

纳滤技术在粘胶纤维生产中的应用

祁保国¹, 李越², 高会元^{2*}

(1. 唐山三友集团远达纤维有限公司, 河北唐山 063305;

2. 河北联合大学化学工程学院, 河北唐山 063009)

摘要:阐述了粘胶生产中分离废碱中半纤维素的必要性。重点介绍了纳滤技术的优点及其在分离中的应用。粘胶纤维生产车间采用的凯能科氏膜和沈阳新华膜的使用经验,对2种膜系统的工艺参数进行了详细对比,提出实际应用中出现的问题及解决办法。

关键词:半纤维素;纳滤技术;科氏膜和新华膜;工艺参数

中图分类号:TQ028

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0132-04

Application of nanofiltration technology in production of viscose fibre

QI Bao-guo¹, LI Yue², GAO Hui-yuan^{2*}

(1. Yuanda fibre Co., Ltd., Tangshan Sanyou Group, Tangshan 063305, China;

2. College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China)

Abstract: The necessity to hemicelluloses separation from waste-alkali in the production process of viscose is introduced. The advantages of nanofiltration technology and its applications in separation field are emphasized. According to the operation experience of Hydrochem Engineering KOCH membrane and Shenyang Xinhua membrane in the production of viscose of Tangshan Sanyou Group Co., Ltd., the process parameters of two nanofiltration membrane systems are compared in detail. Some issues and the corresponding solutions in the practical application are also summarized.

Key words: hemicellulose; nanofiltration technology; KOCH membrane and Xin Hua membrane; process parameters

粘胶纤维是利用含有天然纤维素的高分子材料木浆、棉浆等经过化学与机械方法加工而成的化学纤维。粘胶纤维生产过程中,需要用碱溶液浸渍原料浆粕,使得半纤(半纤维素)溶解出来^[1]。因此,过程消耗大量的烧碱,并产生大量的高浓度废碱液,其主要成分是水、NaOH和半纤。当碱液中的半纤浓度升高到一定程度时就不能再应用于生产,否则将会影响粘胶的制备过程,以及粘胶性质、成形条件和制得的纤维质量^[2]。

为保证生产的正常运行,降低生产成本,目前各化纤企业主要采用透析工艺来分离半纤回收碱液,但透析工艺回收碱液效率低下,用水量大,并占用较大的厂房面积,已被逐步淘汰。近年来迅速发展起来的纳米级滤膜技术有望取代透析工艺进行碱液回收,提高产品质量和废液利用率^[3]。本文中详细介绍了纳滤膜在粘胶生产中废碱回收的工艺流程,重点对比了凯能科氏膜和沈阳新华膜分离废碱液中半纤的工艺参数,最后总结了纳滤膜的使用心得。

1 纳滤膜在粘胶纤维生产中的应用

1.1 分离废碱中半纤的必要性

各种粘胶纤维,其生产的基本过程都是相似的,主要有:①粘胶的制备,包括浆粕制备、碱纤维素制备、纤维素黄酸酯制备及溶解等。②粘胶的纺前准备,包括粘胶的混合、过滤和脱泡等。③纤维的成型,粘胶经过计量和纺前过滤后,通过喷丝孔,形成多根粘胶细流,进入凝固浴而固化成丝条,其后丝条经过塑化拉伸和受丝卷曲等。④纤维的后处理,包括纤维的水洗、脱硫、漂白、酸洗上油、干燥等^[4]。

生产粘胶的原料是常规的高 α -纤维素浆粕,是指纤维素浆粕中 α -纤维素含量 $>90\%$ (甚至 $>95\%$)^[5],剩余的大部分为半纤维素。在粘胶制备过程中,首先,将浆粕浸于碱液中,使之发生碱化作用,并溶出浆粕内的半纤。然后,将浸渍后的浆粥经压榨,去掉过剩的碱液,得到一定碱纤比的碱纤维素。浸渍时浆粕内的半纤大量溶出,但是随时间推移,溶解的半纤增加了碱液的黏度,降低了碱液

