例如30 ppm或更高。

二氧化硅被认为是难以从水中和/或盐水中除去的污染物。在氯碱实践中，通常通过向盐水中加入 $MgCl_2$ 或 $FeCl_3$ ，然后调整pH值使相应的金属的氢氧化物以絮凝物的形式沉淀而除去二氧化硅。这种新形成的絮凝物对溶解的二氧化硅来说，是有效的吸收剂。随后可将絮凝物通过例如过滤的方法从盐水中分离。

美国专利US 4,405,463描述了一种配合以向盐水中充气，使其中的 $Fe(II)$ 转化为 $Fe(III)$ ，随后使 $Fe(III)$ 形成 $Fe(OH)_3$ 絮凝物的方法。

采用强碱性阴离子交换膜从原料水中除去二氧化硅的方法已有报道。但是，人们同时也认识到，在存在其它盐的实际背景下，IX树脂对二氧化硅的选择性大大降低。

明尼苏达州明尼阿波利斯的薄膜技术公司的产品文献中描述了用NF700纳滤膜从原料水中除去二氧化硅的方法，该方法作为随后的RO步骤前的预处理的一部分。文献中提到将原料水中的二氧化硅浓度从400 ppm降至350 - 60 ppm。但是，该文献中并没有关于用NF方法从较高浓度的盐溶液（例如氯碱盐水）中除去二氧化硅的报导。

氯酸钠一般通过电解氯化钠的方法制备，其中氯化钠被电解而产生氯气、氢氧化钠和氢气。产生的氯气和氢氧化钠立即反应形成次氯酸钠，次氯酸钠随后在被控制的pH和温度条件下转化为氯酸盐和氯化物。

在一个相关的化学过程中，在一个电解池中制备氯气和苛性苏达，电解池中含有一个膜防止氯气和苛性苏达反应，经分离的化学品随后被移走。

用于形成电解制备氯酸钠的盐水的氯化钠盐通常含有杂质，取决于这些杂质的性质和所采用的生产技术，这些杂质会给装置的运行带来本领域的技术人员熟悉的一些问题。控制这些杂质的方法是各种各样的，包括：把它们从体系中清除至另外的处理程序中或清除至排泄口，把它们转化为不溶的盐而沉淀，结晶或离子交换处理。控制阴离子杂质与控制阳离子杂质相比存在更复杂的问题。

硫酸根离子是商品盐中常有的成分。当这样的盐被直接使用，或以盐水溶液的形成被使用，不经特定的步骤以除去硫酸根，硫酸根就会进入到电解体系中。硫酸根在电解体系的条件下保持不变，因此会在体系中积累，其浓度逐渐增加，除非用什么方法将其除去。在生产溶液产品的氯酸盐装置中，硫酸根离子会与溶液产品一起离开。而在只生产结晶氯酸盐的装置中，在氯酸盐结晶后硫酸根仍留在母液中，并被循环回到电解池中。一定时间后，硫酸根离子的浓度会增加，并

由于其在电解池中局部沉淀而对电解产生不利影响，引起操作问题。在氯碱的循环过程中，硫酸钠会浓缩并对隔离阳极电解液(盐水)与阴极电解液(苛性苏打)膜产生不利影响。

在工业上希望将浓盐水中的硫酸钠的浓度从例如 300 克/升 NaCl 至少降至 20 克/升(对于氯酸盐的生产)和 10 克/升(对于氯碱的生产)。

1987 年 10 月 27 日公布的 Burkell 和 Warren 的美国专利 US4702805 描述了一种在结晶氯酸盐装置的电解体系中控制硫酸根的改进方法，其中将硫酸盐以结晶的形式排出。在按照 US4702805 进行的结晶氯酸钠的生产中，氯酸钠从富含氯酸钠的溶液中结晶析出，将结晶移走，得到主要含有氯酸钠和氯化钠以及其它一些组分，包括硫酸根和重铬酸根的溶液。将部分母液冷却到一定温度，使部分硫酸根以硫酸钠的形式与氯酸钠混合结晶析出。将结晶混合物移去，将得到的用过的母液循环回电解程序中。

