

研究论文

用膜分离技术提高染料产品质量的研究

刘玉荣 陈东升 洪勇琦 陈 华 陈一鸣

(国家海洋局杭州水处理中心,杭州 310012)

摘要 本文简略介绍了纳滤膜在膜分离技术中的位置及作用,详细介绍了膜分离技术提高染料产品质量的工艺流程及流程中料液预处理对延长膜寿命的重要性。也简单介绍了不同规格型号的膜分离设备用于染料工业中的优、缺点。

关键词 膜分离技术 纳滤膜 染料 除盐浓缩

膜分离技术用于化工领域,以其高效节能的特点,在国内外赢得了声誉。纳滤是膜分离过程的一个分支,其膜的性能介于反渗透膜和超滤膜之间,它能截留高价盐和大分子有机物,无机盐特别是一价盐和小分子有机物透过膜,从而达到无机盐和有机物分离、大分子有机物和小分子有机物分离的目的,并可对有机物进行脱水浓缩。纳滤膜特有的功能是反渗透膜和超滤膜无法取代的。

水溶性染料是以苯、萘、蒽、杂环等为主体合成的有色有机物,分子量数百,乃至上千,成品中含有大量的无机盐和有机盐,也有副反应物、未反应物、异构体等等,严重影响染料的质量,阻碍了新染料的开发^[1],所以用膜分离技术对染料纯化除盐对提高染料产品的质量是相当重要的。为此,本文采用纳滤膜分离技术对染料进行了脱水除盐的试验研究,取得了比较满意的结果。

1 实验

1.1 实验用膜及水质分析方法

实验过程中采用了我们自己研制的已经工业化生产的二醋酸纤维素(CA)纳滤膜,它们的性能已经系列化。用这些膜对还原蓝 BC、还原蓝 RSN、分散蓝 BCN 以及水溶性苯胺蓝等进行脱水除盐实验。用电导仪测定盐的浓度,用比色法测定染料浓度。

1.2 实验设备

用我们自己设计加工的纳滤膜性能评价仪进行选膜实验,膜选定之后,采用小卷式组件和纳滤膜性能评价仪对染料进行脱水除盐实验研究。

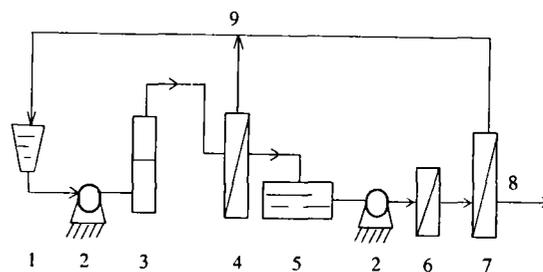
2 结果与讨论

2.1 提高染料产品质量的工艺流程

用膜分离技术提高染料产品质量的工艺流程,见图 1。

染料液预处理,粗制染料脏杂物较多,主要是染料生产过程中带入的工业油污、不溶性有机物和无机

物,特别是胶体一类,如氧化铁等。必须经过预处理将其除去,否则,会大大影响膜的使用寿命。为此,对染料原液必须经过严格预处理。进膜组件之前,还要加保安过滤器,使进入膜组件的料液对纳滤膜的污染阻塞达到最低限度。



1.料槽 2.压力泵 3.过滤器 4.超滤器 5.料槽
6.保安过滤器 7.纳滤组件 8.废盐水 9.浓缩液

图 1 染料脱水除盐流程图

预处理及膜过滤之后的料液进入贮存罐,经保安过滤器,再打入纳滤组件进行除盐浓缩。

由于染料除盐浓缩是批次间歇性的,故在染料液中不断加入纯净水,使膜不断的排水除盐,当染料液含盐量达到要求时,停止加水,继续进行浓缩,直至染料浓度符合要求时为止。

2.2 纳滤膜的选择

为了寻求适合染料生产的纳滤膜,以还原蓝 BC、RSN 及分散蓝 BCN 的水溶液为进料液,在相同操作条件下,用几种不同截留率的 CA 纳滤膜进行试验,结果见表 1。

由于染料样品较少,为了便于几种膜的对比试验,所以配的原料进液浓度较稀。但由试验结果也可以看出: CA - NF-30 和 CA - NF - 50 纳滤膜用于上述染料除盐浓缩效果较好。

2.3 对纳滤膜短期寿命的考察

为了考察 CA - NF-30 和 CA - NF-50 纳滤膜的实用性,本文用这两种膜分别作了 30 小时的试验考察,结果见图 2。

表 1 不同截留率的 CA 纳滤膜对染料除盐截留情况

膜型号	染料类别	透过液 通量 (L/m ² ·h)	透过液 电导率 (μs/cm)	透过液 颜色	进液 温度 (°C)	操作 压力 (MPa)
CA-NF-30		49.7	108	无色	20.5	
CA-NF-50	还原蓝 BC	41.0	89	无色	19.5	1.6
CA-NF-70		29.7	50	无色	19.0	
CA-NF-30		52.0	129	无色	15.0	
CA-NF-50	还原蓝 RSN	41.0	87	无色	14.5	1.6
CA-NF-70		36.0	39	无色	13.5	
CA-NF-30		53.0	189	无色	15.0	
CA-NF-50	分散蓝 BCN	41.9	133	无色	16.0	1.45
CA-NF-70		37.5	62.5	无色	16.0	