收稿日期:2014-06-05

基金项目:河北省自然科学基金钢铁联合研究基金资助项目(B2014209258)

作者简介:祁保国(1982-),男,硕士生,主要从事膜材料合成及应用研究;高会元(1963-),男,博士,教授,主要研究方向为无机膜制备及应用,通讯联系人,0315-2597150,hygao@tju.edu.cn。

向浆粕内部的渗入速度,导致浆粕中半纤含量过多且碱纤维素品质不均匀。因此,碱液中半纤的含量成为影响粘胶质量的关键因素。

1.2 纳滤膜分离技术

膜分离技术作为新型分离技术具有适应性强、高效、节能环保、能耗低等优点^[6],因此广泛应用于气体分离、食品加工和污水处理等领域^[7]。纳滤(NF)是介于反渗透(RO)和超滤(UF)之间的一种膜分离技术,其孔径范围在纳米级。与其他膜分离过程相比,纳滤膜的一个优势是既能截留可以透过超滤膜的小分子质量的有机物,又能透析反渗透膜所截留的部分无机盐,即能使“浓缩”与“脱盐”同步进行^[8]。纳滤膜技术的独特性能使得它在许多领域具有其他膜技术无法替代的地位。近年来可耐受强碱、强酸的有机纳滤膜相继开发成功并陆续成功应用于化纤、化工等行业,为粘胶纤维生产企业的废碱液纳滤纯化回收提供了有力的技术支持^[9]。

1.3 纳滤膜装置在废碱回收中的工艺流程

采用纳滤膜技术进行碱液回收,不仅使得半纤与碱液得到有效的分离和纯化,而且操作工艺简单。对过程产生的浓缩液和净液分别加以利用,既提高废液利用率又有利于生产的稳定,具体工艺流程如下:将含有碱及半纤的压榨液经过板框过滤及微孔过滤预处理后,输送至纳滤膜分离装置。通过调整操作压力、流量、温度、pH等几个影响膜分离性能的主要因素,获得含半纤低的净液和含半纤高的浓缩液。其中,净液中半纤含量为5~10 g/L,碱液质量浓度为210 g/L,浓缩液中半纤含量为40~55 g/L,碱液质量浓度为210 g/L左右。最后将净液打至增浓液调配罐调配增浓液,浓缩液回流至溶解碱调配罐配溶解碱,工艺流程如图1。每处理一批压榨液后,使用软水和浓碱对纳滤膜进行清洗以保证分离效果,清洗后的液体再用来配增浓液,使得碱液回收率达100%。

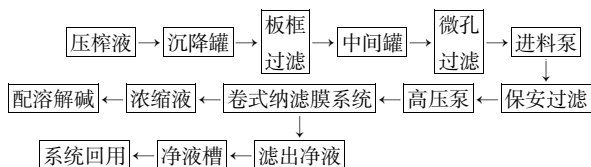


图1 纳滤膜碱回收工艺流程

2 凯能科氏膜和沈阳新华膜系统工艺参数

唐山三友远达纤维有限公司在生产车间配置了2种纳滤废碱回收装置,分别采用凯能科氏膜(美国

生产,2套共80支膜)和沈阳新华膜(德国生产,2套共90支膜)。根据2套膜系统的运行参数,对其进行了详细分析和对比。

2.1 单套膜系统运行功耗对比

由表1和表2可知,在运行状态下凯能科氏膜运行功率为63.5 kW,高于沈阳新华膜的39 kW,在清洗状态下凯能科氏膜运行功率为18.5 kW,低于沈阳新华膜的27.5 kW。根据表3中运行和清洗时间,可以得出每天两种膜功耗。