人们随之发现，根据 US4702805 中的方法从典型的商品溶液中得到的硫酸盐与氯酸盐的结晶混合物由于意外地在晶体中包藏了铬组分而变为黄色。这种变色不能通过以不溶解硫酸盐和氯酸盐的溶液洗涤所述的被分离的混合物的方法而除去。应该认识到，在这种硫酸盐产品中存在铬对该产品随后的应用是不利的，因此这体现了 US4702805 所述方法的局限性。

1987 年 1 月 13 日公布的 Maloney 和 Carbanh 的美国专利 US4636376 公开了一种从含铬酸盐的氯酸钠水溶液中不同时显著移去氯酸盐而除去硫酸盐的方法。将 pH 范围约为 2.0~6.0 的含有铬酸盐和硫酸盐的氯酸盐水溶液在温度为大约 40°C~95°C 用一种含钙的物质处理 2—24 小时，以形成含有硫酸根的沉淀。这种沉淀主要为钙芒硝， $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ 。

然而，加入钙正离子需要增加处理并除去所有过剩的钙离子的费用和人力。已知钙离子可能在阴极上形成不希望有的沉积，将增加电池的电阻从而增加操作成本。通常需要用离子交换树脂除去钙离子。

1992年3月3日公布的Alford和Mok的美国专利US 5 093 089描述了一种前文所述US 4 702 805的改进的选择性结晶方法，其中通过选择处理条件，可得到一种基本不含铬杂质的硫酸盐沉淀。

通常，在大量过量的氯离子的存在下，有机阴离子交换树脂对硫酸根阴离子的选择性很低。US 4 415 677描述了一种硫酸根离子的吸收方法，但是该方法存在缺点。

该方法是通过使用容器中的含有聚合的锆的含水氧化物的大孔离子交换树脂复合物来从盐水中除去硫酸根离子。该方法不经济，因为它的效率低并且需要大量的用于负载聚合的锆的含水氧化物的昂贵的阳离子交换树脂。此外，用于吸收硫酸根离子的聚合的锆的含水氧化物与含有硫酸根离子的酸性的盐水接触后，由于酸诱导的溶解作用，导致聚合的锆的含水氧化物的损失。溶解的氧锆基离子以氢氧化物的形式沉淀在容器的底部，会阻塞流通过程。

1984年12月3日公布的美国专利US 4 556 463描述了一种将盐水液流在精心控制的衡释条件下使用一种有机离子交换材料降低盐水溶液中硫酸根浓度的方法。

1991年12月10日公布的Shiga等人的美国专利US 5 071 563描述了在酸性条件下使用锆的含水氧化物从盐水溶液中选择性吸收硫酸根阴离子的方法。用碱处理可以使所用的离子交换化合物再生。

1992年11月11日公开的Kaneka公司的日本专利申请JP04321514A描述了在酸性条件下使用氢氧化铯淤浆从盐水溶液中选择性吸收硫酸根阴离子的方法。用碱处理可以使所用的离子交换化合物再生。

1992年11月25日公开的Kaneka公司的日本专利申请JP04338110-A描述了在酸性条件下使用钛的含水氧化物的淤浆从盐水溶液中选择性吸收硫酸根阴离子的方法。用碱处理可以使所用的离子交换化合物再生。

1992年11月11日公开的Kaneka公司的日本专利申请JP04334533-A描述了使用在淤浆中的离子吸收饼从盐水中除去硫酸根离子的方法。

尽管如此，目前仍然需要一种改进的、低成本的并且适用的方法，用以从碱金属卤化物溶液中，特别从用于电解制备氯酸钠和氯气/苛性苏打的氯化钠溶液中除去硫酸根、二氧化硅和Cr(VI)离子。

本发明概述

本发明的目的是提供一种改变水溶液中两种或多种化合物的浓度比的方法，以便基本上完全或部分地把溶液中的一种化合物与另一种化合物分离。

本发明的另一个目的是提供一种降低盐水溶液或盐水/氯酸盐水溶液中的硫酸钠浓度的方法。

因此，从最广角度讲，本发明提用了一种用于过滤水溶液的纳滤方法，该方

法包括在正压下向纳滤膜组件中加入原料溶液，以获得通过溶液和渗透溶液，从而是选择性地改变所说水溶液中第一种化合物相对于第二种化合物的浓度，其中所说的第一种化合物具有第一原料浓度，所说的第二种化合物具有第二原料浓度，所说的方法包括将所说的水溶液加入到所说的纳滤膜组件中，收集所说的通过溶液，在这一溶液中所说的第一种化合物具有第一通过浓度，所说的第二种化合物具有第二通过浓度，并收集所说的渗透溶液，在这一溶液中所说的第一种化合物具有第一渗透浓度，所说的第二种化合物具有第二渗透浓度，本发明的改进之处包括所说的第一种化合物具有大于 50 克/升的第一浓度。

