

面向染料清洁生产 and 染料废水处理的纳滤技术

张显球^{1,2}, 张林生², 吕锡武²

(1. 南京师范大学动力工程学院, 江苏 南京 210042; 2. 东南大学环境工程系, 江苏 南京 210096)

摘要 综述了纳滤膜对含盐染料溶液的分离原理、纳滤膜的选择、纳滤脱盐浓缩工艺过程与应用研究、纳滤处理染料废水与资源化方面的应用研究、纳滤技术的经济性以及应用过程中膜污染的控制。指出利用纳滤技术改进染料生产工艺是可行的, 能够实现染料清洁生产, 具有明显的经济效益和环境效益; 采用纳滤处理染料废水, 浓缩液和透过液可以分开处理, 易于资源化, 并且有利于染料废水的后继处理, 是高浓度高含盐染料废水的一种有效处理方法。

关键词 纳滤; 膜分离技术; 染料; 脱盐; 浓缩; 废水; 膜污染

中图分类号: TQ028.8 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)05-0063-04

Application of nanofiltration technique in cleaner production of dye and dyeing wastewater treatment

ZHANG Xian-qiu^{1,2}, ZHANG Lin-sheng², LU Xi-wu²

(1. Power Engineering School, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China; 2. Department of Environmental Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract The separation principles of saline dye solution by nanofiltration membrane, the selection of nanofiltration membrane, the process and application of desalination and concentration by nanofiltration, the application of nanofiltration in the treatment and recycling of dye wastewater, the economic feature of nanofiltration process and membrane fouling control were reviewed. It is concluded that nanofiltration can improve the manufacturing process of dye and help to realize cleaner production, which has significant economic and environmental benefits. During the treatment process, the concentrated solution and permeated solution can be treated separately, which is favorable for better recycling and further treatment of wastewater. The nanofiltration method is an efficient method for the treatment of saline dye wastewater with high concentration.

Key words nanofiltration; membrane separation technology; dye; desalination; concentration; wastewater; membrane fouling

我国是世界最大的染料生产国和消费国, 1998 年染料生产量为 20 万 t 左右, 到 2000 年, 各种染料生产总量已达 50 万 t^[1]。在一些固体染料的生产过程中, 合成染料从水溶液中的分离通常是经过盐析和压滤实现的(图 1)。该工艺过程存在如下弊端^[2-3]: ①由于染料合成反应生成的盐以及盐析过程带入的盐分降低了染料的纯度, 影响到染料在染色过程的溶解性能, 影响着色, 同时耗费大量的盐;

②压滤过程造成主体染料的流失多, 损失率大于 5%; ③产生大量高盐度、高色度、高 COD 浓度的废水, 严重污染环境; ④盐析和压滤操作为间歇式, 劳动强度高, 耗时多。一种有效解决办法是采用纳滤膜分离技术。纳滤技术应用于染料清洁生产和染料废水处理主要有两方面: 代替传统盐析压滤工序对含盐粗制染料进行脱盐和浓缩(图 2); 对含盐染料废水的处理与资源化。

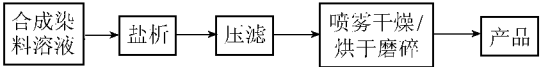


图1 传统盐析压滤工艺



图2 纳滤脱盐浓缩工艺

1 纳滤膜对含盐染料溶液的分离原理

纳滤是介于反渗透和超滤之间的一种压力驱动膜过程。商品化的纳滤膜一般具有荷电的纳米微孔结构,溶质在带电微孔内进行扩散和对流传递过程时受到立体阻碍和静电排斥两方面的作用^[3]。因此,纳滤膜通常对分子量在 200 ~ 1 000 之间的低分子有机物和多价盐截留较高,而对单价盐和小分子物质的截留率较低^[4]。对于水溶性染料(酸性染料、碱性染料、直接染料和活性染料等),分子带有亲水性基团如—SO₃Na、—COONa 等,且相对分子质量落在纳滤膜的高截留范围内,纳滤膜对这些染料有很高的截留率。因此,利用纳滤膜对染料的高截留和对 NaCl 的低截留特性,可以实现对含盐染料初品或合成染料水溶液的脱盐浓缩以及对含盐染料废水的处理与资源化。