注: 1. 纳滤膜性能评价仪测定, 有效膜面积 60cm²; 2. 开机运行 1 小时的测定结果。

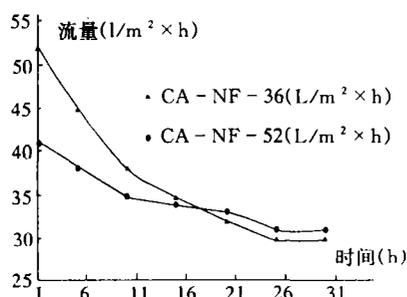


图 2 两种纳滤膜随运行时间水通量下降情况

注: 操作压力 1.55MPa, 进水温度 13.5°C。

从初试结果可以看出, CA-NF-36 纳滤膜, 虽然起始水通量稍大, 但水通量下降速度较快, 而 CA-NF-52 纳滤膜, 水通量下降速度缓慢。这可能是 CA-NF-

36 膜孔径较大, 膜结构比较疏松, 一方面膜容易被压密, 另一方面, 染料液中的有些成分进入膜孔中, 将膜孔堵塞, 故使 CA-NF-36 膜的水通量下降速度较快。相比之下, CA-NF-52 纳滤膜的膜面及膜内部结构比较致密, 所以水通量下降比较缓慢。

由于进液浓度控制不严格, 上述结果仅供参考。为进一步考察 CA-NF-36 纳滤膜的实用性, 用分散蓝 BCN 又作了短期考察, 结果见表 2。

为保证进液浓度的一致性, 将膜透过液又倒入进料液继续运行。

2.4 对苯胺蓝染料连续脱水除盐实验^[2]

配制浓度 0.5wt% 的苯胺蓝染料水溶液, 经超滤后用 CA-NF-50 的纳滤膜进行脱水除盐实验, 结果见表 3。

要想使染料中的无机盐继续降低, 可间断向浓缩液中去离子水, 再进行脱水除盐, 直到染料液中的含盐量符合要求后停止加去离子水, 然后再继续脱水浓缩, 直至染料浓度达到规定的要求后, 停止运行, 这一批料液脱水除盐告一段落。

表 2 用分散蓝 BCN 短期考察结果

时间(h)	1	3	4	7	10	12	14	16	18
水通量 (K/m ² ·h)	52.0	46.0	44.0	42.0	41.0	41.0	40.0	39.0	40.0

注: 操作压力 1.5MPa, 用膜性能评价仪测定, 有效膜面积 60cm²; 透过液无色。

3 用膜分离技术对染料脱水除盐的建议^[2]

3.1 膜分离设备的选型

表 3 苯胺蓝染料脱水除盐实验结果

处理液体积 (L)	开机时间 (h)	透过液速度 (L/m ² ·h)	染料		氯化钠			
			C _i (wt%)	C _p (wt%)	R _e (%)	C _p (μs/cm)	C _i (μs/cm)	de(%)
6.0			0.51			200 × 10 ⁴		
4.95	5	35.0	0.60	4.10 × 10 ⁴	99.93	2.19 × 10 ⁴	0.82 × 10 ⁴	37.44
4.02	10	31.5	0.76	6.10 × 10 ⁴	99.92	2.44 × 10 ⁴	0.97 × 10 ⁴	39.75
3.14	15	29.5	0.97	9.69 × 10 ⁴	99.90	2.68 × 10 ⁴	1.20 × 10 ⁴	44.78
2.42	20	24.0	1.26	11.34 × 10 ⁴	99.91	2.96 × 10 ⁴	1.38 × 10 ⁴	46.62
1.97	25	1.51	1.50	1.20 × 10 ⁴	99.92	3.15 × 10 ⁴	1.69 × 10 ⁴	53.65
1.67	30	10.1	1.82	16.38 × 10 ⁴	99.91	3.75 × 10 ⁴	2.10 × 10 ⁴	56.00

注: 操作压力 2.3 ~ 2.5MPa, 料液温度 27.5 ~ 30.0°C; C_i-进液浓度, C_p-产液浓度; R_e-截留率; de-去除率。开始浓缩时, 设备内还残留部分纯净水。

染料脱水除盐过程中, 对膜分离设备的选型也是相当重要的, 如选型不当也难以得到满意的效果。膜分离设备根据膜的形状, 基本分为四大类。

(1) 板式结构: 有圆形、椭圆形、方形几种, 都是由多层板叠合而成。其特点是, 结构简单、易于操作, 便于清洗, 万一突然停电, 膜也不易损坏, 所以在染料脱水除盐时, 是可以选择的一种型式。其缺点是, 换膜比较麻烦。