凯能科氏膜每个运行周期功耗:

$$63.5 \times 4.5 + 18.5 \times 1.5 = 313.5 \text{ kW}$$

沈阳新华膜每个运行周期功耗:

$$39 \times 4 + 27.5 \times 2 = 211 \text{ kW}$$

表1 单套膜系统运行状态功耗对比

参数	凯能科氏膜		沈阳新华膜		
	高压泵	输送泵	高压泵	循环泵	输送泵
运行台数	1	1	1	1	5.5
单台功率/kW	45	18.5	3	15	7.5
合计/kW	63.5		27.5		

表2 单套膜系统清洗状态功耗对比

参数	凯能科氏膜	沈阳新华膜	
	清洗泵	清洗泵	循环泵
运行台数	1	1	3
单台功率/kW	18.5	11	5.5
合计/kW	18.5	39	

表3 膜系统每天工作时间对比

参数	凯能科氏膜	沈阳新华膜
运行时间	4.5	4
清洗时间	1.5	2
运行周期	6	6

通过以上对比可得出结论,凯能科氏膜整体运行功耗要大于沈阳新华膜。

2.2 控制系统对比

凯能科氏膜使用时间要早于沈阳新华膜3年左右,从2套膜的本身设计和控制系统方面对比,凯能科氏膜系统采用控制柜,上面有进料罐、清洗罐、净液罐等液位显示和高压泵、输送泵等的运行与停止显示;沈阳新华膜系统采用了PLC控制,有完善的预处理和优秀的自动化控制系统,内建工艺流程,对于每个控制点和各运行参数的曲线都可以清晰地查

看,相比凯能科氏膜系统有较大的优势。

2.3 清洗状态对比

2 套膜系统清洗时的参数见表 4。

表 4 膜系统清洗状态对比

清洗参数	凯能科氏膜	沈阳新华膜
介质	浓碱 + 软水	软水
清洗液温度/°C	48 ~ 50	47 ~ 48
运行时间/h	1.5	2
膜进口压力/MPa	70	35
膜出口压力/MPa	55	27
膜进出口压差/MPa	15	8
清洗频率/h	6	6

凯能科氏膜在清洗状态时采用的是 1 m^3 浓碱(质量分数 32%)配 2 m^3 软水,调配好经换热器将清洗液温度换热至 $45 \sim 50^\circ\text{C}$,沈阳新华膜在清洗状态时直接采用换热至 $47 \sim 48^\circ\text{C}$ 的软水进行清洗,凯能科氏膜的膜进出口压差高于沈阳新华膜,清洗频率均为 6 h 一次,与厂家交流清洗频率后,可以根据膜通量的衰减变化来制定清洗频率,清洗频率高有利于延长膜的使用寿命,因为纳滤膜耐酸碱的范围较宽,因此清洗液的介质选定稀碱液或是软水均可。

2.4 系统运行参数对比

从表 5 可以看出,凯能科氏膜在运行时膜的进出口压力稍高于沈阳新华膜,进出口压差均为 20 MPa,但净液流量为 $3.5 \text{ m}^3/\text{h}$,低于沈阳新华膜的 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 。理论上膜的通量应该随膜的进口压力增大而增加,分析原因可能是纳滤膜在刚开始使用时有一定时间的定型期,沈阳新华膜在使用初期由于进料浆粕整体质量不如目前好,半纤含量较目前水平高,因此在定型期造成膜的定型孔距较大,导致沈阳新华膜纳滤系统中的净液通量和净液中半纤含量均高于凯能科氏膜。对膜的处理能力进行比较,2 套膜的进料罐均加软水稀释压榨液,每罐处理的时间分别为 4.5、4.0 h,每罐处理的压液量分别为 31.0 、 32.5 m^3 ,以上 2 项对比基本一致。车间使用浓缩液调配溶解碱,最终得到的浓缩液量分别为 24.25 、 30.00 m^3 ,浓缩液中半纤含量分别为 48.5 、 36.7 g/L ,从浓缩效果来看,凯能科氏膜要比沈阳新华膜好,所得净液量分别为 15.75 、 20.00 m^3 ,半纤含量分别为 4 、 10 g/L 。从净液产生的量来分析,处理等量的压榨液时,沈阳新华膜产生的净液量远高于凯能科氏膜,这部分净液回用到系统后会造成系统