2 纳滤膜的选用

染料品种繁多,染料分子结构不同,理化性质各异,难以选用同一种纳滤膜进行分离操作,必须进行系统的研究。一般说来,影响纳滤膜分离性能的主要因素有料液中盐浓度、染料性质(如品种、带电性和分子结构等)、操作条件(如染料浓度、操作压力、pH 值、膜面流速)和膜的特性(如膜荷电性、亲疏水性、截留分子量和膜的改性)等^[1]。在选取纳滤膜时,应在维持较高染料截留率的前提下,使选取的膜具有尽可能高的通量、脱盐率和浓缩倍数等,并从经济角度考虑,纳滤脱盐要求添加的水量尽可能少。部分可资选用的纳滤膜及性能见表 1。

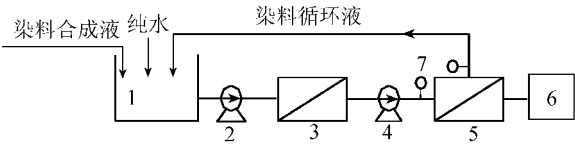
表 1 部分纳滤膜及其性能^[5]

厂商	膜型号
Nitto Denko	NTR7450 ,NTR-7250
Filmtec	NF200 ,NF200B ,NF40 , NF270 ,NF45
TriSep	TS-60 ,TS-40
Desal	Dseal-5 ,Dseal-5-DK
国家海洋局杭州 水处理技术中心	SPES、CA 纳滤膜

注:质量浓度为 1 ~ 2 g/L 时,NaCl 截留率在 50% 以上,有机物的截留率在 90% 以上。

3 纳滤脱盐和浓缩

采用纳滤代替传统盐析和压滤工艺对含盐粗制染料进行脱盐和浓缩,通常包括恒容脱盐和浓缩两个过程^[6-7]。在恒容脱盐过程中,向染料粗制品中不断加水保持料液体积不变,料液经过纳滤膜时,染料溶液中的无机盐、低分子有机物等将透过纳滤膜,而染料则被截留并循环回到浓缩槽中,直到含盐量低至符合要求,脱盐过程结束。接下来可对染料溶液进行浓缩,由于水不断透过纳滤膜,染料的浓度将不断提高,直到能满足喷雾干燥要求,浓缩结束。纳滤对染料的脱盐和浓缩工艺流程见图 3,两个过程在同一套设备中完成。



1—浓缩槽 2—低压泵 3—微滤器 4—高压泵;
5—纳滤器 6—废液槽 7—压力表

图3 纳滤浓缩脱盐工艺流程

在纳滤脱盐和浓缩过程中,NaCl 浓度越高,透过率越高,当高于 5% 时,NaCl 几乎 100% 透过,亦即在高浓度下操作脱盐量最多^[8]。因此,在实际应用过程中,可采取边浓缩边洗涤,维持较高 NaCl 浓度,能用较少的洗涤水,较快的脱除染料中的盐。

鉴于纳滤在染料清洁生产中的应用前景,染料脱盐浓缩一直是纳滤应用研究的热点之一。

采用 SNF-150 膜(截留分子量为 350)对活性红 3B(ME 型,分子量约 1 000)进行脱盐浓缩后,染料的着色强度达到 150% 左右,约提高 50%。料液浓缩倍数达 3 倍,染料固含量从 11.7% 提高到 20% ~ 30%,染料的流失率极低,副染料及未完全反应的原辅材料可部分脱除,中试设备的平稳膜通量可达 50 L/(m²·h)以上^[9]。

对于苯胺蓝染料(分子量 737.72)水溶液的脱盐浓缩,国家海洋局杭州水处理中心生产的 CA 纳滤膜对染料截留率大于 99.9%,总脱盐率为 51%,染料浓度提高了 2.76 倍,回收率约为 97%^[10]。此外,CA50 纳滤膜应用于水溶性黄染料工业生产的结果表明,纳滤技术能将主体染料的纯度提高 20%,染料工业的经济、环境和社会效益都得到了提高^[11]。