由此，出人意料地发现纳滤膜方法可以用于有效地降低氯化钠的浓溶液，例如盐水以及主要成分为氯酸钠和氯化钠的浓缩氯酸钠溶液中的多价离子，例如 SO_4^- ， CrO_4^- 或 Cr_2O_7^- 以及溶解的二氧化硅的浓度。

更出人意外的发现是，尽管现有理论认为商品化的纳滤膜具有排斥单电荷阴离子的性能，例如对 Cl^- 的排斥作用为 20—50%，但是当这些膜用于浓的盐溶液时不显示对 Cl^- 离子的排斥作用。纳滤膜的这种出人意料的不排斥氯化物的性质对于减小膜两侧的渗透压进而减少为达到一定的渗透流量而对原料加压所需要的能量有着显著的实际意义。并且，相比之下，这些膜仍保持对多价离子，例如 SO_4^- 、 CrO_4^- 或 Cr_2O_7^- 及二氧化硅的高的排斥作用。

因此，在相对高的盐浓度时膜的这种出人意料的离子选择性提供了一些非常有吸引力的应用，例如处理具有再循环体系不能接受的硫酸钠含量的氯碱盐水溶液。对于从盐水中除去硫酸盐的应用而言，由于在通过溶液的液流中氯化钠的浓度相对于其在原料液流中的含量没有增加，与通过溶液中氯化钠含量有增加的情况相比，就能够在通过溶液中增加硫酸钠的含量至一个更高的水平。因此，有可能实现所希望的高的回收百分率，并且，在氯碱盐水的情况下，可以减少清洁盐水的体积，减小反应器的尺寸，并减少可能的用于随后使硫酸根

沉淀所需的化学品的量。

因此本发明进一步提供了一种如上定义的方法，其中所说的第一种溶质是氯化钠，所说的第二种溶质是硫酸钠。

氯化钠的浓度优选为大于 50 克/升，较优选为大于 100 克/升，更优选为在 150~350 克/升范围内，其中硫酸钠的浓度大于 0.25 克/升，优选为 5—40 克/升。

本发明进一步提供了一种从如上所述的并进一步包括氯酸钠的氯化钠溶液(例如从氯酸钠的制备中得到的溶液)中选择性地除去硫酸根阴离子的方法。

本发明还提供了一种如上所定义的方法，其中浓的氯化钠溶液中包含二氧化硅污染物或具有不能被接受的 CrO_4^- 或 Cr_2O_7^- 含量。

本发明还进一步提供了一种从浓溶液的基质中降低多价物质和/或分子量为 200 或更高的有机溶质的浓度的有利的膜滤方法，所说的浓溶液包括酸、碱、盐、酸与盐的混合物以及碱与盐的混合物的溶液，溶液中所有溶解的固体或酸的浓度至少为 50 克/升。一些具有工业意义的应用列于下面。

——从盐水中除去多价金属。也可以从酸，例如 H_2SO_4 ， HNO_3 、 HCl 、 HF 或它们的混合物例如电解池废水中除去多价金属，还可用于金属清洗、金属刻蚀等。

——从硫酸盐纸浆磨机(Kraft pulp mill)的回收锅炉的

溶解沉淀接受器中使 NaCl 与 Na_2CO_3 分离。除去氯化物是为了降低牛皮纸浆磨机回收程序中化学液流的腐蚀性，磨机实质上是密闭的，即没有流出物。

-- 纯化化肥级的正磷酸，从其中去除重金属以使其适于工业应用，即升级为工业级酸。

-- 从用过的硝酸中回收 H_2SO_4 和 HNO_3 。这里被硝化的有机付产品留在通过溶液液流中，而想要的较纯的酸作为渗透溶液被收集。

-- 在制备硝基苯、硝基甲苯、硝基二甲苯和其它含硝基的有机化合物过程中，从漂洗产品的水中分离酚盐。

-- 将倍半硫酸钠 $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 分离为通过溶液中的 Na_2SO_4 和渗透溶液中的 NaHSO_4 。后者可以作为一种酸用于纸浆厂中，例如用于产生 ClO_2 或用于制备木浆浮油过程中的酸化步骤。

