

纳滤膜分离技术在染料生产中的应用研究

刘梅红

苏鹤祥

俞三传 高从堦

(浙江工程学院,杭州,310033) (上海染化八厂) (国家海洋局杭州水处理开发中心)

摘要:研究纳滤膜分离技术在染料生产中的应用。对纳滤膜和组器的选择,膜法染料除盐、精制和浓缩工艺,膜法染料生产工艺优化,以及膜的污染和清洗等作了分析和讨论。

关键词:染料 膜分离技术 应用 研究

中图分类号:TS 190.2 文献标识码:A

膜分离技术具有高效、低能耗、工艺简单、操作方便、过程易控制、无污染等优点,是一种新型分离技术。纳滤膜分离技术主要基于孔径筛分效应来实现对物料的选择性分离,膜对分子量大于200的有机物有较高的截留率,而对低分子有机物和小分子盐类则基本上透过,从而实现对不同分子量物质的选择性分离和大分子有机物与小分子盐类的分离。近几年来,纳滤膜技术在生物、医药、化工等行业的产品的分离、精制、浓缩等方面得到了广泛应用,并取得了良好的经济和社会效益^[1-4]。

染料生产的通常工艺制成的液体粗制品,需盐析、过滤,并加水稀释,再喷雾干燥^[5],得到的固体粉状染料含盐量高(约30 wt%)、纯度和品质不高,同时将产生大量高盐度、高色度、高COD的浓废水,严重影响经济效益并污染环境,因而,提高我国染料工业产品的品质和价值十分重要。20世纪90年代起,国际上采用先进的纳滤膜技术,将制成的液体粗制品,通过纳滤膜技术进行一次性浓缩、脱盐,再喷雾干燥,既节约了干燥热能,又提高了染料的纯度和品质,提升了染料的价值,具有较好的经济效益;同时还大大降低了废水污染,为一绿色生产工艺,是目前国际染料工业的发展方向之一。上海染化化工八厂,在国内率先将膜分离技术应用于染料的生产中,通过纳滤膜技术对染料水溶液进行除盐、精制和浓缩,不仅提高了产品的纯度、降低生产能耗,又减少了废水的排放量,取得了显著的经济和社会效益。研究纳滤膜技术在染料生产应用过程中对膜的选择、除盐浓缩工艺及优化、膜的污染与清洗等,可为膜分离技术在染料生产中的推广应用提供依据。

1 纳滤膜及组器选择

采用纳滤膜技术对染料粗制品进行除盐、精制和浓缩,染料水溶液中的无机盐、低分子有机物和水在压力作用下将透过纳滤膜,而染料则被纳滤膜截

留住,因而选择合适的纳滤膜十分关键。首先是选择纳滤膜的孔径范围,这是纳滤膜选择性分离染料和低分子有机物、盐类的基础,通常用膜对NaCl的截留率来表征纳滤膜的孔径大小,膜对NaCl的截留率越大,膜的孔径就越小^[1];在满足染料全部截留的要求下,较大孔径的纳滤膜有利于其它物质的透过,实现高效选择分离;当然,在实际生产中,必须能同时满足多种染料除盐、浓缩的要求,膜孔径的选择必须保证能全部截留多种染料。其次是膜材料的选择,必须考虑膜材料与有机物的相容性、膜材料的荷电性及其与溶质的相互作用、膜的污染及清洗等问题;纳滤膜材料主要有醋酸纤维素、芳香聚酰胺、磺化聚醚砜^[1],醋酸纤维素纳滤膜与阴离子型染料的相容性较好,但其适用的pH范围相对较窄;芳香聚酰胺类纳滤膜,分离性能优异,对染料的截留率高,pH适用范围宽,但易被污染;磺化聚醚砜纳滤膜带有强烈的负电荷,很适宜阴电荷性染料,耐酸碱性好,但体系中不允许有阳荷性溶质,否则极易被污染。

根据所处理染料的分子量大小、染料溶液的特性,在小试研究的基础上,选择了对NaCl(2000 mg/L)截留率为50%的醋酸纤维素纳滤膜,表1给出了该类纳滤膜对不同染料的截留性能。

表1 纳滤膜对不同染料的截留性能

染料颜色	染料分子量	截留率/%
黄	876	~100
橙	747	~100
红	943	99.10
棕	818	~100
蓝	725	99.80
黑	949	98.56

染料生产中主要使用卷式和管式两类膜组器,卷式膜组器的优点是单位体积有效膜面积大、价格低,缺点是物料粘度、浓度不能太高;管式膜组器较适用于粘度、浓度较高的物料,同时可用海绵球清洗

膜面凝胶附着物,但投资较高。若为初次使用膜技术,可采用投资较低,且完全由国内生产的卷式纳滤膜组器。

2 纳滤膜法染料除盐、浓缩工艺

膜分离技术在染料生产中的应用工艺流程如图 1 所示。针对染料溶液特性和纳滤膜技术的特点,采用短流程、高流速工艺,使用 12 支 4 英寸卷式纳滤膜。

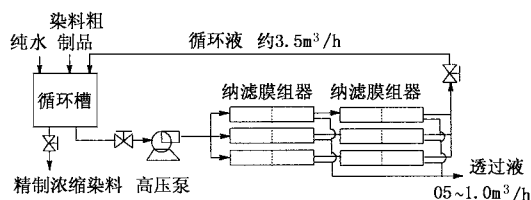


图 1 膜法染料除盐、浓缩工艺流程

膜法染料精制生产工艺主要包括恒容除盐和浓缩两个过程^[6,7]。在恒容除盐过程中,对染料粗制品不断加水恒容除盐,当物料经过纳滤膜时,在压力作用下,染料溶液中的无机盐、低分子有机物等将随水不断透过纳滤膜,而染料则被膜截留住并循环回物料槽中,直到物料中盐含量降低到要求为止。在浓缩过程中,在高压泵的循环加压作用下,水不断透过纳滤膜,物料中染料的含量将不断提高,直到能满足喷雾干燥为止。表 2 给出了采用膜分离技术处理染料溶液的典型结果。