采用 4040 型卷式 CA 纳滤膜对荧光增白染料 NT 的工业合成液进行间歇恒容渗滤操作,结果 NaCl 浓度由 1.05 mol/L 降到 0.023 mol/L,NT 浓度由 0.14 mol/L 提高到 0.25 mol/L 以上。NT 产品稳定性和白度提高,NT 成分平均截留率达到 99.8%^[12]。

对质量分数为 8% 的增白剂合成液(含盐质量分数为 2%) 进行纳滤脱盐和浓缩, 增白剂被浓缩 1 倍以上, 可除去 90% 以上的盐, 喷雾干燥后的产品纯度和质量明显提高^[13]。

采用 DK 纳滤膜对活性黑染料(分子量 711) 进行间歇恒容渗滤, 在 25℃ 和 1.0 MPa 条件下, 经过 7 次近 80 h 的渗滤, 染料纯度从 76% 提高到 97% 以上, 提高了活性黑染料的产品质量, 同时降低了后续喷雾干燥的能耗^[14]。

国家海洋局杭州水处理技术中心同上海染化八厂合作, 将纳滤脱盐和浓缩技术作为染料清洁生产工艺并应用到实际生产中取得成功。浓缩液中染料质量分数大于 25%, 盐质量分数低于 1%, 纳滤膜使用寿命超过 3 年^[15]。

4 染料废水处理与资源化

染料生产废水具有高盐度(质量分数大于 5%)、高色度(数万至十几万)、高 COD 的特点, 为难生物降解废水, 用常规方法很难处理。采用纳滤技术处理染料废水, 可将染料废水分为浓缩液和透过液。这两部分可分开处理, 透过液可回用或排入污水处理系统, 浓缩液可用于回收染料, 以达到资源化的目的。如果浓缩液中染料回收困难或回收价值较低, 则可一步采用湿式空气氧化、臭氧氧化、高温焚烧等后续处理系统, 以破坏染料分子共轭结构, 去除大部分色度和部分 COD, 提高废水可生化性。由于浓缩液中废水浓度提高, 体积减小, 因此可提高氧化效率和降低处理费用。例如, 上海凯能高科技工程有限公司采用纳滤治理染料废水, 在中试规模基础上取得了工程设计所需的实验参数。染料废水每天产生 300 t, 经膜处理后浓缩液仅剩 4 t 左右, 可脱除 95% 以上的盐^[1]。

正是由于纳滤处理染料废水的潜在优势, 以致引起诸多学者广泛研究纳滤处理染料废水的兴趣。Jiraratananon 等^[16]应用荷负电的 ES20 和 LES90 纳滤膜对活性染料废水进行截留试验研究, 结果表明 ES20 和 LES90 纳滤膜对染料的截留率都达到 95% 以上, 透过液可以回用。

Van der Bruggen B 等^[17]采用 UTC-60、NF70 和 NTR7450 膜对两种活性染料(活性蓝 2 和活性橙 16) 的染色废水进行了试验。结果表明直接应用纳滤工艺处理染液时膜通量会急剧下降, 若是进一步处理活性污泥法的出水, 膜通量保持较高(接近纯水通量), 处理水水质好, 可以回用。

刘梅红等^[18]采用纳滤膜(膜对质量浓度为 2000 mg/L 的 NaCl 脱盐率为 81%) 处理某蓝色染料废

水, 实验表明, 随着纳滤对废水浓缩的进行, 废水中染料和有机物的含量将不断增加, 膜的通量下降, 而膜对染料的截留率和色度的去除率仍保持在 100% 左右, 即使过程回收率达到 80%, 膜对废水的 COD_{Cr} 的脱除率仍高达 99% 以上, 表明纳滤处理染料废水具有很高的实际应有价值。

蔡惠如等^[19]采用 CA 纳滤膜分别对配制染料废水(活性染料和酸性染料) 和实际染料废水的染料截留和脱色效果进行的实验研究表明, 染料废水中大部分盐分可透过膜与染料分离, 透过液几乎无色, 说明采用纳滤工艺对实际废水进行除盐脱色是可行的。纳滤技术可作为高浓度、高含盐量染料废水的一种良好的前处理方法。