总碱量上涨,不利于系统总碱量的平衡控制,从以上 2 个角度对比分析,凯能科氏膜的处理效果要好于沈阳新华膜。

表 5 系统运行参数对比

运行参数	凯能科氏膜	沈阳新华膜
进料罐加软水/ m^3	9	13.5
进料罐加压榨液/ m^3	31.0	32.5
运行时间/h	4.5	4.0
进料液半纤/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	31	26
膜进口压力/MPa	180	150
膜出口压力/MPa	160	130
膜进出口压力差/MPa	20	20
膜进口温度/°C	46 ~ 47	44 ~ 45
浓缩液流量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	58	65
浓缩液量/ m^3	24.25	30.00
净液流量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	3.5	5.0
净液量/ m^3	15.75	20.00
浓缩液半纤/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	48.5	36.7
净液半纤/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	4	10

3 实际生产中存在的问题及使用经验

3.1 净液半纤含量不稳定性及纳滤膜安装经验

纳滤系统工作时,会存在单支膜的净液半纤含量存在较大差异和系统的净液半纤含量不稳定性等问题。经过不断摸索发现,主要原因是单个膜的密封圈问题导致压榨液不被截留,从而使得净液半纤含量高。这可能是由密封圈本身质量问题或安装不当导致。

由于每只膜的造价较高,延长膜的使用周期成为技术人员不断研究和改进的方向。根据纳滤膜使用经验,特别总结了一些使用前调试方面的心得。

(1) 膜的安装调试。首先,安装前要使每套膜管内部呈中性,可以用 pH 试纸检测 pH,对未达标的膜管用软水加以清洗。其次,安装膜时要特别注意装膜之间的尺寸,稍有偏差就会造成净液半纤量偏高。另外,每只连接器两端都要涂抹甘油,其目的是减小密封圈与膜管之间的摩擦,防止安装过程中密封圈损坏。最后,安装完毕后用软水、磷酸溶液、氢氧化钠溶液和软水依次对膜进行清洗,以确保将膜中的保护液体(硫酸氢钠及甘油)清洗出来,因为这些保护液体对生产及净液半纤有影响。

(2) 运行前的最后测试。先将一定量的压榨液

倒入进料管里面,将内部气体排出。打开电源运行一段时间,让压液充满整套设备,调节压榨液回流的流量,在膜出净液端取样测半纤含量。一般情况下,通过净液的颜色就可以判断出半纤的含量,若净液无色则视为半纤含量 $< 1 \text{ g/L}$ 。当单只膜的测试净液半纤含量超过 1.0 g/L ,则视为问题膜。

3.2 运行时进料罐加软水的作用

经过不断实践发现,在2套膜实际运行时,在进料罐加入软水可以稀释压榨液中的半纤,降低净液半纤含量。以沈阳新华膜为例,跟踪数据如表6。

表6 软水对纳滤系统运行的影响

数据对比	不加软水运行	加软水运行
进料半纤含量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	40	26
净液通量/ $(\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1})$	4	5
单组膜压差/MPa	23	20
净液半纤/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	12.5	10

在进料罐加入 13.5 m^3 软水后,通过对比加软水和不加软水运行数据发现,前者的净液通量比后者增加了20%;在循环量不变的情况下,前者的每组膜的循环最高压差相比于后者降低3 MPa,净液半纤降低了 2.5 g/L 。虽然向纳滤膜过滤系统的母液加入软化水,净液通量和浓缩效率有所提高,但是碱液的浓缩过程最终需要把加入的软化水浓缩出来,因此对于整个碱液系统来说纳滤膜的效率提高不明显。

