

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510027686.4

[51] Int. Cl.

B01D 65/02 (2006.01)

B01D 71/32 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01)

C25B 13/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1736567A

[22] 申请日 2005.7.12

[21] 申请号 200510027686.4

[71] 申请人 上海氯碱化工股份有限公司

地址 200241 上海市龙吴路 4747 号

共同申请人 华东理工大学

[72] 发明人 石卫 许振良 江雄旺 郎万中

蒋屹辉 童蔚 瞿亚红 魏永明

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 罗大忱

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

一种氯碱用全氟离子膜再生方法

[57] 摘要

本发明涉及一种氯碱用全氟离子膜再生方法，旧的离子膜依次置于 3 ~ 60wt% 的无机酸浸泡、浓度为 0.05 ~ 0.3mol/L 的乙二胺四乙酸二钠水溶液浸泡、超声波水浴清洗和浓度为 0.1 ~ 2mol/L 氢氧化钠水溶液浸泡；然后将再生好的离子膜在小电槽上做电解试验，电流效率从达到93%以上，槽压在 3.2V 左右。本发明不仅使氯碱行业中废弃离子膜得以重新利用，而且可以避免现有焚烧或填埋处理方法所造成的环境污染。

1. 一种氯碱用全氟离子膜再生方法，其特征在于，包括如下步骤：

- 1) 将废弃全氟离子膜在去离子水中漂洗，去除离子膜表面的附着物；
- 2) 将步骤 1) 中得到的离子膜浸泡在无机强酸水溶液中，浸泡时间为 0.5~96 小时，浸泡温度为 0~120℃，无机强酸水溶液质量浓度为 3~60 %；
- 3) 步骤 2) 得到的离子膜用去离子水再次清洗，然后在水浴中用超声波清洗；
- 4) 将步骤 3) 中得到的离子膜在 EDTA 水溶液中浸泡，浸泡温度为 0~90℃，浸泡时间为 24~48 小时；
- 5) 将步骤 4) 得到的离子膜用去离子水清洗后，在氢氧化钠水溶液中浸泡，浸泡时间为 24~48 小时；
- 6) 将步骤 5) 得到的离子膜用去离子水再次清洗。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，当使用盐酸时，其质量浓度为 3~30 %，浸泡温度为 0~90℃；使用硫酸时，其质量浓度在 3~50%，浸泡温度为 0~120℃；使用硝酸时，其质量浓度在 3~60%，浸泡温度为 0~100℃。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，超声波的频率为 20~80Hz，超声波清洗时间为 0.5~8h。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，EDTA 水溶液的浓度为 0.02~0.3mol/L。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将步骤 4) 得到的离子膜用去离子水清洗后，在氢氧化钠水溶液中浸泡，氢氧化钠水溶液的浓度为 0.1~2mol/L。

一种氯碱用全氟离子膜再生方法

技术领域

本发明涉及一种离子膜再生方法，具体地说，涉及一种氯碱用全氟离子膜再生方法。

背景技术

离子膜法制烧碱具有低能耗、烧碱质量高和无污染等优点，已成为工业制烧碱的发展方向。然而，精制盐水中的各种不纯物在电解过程中逐渐在离子膜表面沉积，导致槽压上升，电流效率下降等，严重影响离子膜的使用寿命。离子膜价格昂贵，是烧碱成本的主要影响因素。因此，对氯碱行业旧的离子膜进行再生，重新应用于电解制烧碱或其他应用，将大大的降低产品成本。

目前，对于氯碱行业中旧离子膜的处理方法是焚烧或填埋。无论是焚烧（在焚烧过程中会产生大量有毒、有害气体）或填埋（由于全氟离子膜具有良好的化学稳定性，导致其降解十分困难）都会给环境治理带来很大压力。此外，焚烧或填埋处理法也造成了资源浪费。

因此，如何由旧离子膜经过再生重新用于电解制碱或其他产品成为本发明需要解决的技术问题，这不仅节约了资源，同时减少了环境污染。

发明内容

本发明的目的在于，提供一种氯碱用全氟离子膜再生方法，以克服现有技术存在的缺陷。

本发明的方法包括如下步骤：

- 1) 将废弃全氟离子膜在去离子水中漂洗，去除离子膜表面的附着物；
- 2) 将步骤 1) 中得到的离子膜浸泡在无机强酸水溶液中，只要将膜在无机强酸水溶液中浸没即可，浸泡时间为 0.5~96 小时，浸泡温度为 0~120℃，无机强酸水溶液质量浓度为 3~60%；