5 纳滤工艺的经济性

贺高红等^[2]以每年生产 1 000 t 的染料厂为例, 比较了传统的盐析压滤工艺和纳滤工艺的经济性。纳滤法每年可节省工业氯化钠 2 000 t, 按 500 元/t 计, 就可节省 100 万元。压滤过程染料的损失率为 5%, 纳滤过程的损失率为 1%, 纳滤法每年可多得染料 40 t, 按 5 万元/t 计, 每年可增加 200 万元的效益。而膜折旧费用为 60 万元/a。因此, 采用纳滤工艺代替传统的盐析压滤工艺每年可产生经济效益 240 万元。

采用管式 NF-30(一次分离) 和 NF-70(二次分离) 膜组件对酸性染料偶合液(含固体质量分数为 12%) 进行纯化, 将无机盐和未反应的重氮、耦合组分除去。与压滤法相比, 生产 1 t 染料可降低成本 4 100 元左右^[20]。

Wenzel 等^[21]采用表面带负电荷聚砷纳滤膜对含活性染料废水进行分离试验, 并比较了膜技术、化学沉淀、活性炭吸附、蒸馏 4 种染料废水回用技术的经济性。研究结果表明采用膜技术回收印染漂洗水最经济, 成本约 1 美元/m³。

6 膜污染控制

膜的污染在染料生产和废水处理过程中是不可避免的。膜污染能恶化膜的性能并最终缩短膜的寿命, 而增加膜的操作和维护费用, 是限制膜技术成功应用的主要因素。从表面上看, 膜污染使过滤的通量随时间而衰减。浓差极化、膜面吸附和粒子沉积作用是纳滤膜在应用中被污染的主要因素。浓差极化是由于膜的选择透过性造成的膜面浓度高于料液主体浓度的现象, 可导致纳滤膜的渗透通量下降。溶质吸附和粒子沉积在膜面形成凝胶层或形成孔堵塞, 降低了水力渗透性和渗透通量, 并可形成不可逆

控制膜污染主要有减轻膜浓差极化、加强预处理以及化学清洗等方法。

6.1 减轻浓差极化

浓差极化与膜污染并不等同,浓差极化导致的渗透通量下降是可逆的。但是,浓差极化往往又是形成膜污染的一个重要因素。因此,减轻膜浓差极化对于控制膜污染是很重要的。可通过控制料液浓度或改善膜面料液的流体力学条件,如提高流速,采用湍流促进器和设计合理的流通结构等方法,减轻浓差极化。

6.2 加强预处理

试验表明,对进膜前的料液进行一定的预处理,如采用预微滤和预超滤等方法可去除一些较大的粒子,可有效减轻染料液对膜的污染。例如,采用处理染料废水时,若对进膜前的染料废水进行较好的预处理,则一般运转一定时间后,用去离子水清洗一下,即可恢复膜通量;而用酸洗涤剂清洗,则可有效去除污染,恢复膜的性能^[18]。

6.3 化学清洗^[25]

化学清洗是减少污染的一个重要方法,主要包括酸碱清洗、表面活性剂清洗(如 SDS、吐温 80、Triton、X-100 等)、酶清洗(能水解蛋白质的含酶清洗剂)等。有些阴离子型和非离子型表面活性剂能造成新的污染,应用时需要注意。

6.4 外加电场^[26]

采用外加电场和超声可对纳滤膜分离性能起强化作用,有效控制膜的污染。因为纳滤膜通常是荷电膜,溶质与膜面之间的静电效应也会对纳滤过程的污染产生影响,这一点是纳滤污染与超滤、反渗透污染的一个重要不同之处。如采用 BQ01 和 NF45 纳滤膜分离直接染料和 NaCl 混合液时,在膜的截留侧和透过侧分别设置了负电极和正电极,研究表明,外加电场能延迟膜污染的形成,并且膜污染是可逆的。

7 结 语

纳滤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。在水溶性染料的生产工艺中采用先进的纳滤膜技术对染料合成液进行浓缩、脱盐,再喷雾干燥,既能节约干燥热能,又能提高染料的纯度和品质,具有较好的经济效益;同时在一定程度上能减少染料废水对环境造成的严重污染,具有明显的环境效益。虽然膜的污染不可避免,但只要采用合理的控制措施,注重在生产过程中加强综合控制,是能够有效减轻和去除膜污染的。所以,染料生产厂家利用纳滤技术改进生产工艺是