表 2 膜质染料除盐、浓缩典型结果

	染料质量含量/ %	NaCl 质量含量/ %
染料粗制品溶液	9.80	5.10
膜法精制染料溶液	27.5	0.60

实际生产过程中,恒容除盐、浓缩两个过程往往是交替进行的,通常先对物料进行预浓缩,然后再进行恒容除盐和浓缩;在整个生产过程中,透过液流量和循环液体积是不断变化的,图 2 给出了采用膜分离技术处理某蓝色染料时(染料含量:12%→30%),膜装置透过液流量和循环液体积的变化情况。

通过测量和控制透过液与循环液的电导,可对膜法染料生产过程进行初步优化,在预浓缩阶段,使透过液的电导率超过循环液,在水洗阶段(除盐)尽量使透过液的电导率接近循环液,这样可使整个过程保持盐透过量最大、用水量最少、时间最短。图 3 给出了对某黑色染料除盐、浓缩过程优化时,透过液和循环液电导率变化情况。

3 膜的污染和清洗

膜使用过程中的污染是不可避免的,膜的污染

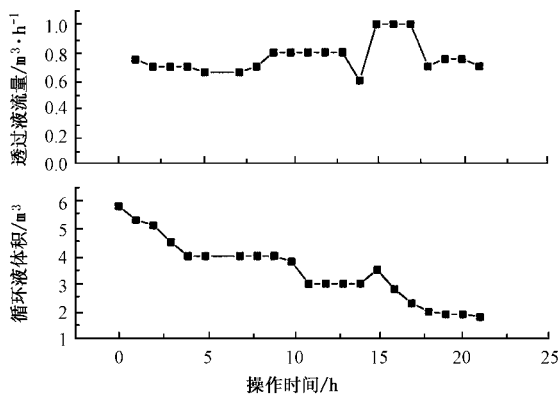


图 2 透过液流量和循环液体积变化情况

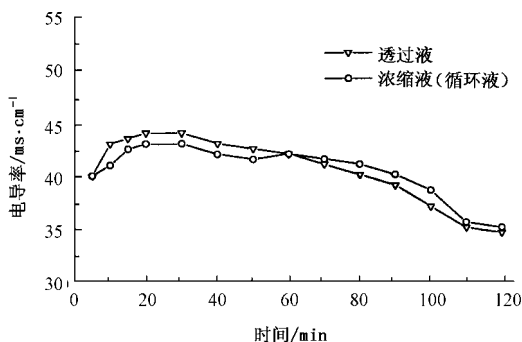


图 3 黑色染料除盐、浓缩优化曲线

将直接导致除盐浓缩效率下降、生产效率降低,膜使用寿命缩短、生产成本提高,因而如何减轻膜的污染和有效清洗膜污染十分关键。染料水溶液对纳滤膜的污染主要有以下一些情况:1)原料和生产过程中带入的工业油污、油剂(包括非极性添加剂);2)难溶或非溶性有机物(有原料中带入的,也有合成过程中产生的);3)水不溶性无机物,特别是无机胶体(如氧化铁、氧化硅等);4)有些染料因浓缩或发生化学变化而沉积在膜内等等。

醋酸纤维素纳滤膜在预处理较好的条件下,一般运转几十个小时,用去离子水清洗一下,即可恢复通量。在通量下降约 10% 左右时,用酸洗涤剂清洗,通量不会有明显下降,纳滤膜的使用寿命可达 3 年。

4 结 语

1. 通过选择合适的纳滤膜及组器,纳滤膜分离技术完全可实现对染料粗制品的除盐、精制和浓缩。膜分离技术在染料生产中的应用,不仅可改变常规染料生产工艺,提高染料产品的纯度和品质,降低劳动强度、节约干燥能耗,而且可避免常规生产工艺所产生的大量高盐度、高色度、高 COD 的浓废水,可显

著减轻对环境的污染,为一高效、节能、绿色的生产工艺。

2. 采用膜技术对染料水溶液进行脱盐、精制和浓缩,还可用于制造液状制剂。液状制剂没有通常粉状染料的粉尘污染,易于印染工厂自动计量和计算机程序控制,对于染料生产厂也省去了干燥作业,且没有了粉尘污染。该技术必将会有很好的发展前景。

参 考 文 献

1 时 钧等.反渗透和纳滤膜技术手册.北京:化学工业出版社,

2001 :247 ~ 333 .

2 P.K.Eriksson.Nanofiltration Extends the Range of Membrane Filtration. Environmental Progress,1988(1) :58 ~ 62 .

3 R. Rautenbach et al. Separation Potential of Nanofiltration Membranes. Desalination,1990(2) :77 ~ 84 .

4 L.P.Raman et al. Considering Nanofiltration for Membrane Separations. Chemical Engineering Progress,1994(4) :68 ~ 74 .

5 曾繁涤等.精细化工产品工艺学.北京:化学工业出版社,1999 :7 ~ 60 .

6 J.Cadotte et al. Nanofiltration Membranes Broaden the Use of Membrane Separation Technology. Desalination,1988(2) :77 ~ 88 .

7 高从堦等.纳滤染料纯化浓缩初步研究.水处理技术,1996(3) :147 ~ 150 .