不过,降低进料压榨液半纤的含量对延长纳滤膜的使用寿命却有积极的作用。厂家提供的膜使用寿命为12个月,而在母液加入软水后,纳滤膜的使用寿命能达到15个月左右,间接降低了膜材料费用。从纳滤膜使用寿命来讲,母液中加入软化水后,无论是凯能科氏膜还是沈阳新华膜使用寿命都有所延长。母液中加水量可以根据碱液系统平衡进行调节。在保证碱液系统平衡的前提下,适量多加。

4 结语

相比于透析工艺,纳滤回收废碱工艺以其在低温下操作、无相变、能耗低等优点,使其在粘胶纤维生产行业中的应用不断扩大。同时,膜分离技术在使用上还有一定局限性,其主要问题是膜的通量和寿命较低,设备和操作费用较高。相信随着科学技术的迅猛发展,膜分离技术的局限性将逐渐被消除,它在粘胶纤维生产工业中的优越性必将日益彰显,也必将推动我国化纤行业技术的新发展。

参考文献

- [1] Rojo E, Alonso M, Domínguez J C, *et al.* Alkali treatment of viscose cellulosic fibers from eucalyptus wood: Structural, morphological, and thermal analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(3): 2198-2204.
- [2] 邱有龙. 粘胶纤维行业近年新技术, 新产品发展情况[J]. *人造纤维*, 2010, (4): 19-25.
- [3] 蔡群, 韩顺美. 纳米级滤膜在粘胶纤维生产中的应用[J]. *江苏纺织*, 2009, (6): 49-51.
- [4] 王刚, 相涛, 郑毅. 我国粘胶纤维行业水污染防治技术现状分析[J]. *干旱环境监测*, 2007, 21(3): 176-180.
- [5] Wu C, Zhou S, Zhao C, *et al.* Improved reactivity of bamboo dissolving pulp for the viscose process: Post-treatment with beating[J]. *Bio Resources*, 2014, 9(2): 3449-3455.
- [6] Ning X, Koros W J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation[J]. *Carbon*, 2014, 66: 511-522.
- [7] Shon H K, Phuntsho S, Chaudhary D S, *et al.* Nanofiltration for water and wastewater treatment—a mini review[J]. *Drinking Water Engineering and Science Discussions*, 2013, 6(1): 59-77.
- [8] Wei X, Kong X, Sun C, *et al.* Characterization and application of a thin-film composite nanofiltration hollow fiber membrane for dye desalination and concentration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 172-182.
- [9] 薛建军, 何聘婷, 狄挺. 膜技术在处理造纸黑液污染中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2005, (5): 74-78. ■

霍尼韦尔 UOP 助力西萨化工(上海)公司生产苯酚和丙酮

霍尼韦尔 UOP 近 2014 年 10 月 23 日宣布,全新苯酚丙酮工厂—西萨化工(上海)有限公司将落户上海化学工业园区。该公司采用 UOP Phenol 工艺技术生产塑料制造的关键原料,生产高品质的苯酚和副产品丙酮,从而满足中国建筑 and 汽车等行业与日俱增的市场需求。

中国是世界上最大的聚碳酸酯塑料消费国,占全球聚碳酸酯塑料消耗总量近 30%,这一需求预计在未来 10 年中将保持 13% 的年增长率。西萨化工(上海)有限公司是综合性能源公

司西班牙石油集团公司(CEPSA)旗下控股子公司。新装置的苯酚和丙酮产能将分别达到 25 万 t/a 和 15 万 t/a。该项目建成后也将使得西班牙石油集团公司成为世界第二大苯酚生产商。除技术授权外,UOP 还将为上海的苯酚丙酮工厂提供工艺设计和开车服务。该工厂预计于 2014 年 11 月投产,而全新的苯酚工厂将与相同地点的异丙苯工厂进行整合。相较于其他工艺技术,UOP Phenol 工艺具备安全性更佳、建造成本更低、运营更方便及产品收率更高的特点。(许晓晨)