-- 将烧碱液分离为富含 Na_2S 的通过溶液和富含 NaOH 的渗透溶液。

容易理解，本发明可应用于含有两种以上溶质的水溶液体系中，为所需的选择性分离或选择性浓缩提供显著的和适合的对各个溶质的选择特性。

由上文所述的本发明的方法还可进一步包括对产生的通过溶液和渗透溶液的处理步骤。例如，对上文所述的氯碱盐水的通过溶液--硫酸钠溶液，可以用氯化钙或氯化钡处理以产生硫酸钙或硫酸钡沉淀，或者在直接冷却或蒸发掉部分水后引发分级结晶。

本发明的方法对于处理作为原料液的用过的脱氯盐水特别有价值。它对处理含有不希望有的硫酸盐和/或铬酸盐或重铬酸盐的氯酸盐溶液同样有价值。这样的氯酸盐溶液可作为结晶母液或从氯酸钠制备装置的循环体系中(包括原料盐水)的其它来源获得。

在除去不需要的物质,例如能够以一价物质存在的二氧化硅阴离子的情况下,非常需要调节溶液的 pH 值,以显著地使物质的二价或更高价态的阴离子浓度达到最大值。例如,含水二氧化硅物种应该被从 HSiO_3^- 或其它一价阴离子的形式转化为 SiO_3^{2-} 和其它二价阴离子。同样, SO_4^{2-} 阴离子的浓度应该优于 HSO_4^- 的浓度。

本发明的方法既可以作为单段间歇法应用,其中可选择地将通过溶液或渗透溶液再循环到纳滤膜组件中,也可以作为多段、多组件系统的一部分来应用。

如上所述的本发明的方法可以在选自从 0°C 至原料溶液的沸点温度的任何合适的和需要的温度下操作;并且施加到加料一侧的正压力一般选自从 344.75 KPa 至 8274 KPa。

附图的简要说明

为更好地理解本发明,现在将参照下边的附图,以实施例的形式描述本发明的优选的实施方案。

图 1 代表用于本发明方法的单段膜纳滤系统的流程简图。

对本发明优选的实施方案的具体描述

图 1 以数字 10 表示了一个用于分离，例如在水溶液中将溶质 A 与溶质 B 分离的单段膜纳滤系统。系统 10 包括一个以经过高压泵 18(I-2401 型，CID 泵公司)的加料导管 16 与纳滤膜组件 14 相连的原料溶液存储槽 12。组件 14 包括一个含有活性膜面积为 2.5 m^2 的 Desal-5, DL2540 聚酰胺膜 20 的单螺旋缠绕型的纳滤组件。从组件 14 引出带有一个压力控制阀 24 的通过溶液导管 22 和渗透溶液导管 26。

系统 10 有一个由阀 30 控制的通过溶液再循环导管 28，当需要将原料/通过溶液再循环回到存储槽 12 时，可选择地使用阀 30。

在操作时，将含有原料浓度分别为 A_F 和 B_F 的溶质 A 和 B 的水溶液在泵 18 作用下在 $2758 \pm \text{KPa}$ 的高压下，以原料溶液压力 P_F 、原料溶液流速 F_F 通过组件 14。

从导管 22 以流速 F_C 流出通过液体，其中溶质 A 和溶质 B 的通过溶液浓度分别为 A_C 和 B_C 。从导管 26 以流速 F_P 流出渗透溶液，其中溶质 A 和溶质 B 的渗透溶液浓度分别为 A_P 和 B_P 。

图 1 描述的方法代表了一个单段或间歇式的过程，其中产生的通过溶液或渗透溶液可能已具有用于随后的处理或排放过程的充分的和所需的质量。但是，无论在间歇法或连续法中，每个通过液流和渗透液流都可能被分别送回到纳滤膜过程中，进行一个或更多的循环。在本发明的工业实践中，可以把第一段的通过液体送至第二段，以提高总的回收百分率。另外，NF 方法可以以间歇形式进行，将通过液体循环回到加料储槽中。因此，原料组成与膜通量一样，将随时间而改变，同样排斥百分率也可能随时间改变。