(2) 管式结构: 分内外压两种形式, 细分有细管式、粗管式和套管式几种。这种结构膜面液体流动状态好, 脏杂物不易停留堵塞膜面, 适用于浓缩分离。其缺点是膜的填充密度最小, 占地面积和空间体积大, 弯管接头多, 连结繁杂。对内压管式操作时要特别当心, 突然停电会形成负压, 使膜扁瘪损坏, 外压管式不会出现该现象。

(3) 卷式结构: 是板式结构的变形。分宽窄进水

流道两种,窄流道的适用于水处理,宽流道可用于浓缩分离,特别是进水流道网上布局了一些固定小球的流道结构更适用于脱水浓缩。卷式结构的特点,占地面积和空间体积小,换膜元件简单。其缺点是膜有一处破损,将导致整个元件失效。

(4) 中空纤维结构:分粗细中空纤维两种,细中空纤维适用于水处理;粗纤维特别是向细管式靠近的中空纤维也适用于浓缩分离。其缺点是如有一根纤维断裂,也导致整个元件失效。

目前,从经济、实用、操作综合考虑,进行脱水浓缩选择宽流道卷式和粗的中空纤维结构是比较适宜的。

膜分离设备的设计构型、工艺流程设计以及配套部件等,都是不可忽视的重要因素,有一处不好,也难以应用。

3.2 膜组合工艺

用纳滤膜对染料液脱水除盐时最好与超滤和反渗透技术相结合,经预处理的料液,再进一步经超滤处理,进纳滤装置,将纳滤透过的含盐液体,用反渗透技术除盐后,水可以继续回用,这样既不浪费水也不必再用去离子水,用反渗透技术处理后的水代替即可。由于进反渗透装置的水是纳滤的透过液,所以进反渗透装置前也不用再进行预处理。在水资源紧缺的今天,这

是可取的一种工艺,但纳滤透过液含盐量太高时,要进行经济效益核算,综合评价对比后,再确定是否采用该工艺。

3.3 影响膜寿命的因素及其缓解措施

浓差极化和膜污染是影响膜寿命的主要因素,通过提高进液流速和加强料液预处理,可使其得到缓解。另外,在长期运行条件下,膜被压密和膜水解,也是影响膜寿命的因素,这要通过控制操作压力、进料液温度和pH值,使膜被压密和水解得到缓解。膜的使用寿命受许多因素的综合影响,要从膜体材料、膜内部结构、设备选型、前处理、工艺流程、膜清洗再生等诸方面着手研究。在应用过程中,根据料液的不同情况,采取一系列不同措施,使膜的寿命不断延长。

4 结论

用膜分离技术对染料进行脱水除盐,是行之有效的。其特点是高效节能,不仅显示了技术的可行性,也显示了技术的优越性。所以染料生产厂家,要想提高产品质量,采用膜分离技术是最经济的。

参 考 文 献

- [1] 高从增等.“纳滤纯化和浓缩染料试验”.水处理技术.1996:3
- [2] 刘玉荣,陈东升等.“用纳滤技术对染料溶液脱水除盐的研究”.化工装备技术.2000:6,Vol21

Studies on Enhancing the Dye Quality by Membrane Separation Technology

Liu Yurong Chen Dongsheng Hong Yongqi Chen Hua Chen Yiming

(The development center of water treatment technology, SOA, Hangzhou 310012)

Abstract The function and situation of nanofiltration ((NF) membrane on membrane separation technology are briefly described. The processing to enhance the quality of dyes by membrane separation technology and the importance of pretreatment during processing to prolong the life-span of the membrane have been studied. The advantages and disadvantages of different models of membrane separation equipments used in dye industry were discussed in details.

Key words membrane separation technology nanofiltration membrane desalination and concentration of dye solution

(收稿日期:2001年3月)

(上接第49页)

制造 β -型铜酞菁颜料的方法

公开号 CN 1174862

申请人 东洋油墨制造株式会社(日本东京)

发明人 富谷信之 林三树夫

本专利阐述了一种制造 β -型铜酞菁颜料的方法,它包括下列步骤:在110℃~200℃之间的温度下干研磨粗酞菁铜,并在有机溶剂或水与有机溶剂的液体混合物中处理所得酞菁铜 α - β 混合物,使 α 型晶体转变为 β -型晶体。由该方法制 β -型酞菁铜颜料成本低,所得颜料与通常的盐研磨法制得的颜料相比,其在颜色、强度、清晰度、流动性及色彩方面的质

量相等或更优越。例如,在干的微型研磨机中于160℃下将粗酞菁铜研磨1小时以获得含8% α -型晶体的研过的材料。把如此获得的确20重量份研过的材料加至100重量份水和60重量份异丁醇中。将它们共沸条件下缓和搅拌1小时,然后将异丁醇蒸馏除去。往余下物中加入8重量份盐酸(35重量百分比以进行酸提纯。然后将产品过滤和干燥。如此制得的颜料颗粒的纵横比为1.2, α -型晶体的分数小于1重量百分比。当这一颜料与含相同颜料分数的通常标准颜料相比较时,含此颜料的油墨与含通常颜料的油墨在颜色强度、光泽方面的质量相同,而本实施例的油墨呈浅绿色。

孙朝晖