推荐的无机强酸是盐酸、硫酸或硝酸；

当使用盐酸时，其质量浓度为 3~30%，浸泡温度为 0~90℃；

使用硫酸时，其质量浓度在 3~50%，浸泡温度为 0~120℃；

使用硝酸时，其质量浓度在 3~60%，浸泡温度为 0~100℃；

- 3) 步骤 2) 得到的离子膜用去离子水再次清洗，去处膜内和膜表面的酸溶液；

然后在水浴中用超声波清洗；超声波的频率为 20~80Hz，超声波清洗时间为 0.5~8h；

- 4) 将步骤 3) 中得到得离子膜在 EDTA 水溶液中浸泡，EDTA 水溶液的浓度为 0.02~0.3mol/L，浸泡温度为 0~90℃，浸泡时间为 24~48 小时；
- 5) 将步骤 4) 得到的离子膜用去离子水清洗后，在氢氧化钠水溶液中浸泡，氢氧化钠水溶液的浓度为 0.1~2mol/L，浸泡时间为 24~48 小时；
- 6) 将步骤 5) 得到的离子膜用去离子水再次清洗。

上述步骤 2) 主要的目的是去除离子膜表面或离子膜内部的铁、铝、钙、镁等金属离子所产生的氧化物、氢氧化物污染物。以使用盐酸为最佳，盐酸的最佳质量浓度为 5~15%，最佳浸泡温度为 50~80℃。

步骤 3) 主要目的是去处离子膜表面上不溶于酸的污染物，如硅元素形成的污染物。超声波清洗时间最好在 2h 以上，频率最好为 35~60Hz。

步骤 4) 主要目的是通过 EDTA 络合去除离子膜中与酸根结合的离子钙、镁、钡等酸溶液较难清洗的杂质离子。EDTA 的最佳浓度为 0.1~0.2mol/L，浸泡时间应该在 24h 以上。

步骤 5) 主要目的是将离子膜由氢型转化为钠型。氢氧化钠水溶液的最佳浓度为 0.5~1.0mol/L。

采用本发明的技术，氯碱行业中旧的离子膜不仅得以再生、重复利用，而且可以避免现有焚烧或填埋处理方法所造成的环境污染。

具体实施方法

下面通过实施例对本发明作进一步阐述，其目的仅在于更好理解本发明的内容而非限制本发明的保护范围，在实施例中，电流效率的定义为：

$$\text{电流效率} = 26.8 \times \frac{\text{烧碱浓度} \times \text{单位时间产出烧碱的体积}}{\text{电流密度} \times \text{膜面积}}$$

实施例 1

一张 15×20cm 的 F-8020 型旧的全氟离子膜，未经任何处理，在试验电槽上进行电解试验；电解的电流密度为 3000A/m²，电解温度为 85±2℃，碱液浓度为 30±1%，电流效率为 88%，槽压为 3.41V。

实施例 2

一张 15×20cm 的 F-795 型旧的全氟离子膜，未经任何处理，在试验电槽上进行电解试验；电解条件同实施例 1，电流效率为 86%，槽压为 3.45V。

实施例 3

一张 15×20cm 的 Nafion90209 型旧的全氟离子膜, 未经任何处理, 在试验电槽上进行电解试验; 电解条件同实施例 1, 电流效率为 85%, 槽压为 3.40V。

实施例 4

一张 15×20cm 的 F-8020 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 8 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 80℃, 浸泡时间为 12h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.1mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.1%, 槽压为 3.18 V。

实施例 5

一张 15×20cm 的 F-8020 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 15 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 50℃, 浸泡时间为 8h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.1mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 92.8%, 槽压为 3.16 V。

实施例 6

一张 15×20cm 的 F-8020 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 8 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 80℃, 浸泡时间为 12h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.2mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.4%, 槽压为 3.21V。

实施例 7

一张 15×20cm 的 F-8020 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 12 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 60℃, 浸泡时间为 8h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.2mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施

例 1, 电流效率为 93.8%, 槽压为 3.19 V。

实施例 8

一张 15×20cm 的 F-795 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 10 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 80℃, 浸泡时间为 12h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 60Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.2mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.5%, 槽压为 3.24 V。

实施例 9

一张 15×20cm 的 F-795 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 15 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 60℃, 浸泡时间为 24h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 60Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.1mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.3%, 槽压为 3.26 V。

实施例 10

一张 15×20cm 的 Nafion90209 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 12 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 60℃, 浸泡时间为 24h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.1mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.7%, 槽压为 3.22 V。

实施例 11

一张 15×20cm 的 Nafion90209 型旧的全氟离子膜, 用去离子水清洗膜表面附着物, 然后将其浸泡在 8 wt% 的盐酸溶液中, 浸泡温度为 80℃, 浸泡时间为 24h; 用去离子水清洗后, 在去离子水浴中超声清洗 4h, 超声波频率为 40Hz; 在 25℃ 下, 再浸泡在 0.1mol/L 的 EDTA 溶液中 24h, 去离子水清洗数次; 然后将再生好的离子膜浸泡在 1mol/L 的 NaOH 溶液中 24h, 得到再生离子膜; 再生离子膜在试验电槽上做电解试验, 电解条件同实施例 1, 电流效率为 93.5%, 槽压为 3.19 V。