下面的实施例描述了用于图 1 所述方法的具体的化合物。

实施例 1: 将一批含有 196.0 克/升 NaCl 和 9.45 克/升 Na₂SO₄ 的 80 升盐水溶液在 50℃ 加入到储槽 12 中。打开高压泵 18, 调节加料一侧的压力至 2758 ± 34.475 KPa; 并在操作过程中维持恒定。11.5 分钟之后将渗透溶液和通过溶液收集到分别的槽中。在操作过程中渗透溶液和通过溶液的流速都接近常数, 分别为 2.0 升/分钟和 3.3 升/分钟。操作结束后, 收集到 25 升组成为 190.1 克/升 NaCl 和 0.25 克/升 Na₂SO₄ 的渗透溶液和 34 升组成为 190.7 克/升 NaCl 和 15.3 克/升 Na₂SO₄ 的浓缩溶液, 同时还有 20 升的原料盐水留要在原料槽中。计算 NF 膜的排斥百分率为: Na₂SO₄ 97.3%, NaCl 3.0%。

近似的物料平衡显示如下, 其中溶液的体积在 ±2 升之内。

原料溶液	浓度(克/升)	体积(升)	质量(千克)	浓度比例*
NaCl	196	60	11.76	20.7
Na ₂ SO ₄	9.45	60	0.57	
通过溶液				
NaCl	190.7	34	6.48	12.4
Na ₂ SO ₄	15.3	34	0.52	
渗透溶液				
NaCl	190.1	25	4.75	760
Na ₂ SO ₄	0.25	25	0.06	

* NaCl: Na₂SO₄

实施例 2: 在与例 1 相同的条件下进行类似的过程, 其中原料盐水的体积为 76 升, 其中含有 195.9 克/升 NaCl 和 18.0 克/升 Na₂SO₄。在原料通过压力保持在 2758 ± 34.475 KPa 条件下操作 10 分钟后, 收集到 18 升渗透溶液, 38 升浓

缩溶液，同时有 19 升原料盐水保留在原料储槽中。渗透溶液的组成为 194.7 克/升 NaCl 和 0.37 克/升 Na_2SO_4 。浓缩溶液的组成为 192.0 克/升 NaCl 和 26.3 克/升 Na_2SO_4 。计算出 NF 膜的排斥百分率为： Na_2SO_4 97.9%，NaCl 0.6%。

原料溶液	浓度(克/升)	体积(升)	质量(千克)	浓度比例*
NaCl	195.9	57	11.17	10.9
Na_2SO_4	18.0	57	1.03	
通过溶液				
NaCl	192	38	7.30	7.3
Na_2SO_4	26.3	38	1.00	
渗透溶液				
NaCl	194.7	18	3.50	526
Na_2SO_4	0.37	18	0.06	

* NaCl: Na_2SO_4

实施例 3：在本例中采用将通过液流再循环回原料盐水储槽中的再循环间歇操作。起始原料为含 197.5 克/升 NaCl 和 16.7 克/升 Na_2SO_4 的 76 升盐水。渗透溶液的流速保持为常数：1.3 升/分钟。原料通过压力起始为 2034.025 KPa，最终为 2171.925 KPa。45.5 分钟之后，收集到 50 升渗透溶液，原料储槽中的盐水体积降为 25 升。渗透溶液的组成为 200.4 克/升 NaCl 和 0.38 克/升 Na_2SO_4 。保留在原料储槽中的盐水溶液的组成为 188.4 克/升 NaCl 和 44.8 克/升 Na_2SO_4 。计算得到 NF 膜的排斥百分率为： Na_2SO_4 97.7%，NaCl—1.5%。

原料溶液	浓度(克/升)	体积(升)	质量(千克)	浓度比例*
NaCl	197.5	76	15.01	11.83
Na ₂ SO ₄	16.7	76	1.27	
通过溶液				
NaCl	188.4	25	4.71	4.21
Na ₂ SO ₄	44.8	25	1.12	
渗透溶液				
NaCl	200.4	50	10.02	526
Na ₂ SO ₄	0.38	50	0.02	