行之有效的。

纳滤技术处理染料废水,可实现盐与染料的分离,且浓缩液和透过液可以分开处理。透过液可回用或排入污水处理系统,浓缩液可用于回收染料,以达到资源化的目的。如果回收价值较低,因浓缩液量少也有利于染料废水的后继处理。因此,纳滤技术可作为高浓度、高含盐量染料废水的一种良好的处理方法。

参考文献:

- [1] 姚红娟,丁宁,王晓琳.膜分离技术在染料行业中的应用研究进展[J].现代化工,2003,23(12):15-20.
- [2] 贺高红,刘红晶,栾雪梅,等.染料纳滤脱盐浓缩工艺与传统盐析压滤工艺的经济性比较[J].现代化工,2003,23(5):39-41.
- [3] KIM T H, PARK C, KIM S. Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration[J]. Journal of Cleaner Production, 2005, 13: 779-786.
- [4] WANG X L, TSURU T, NAKAO S, et al. The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membran[J]. J Mem Sci, 1997, 135: 19-32.
- [5] 张显球,侯小刚,张林生,等.面向软化水处理的纳滤膜分离技术[J].膜科学与技术,2006,26(2):64-67.
- [6] 高从,张建飞,鲁学仁,等.纳滤纯化和浓缩染料试验[J].水处理技术,1996,22(3):147-150.
- [7] 俞三传,金可勇,高从.纳滤恒容除盐过程分析[J].水处理技术,2000,26(4):187-193.
- [8] 何毅,苏鹤祥,李光明,等.染料的纳滤分离性能和机理[J].膜科学与技术,2005,25(1):48-52.
- [9] 周花,蒋林煜,蓝伟光,等.纳滤在制备高浓度活性红 3BS 中的应用[J].膜科学与技术,2001,21(5):42-47.
- [10] 柴红,周志军,陈欢林.纳滤膜脱盐浓缩染料的研究[J].高校化学工程学报,2000,14(5):461-464.
- [11] 何毅,苏鹤祥,李光明,等.纳滤膜在染料工业脱盐浓缩中的应用[J].水处理技术,2005,31(2):73-76.
- [12] 杨刚,邢卫红,徐南平.应用膜技术精制水溶性染料[J].膜科学与技术,2002,22(2):24-28.
- [13] 刘梅红,李薇雅.膜技术在增白剂生产中的应用[J].印染助剂,2001,18(4):9-11.
- [14] 冯晖,吴沪宁,沙文博,等.活性黑染料纳滤脱盐浓缩的研究[J].化工时刊,2004,18(7):46-47.
- [15] YU S C, GAO C J, SU H X, et al. Nanofiltration used for desalination and concentration in dye production[J]. Desalination, 2001, 140(1):97-100.
- [16] JIRARATANANON R, SUNGEPET A, LUANGSOWAN P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt[J]. Desalination, 2000, 130: 177-183.

(下转第 86 页)

c. 加强湿地保护立法和宣传教育。目前,我国尚无专门的法律法规来规范湿地的开发活动和行为,这与湿地旅游迅速发展的现状非常矛盾。根据若尔盖湿地开发现状,一方面有必要开展宣传教育提高旅游者和当地居民对湿地价值和功能的认识,促使他们积极参与湿地的保护工作,另一方面是实行生态环境补偿制,更为重要的是建立相应的湿地立法,有法可依。

4 结 语

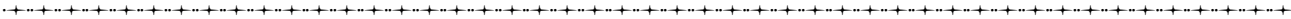
对湿地的保护与持续利用是当今国际社会关注的热点《中国 21 世纪议程》也将湿地保护与合理利用列为议程的优先项目。如何把环境规划纳入到旅游发展战略规划中去,从而引导旅游开发走上持续健康的道路,这是我国湿地利用面临的共性问题。若尔盖湿地发展旅游业一是具备丰富而独特旅游资源;二是落后的经济和大面积的贫困人口需要;三是可以节制对其他传统资源的掠夺。由于其生态环境的脆弱性,只有将旅游开发对环境破坏的力度降至最小,才能保证旅游业的可持续发展。本文针对旅游开发带来的环境问题,从价值观、发展规划、发展模式、管理机制四个方面提出一系列解决对策,希望这些对策能对我国湿地旅游发展提供一些参考意见。