* NaCl: Na₂SO₄

实施例 4: 对进一步含有二氧化硅的 pH 为 10.7 的溶液进行与例 3 相同的再循环间歇过程。原料盐水的起始体积为 75 升, 并且组成为 246.9 克/升 NaCl, 30.0 克/升 Na₂SO₄ 和 9.1 ppm SiO₂。原料溶液的通过压力保持在 2206.4±34.475 KPa。64 分钟后收集到 50 升渗透溶液, 同时原料储槽中的溶液体积降为 24 升。渗透溶液的组成为 257.5 克/升 NaCl, 0.85 克/升 Na₂SO₄ 和 5.5 ppm SiO₂。保留在原料储槽中的盐水溶液的组成为 240.5 克/升 NaCl, 79.8 克/升 Na₂SO₄ 和 15.1 ppm SiO₂。计算得到 NF 膜的排斥百分率为: NaSO₄ 97.2%, NaCl—4.3%, SiO₂ 39.6%。

原料溶液	浓度(克/升)	体积(升)	质量(千克)	浓度比例*
NaCl	246.9	75	18.52	8.23
Na ₂ SO ₄	30.0	75	2.25	
SiO ₂	9.1(ppm)	75	6.8×10 ⁻⁴	
通过溶液				
NaCl	240.0	24	5.77	3.01
Na ₂ SO ₄	79.8	24	1.92	
SiO ₂	15.1(ppm)24	3.62×10 ⁻⁴ 份		
渗透溶液				
NaCl	257.5	50	12.88	303
Na ₂ SO ₄	0.85	50	0.04	
SiO ₂	5.5(ppm)	50	2.75×10 ⁻⁴ 份	

* NaCl: Na₂SO₄

实施例 5: 本例描述从氯酸钠原料水溶液中同时降低硫酸根和 Cr(VI)浓度的方法。

将含有 395 克/升 NaClO₃, 101.1 克/升 NaCl, 20.8 克/升 Na₂SO₄ 和 5.1 克/升 Na₂Cr₂O₇ 的 pH 为 7 的 75 升氯酸钠原料溶液在 45℃加入储槽 12 中。将加料一侧的高压调节至 3481.975±68.95 KPa 并在操作过程中保持恒定。91 分钟后, 将渗透溶液和通过溶液收集到分别的槽内。在操作结束时, 总共收集到 20 升渗透溶液, 10 升通过溶液, 同时还有 44 升原料溶液保留在储槽 12 中。计算得到的渗透溶液和浓缩溶液的平均流量分别为 0.22 升/分钟和 0.11 升/分钟。随后的化学分析显示, 渗透溶液中含有 398 克/升 NaClO₃, 101.5 克/升 Na₂SO₄ 和 2.0 克/升 Na₂Cr₂O₇, 而通过液流中含有 380 克/升 NaClO₃, 96 克/升 NaCl, 48.8 克/升

Na₂SO₄ 和 9.5 克/升 Na₂Cr₂O₇。计算得到 NF 膜的排斥百分率为：NaCl—0.4%，
NaClO₃—0.7%，NaSO₄ 80.3%， Na₂Cr₂O₇ 60.8%

原料溶液	浓度(克/升)	体积(升)	质量(千克)	浓度比例
NaClO ₃	395.0	31	12.24	4.86*
NaCl	101.1	31	3.13	19.0**
Na ₂ SO ₄	20.8	31	0.64	77.5***
Na ₂ Cr ₂ O ₇	5.1	31	0.16	19.8****
通过溶液				
NaClO ₃	380.0	10	3.8	1.96*
NaCl	96.0	10	0.96	7.78**
Na ₂ SO ₄	48.8	10	0.49	40.0***
Na ₂ Cr ₂ O ₇	9.5	10	0.09	10.0****
渗透溶液				
NaClO ₃	398.0	20	7.96	24.8*
NaCl	101.5	20	2.03	97.0**
Na ₂ SO ₄	4.1	20	0.08	199.0***
Na ₂ CrO ₇	2.0	20	0.04	51.0****

其中：*NaCl: NaSO₄

**NaClO₃: NaSO₄

***NaClO₃: Na₂Cr₂O₇

****NaCl: NaCr₂O₇

尽管本发明描述和说明了本发明的一些优选的实施方案，但是应该明白，
本发明还包括那些在功能上或机械结构上与已描述和说明的特定实施例和特征
等同的具体实施方案。

**NaClO₃ : NaSO₄

***NaClO₃ : Na₂Cr₂O₇

****NaCl : NaCr₂O₇

尽管本发明描述和说明了本发明的一些优选的实施方案，但是应该明白，本发明还包括那些在功能上或机械结构上与已描述和说明的特定实施例和特征等同的具体实施方案。

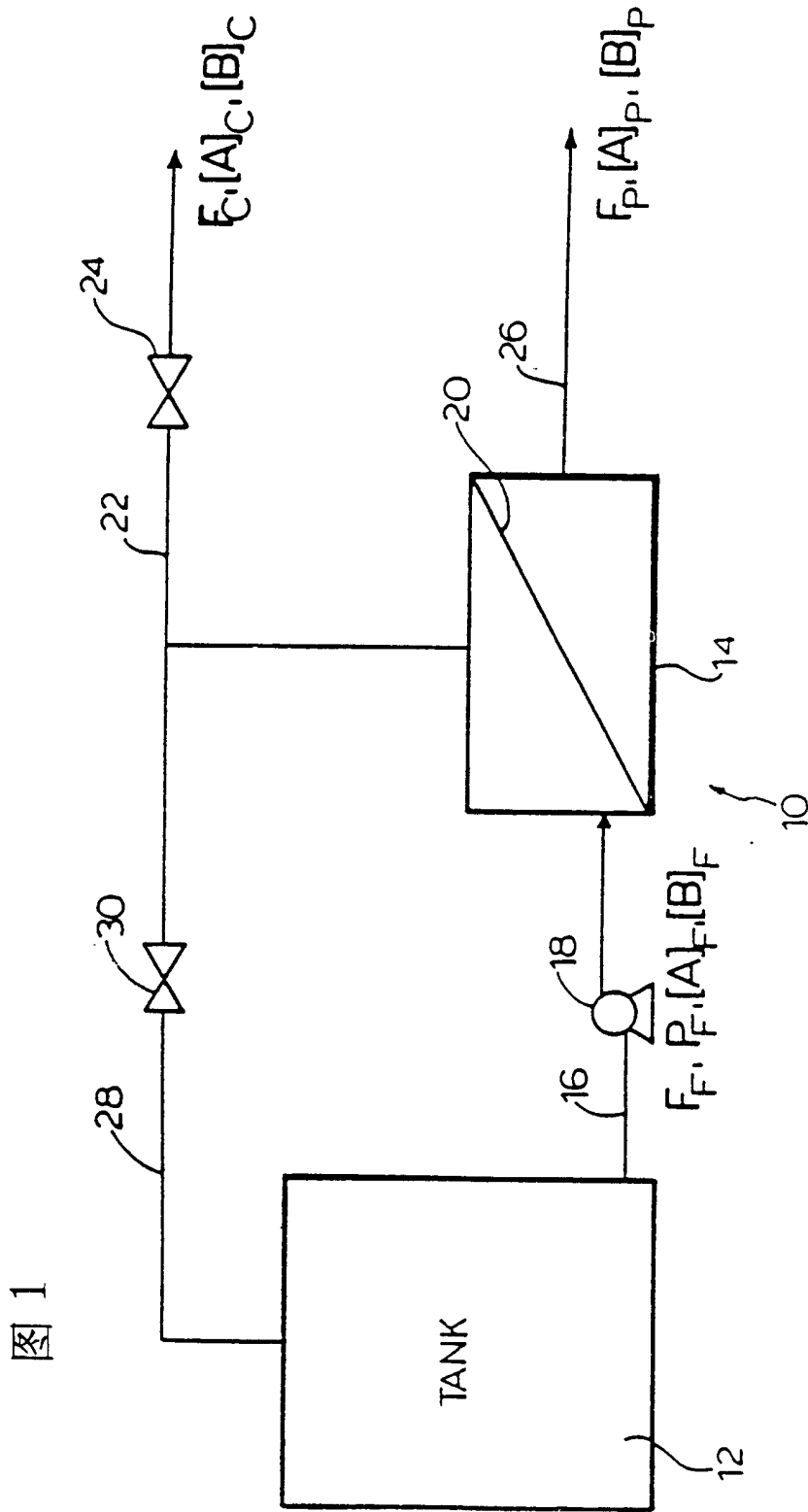


图 1