参考文献：

[1] 梅燕.若尔盖高原湿地生态旅游资源保护性开发研究[J].中国人口、资源与环境,2003,13(6):60-61.
[2] 雍国玮,石承苍,邱鹏飞.川西北高原若尔盖草地沙化及湿地萎缩动态遥感监测[J].山地学报,2003,21(6):760-761.
[17] Van der BRUGGEN B , DAEMS B ,WILMS D. Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dyebaths from the textile industry[J]. Separation and Purification Technology,2001,22-23:519-528.
[18] 刘梅红,姜坪.膜法染料废水处理工艺研究[J].膜科学与技术,2001,21(3):50-52.
[19] 蔡惠如,高从.纳滤技术治理染料废水的尝试[J].环境工程,2002,20(1):24-25.
[20] 斯国平.膜分离技术在酸性染料生产中的应用[J].印染助剂,2000,17(3):16-18.
[21] WENZEL H ,KRISTENSEN H H ,KRISTEN G H ,et al. Reclamation and reuse of process water from reactive dyeing of cotton[J]. Desalination,1996,106:195-203.

[3] 刘海,张军.西部湿地资源现状、问题及可持续发展研究——以四川省若尔盖高原湿地为例[J].四川环境,2001,20(4):49.
[4] 杨永兴.若尔盖高原生态环境恶化与沼泽退化及其形成机制[J].山地学报,1999,17(4):318-323.
[5] 沈松平.若尔盖高原沼泽湿地萎缩退化原因初探[J].四川地质学报,2003,2(2):124.
[6] 何景明,李辉霞,何毓成,等.四川少数民族自治区域旅游开发与贫困缓解[J].山地学报,2003,21(4):442-448.
[7] 李万古.论生态经济生态价值和生态经济效益[J].山东师大学报:社会科学版,1998,13(3):3-4.
[8] 王长科,王跃思,张安定,等.若尔盖高原湿地资源及其保护对策[J].水土保持通报,2001,21(5):22.
[9] 宋子千.推进与规范生态旅游业的发展[J].社会科学家,2003(1):11.
[10] 汪华斌,周玲.生态旅游开发[M].北京:科学出版社,2000:192.
[11] 周玲.关于制订生态旅游国家标准的思考[J].中国地质大学学报:社会科学版,2006,1(1):1.
[12] 刘益,陈烈.旅游扶贫及其开发模式研究[J].热带地理,2004,24(4):398.
[13] JENNY B , EUGENIA W. Tourism routes as tool for the economic development of rural areas-vibrant hope or impossible dream ?[J]. Tourism Management,2004(25):71-78.
[14] 曹新向,丁圣彦,张明亮.探析自然保护区旅游开发的景观生态调控[J].生态经济,2003(12):30-32.
[15] 崔保山,刘兴土.湿地恢复研究综述[J].地球科学进展,1994(4):358-365.
[16] 贾萍,宫辉力,赵文吉,等.我国湿地研究的现状及发展趋势[J].首都师范大学学报:自然科学版,2003,24(2):86.

(收稿日期:2006-04-25 编辑:高渭文)



(上接第 66 页)

[22] 王晓琳.膜的污染和劣化及其防治对策[J].工业水处理,2001,21(9):1-5.
[23] Van der BRUGGEN B , CORNELIS G ,VANDECASTEELE C , et al. Fouling of nanofiltration and ultrafiltration membranes applied for wastewater regeneration in the textile industry[J]. Desalination,2005,175:111-119.
[24] GOMES A C ,GONCALVES I C ,PINHO M N. The role of adsorption on nanofiltration of azo dyes[J]. Journal of Membrane Science,2005,255:157-165.
[25] 刘昌胜,鄢行彦,潘德维,等.膜的污染及其清洗[J].膜科学与技术,1996,16(2):25-30.
[26] NOEL I M ,LEBRUN R ,BOUCHARD C R. Electro-nanofiltration of a textile direct dye solution[J]. Desalination,2000,129:125-136.

(收稿日期:2006-04-25 编辑:高渭文)