

纳滤回收染料废水中染料的实验研究

钟丽端, 张显球, 管 翀

(南京师范大学 动力工程学院, 江苏 南京 210042)

[摘要] 以含盐染料废水为研究对象, 应用商业化的卷式膜组件, 研究了纳滤膜对染料和盐的截留特性. 实验结果表明, 纳滤膜对染料的截留率高达 99% 以上. 当染料分子量高于膜截留分子量时, 染料初始浓度和染料品种对染料截留率的影响甚小, 盐浓度对染料截留也无明显影响, 但对 NaCl 截留率影响显著. 随料液中 NaCl 浓度的增加, 盐截留率快速下降, 当盐浓度达到 3.5% 时, NaCl 的截留率低于 25%. 纳滤膜对染料的高截留率和对 NaCl 的低截留率, 使得应用纳滤技术从含盐染料废水中回收染料具有较好的经济性和可行性.

[关键词] 纳滤, 染料废水, 回收

[中图分类号] X 788 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009) 01-0049-04

Experimental Study on Recovery of Dyestuff From Dyeing Wastewater by Nanofiltration

Zhong Liduan, Zhang Xianqiu, Guan Chong

(School of Power Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210042, China)

Abstract This paper made salt dye wastewater as a study object, applied the commercial volume module, studied interception characteristics of the Nanofiltration for dyes and salt. The result of the experiment showed that the Nanofiltration had an interception rate of more than 99% to the dye. When the molecular weight of the dye was bigger than the molecular weight of the film, the initial concentrations of dye and the varieties of the dye had very little influence on the interception rate of the dye, the concentration of salt also had little influence on the interception rate of the dye but a marked influence on the interception rate of NaCl. As the concentration of NaCl grew in the liquor, the interception rate of salt decreased quickly. When the concentration of salt dropped to 3.5%, the interception rate of NaCl was below 25%. The high interception rate of Nanofiltration to dye and low interception rate to NaCl make it more economy and feasibility in recycling dye from salt dye wastewater.

Key words Nanofiltration membrane, dye wastewater, recovery

染料废水具有高浓度、高色度、高盐份、难降解的特点, 对环境的污染较严重, 是废水处理领域的难题^[1-3]. 特别是染料废水中的高盐度, 影响微生物的降解, 目前应用的生化法往往采取大水量稀释的办法, 既不能达到预期效果, 又失去了生化法低费用的优点.

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, 具有对分子量在 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的特性^[4-5]. 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)而言, 分子带有亲水性基团如 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{COONa}$ 等, 其分子量在纳滤膜的高截留范围之内, 可被纳滤膜高效去除^[6-10]. 此外, 采用纳滤, 浓缩液和透过液可以分开, 有利于后继处理. 本文以含盐染料废水为研究对象, 采用商业化的卷式膜组件, 考察纳滤膜对染料和盐的截留特性, 探讨应用纳滤技术从含盐染料废水中回收染料的可行性.

收稿日期: 2008-07-18

基金项目: 江苏省高等学校大学生实践创新训练计划(2007)资助项目.

通讯联系人: 张显球, 博士, 副教授, 研究方向: 水处理技术. E-mail: zhangxianqiu@njnu.edu.cn

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示. 纳滤膜系 Film tec(DowChem. Co)生产的 NF270-2540 卷式膜组件, 膜的切割分子量约为 540^[11].

1.2 纳滤实验与分析方法

采用水溶性染料直接黑 D-BR(分子量 782)、酸性大红 GR(分子量 556)、活性艳红(分子量 876)及氯化钠(分析纯)配制各种浓度的染料废水. 实验时浓缩液和透过液均返回原水箱, 浓缩液循环流量控制在 800 L/h 染料浓度采用分光光度法测定, 通过对染料溶液波长扫描, 测得直接黑 D-BR、酸性大红 GR、活性艳红最大吸收波长分别为 580 nm、510 nm、625 nm. 氯化钠浓度用电导法测定.

2 实验结果与讨论

2.1 NaCl 浓度对纳滤过程的影响

2.1.1 NaCl 浓度对纳滤膜截留染料的影响

当染料浓度为 0.1% 时, NaCl 浓度对染料直接黑截留效果的影响如图 2 所示.

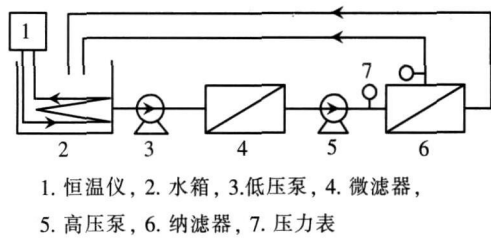


图 1 纳滤实验装置示意图

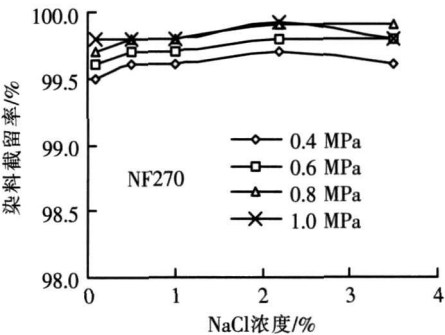


图 2 NaCl 浓度对染料截留率的影响(直接黑)

Fig.1 Experimental set-up of nanofiltration

Fig.2 Dye rejection as a function of initial NaCl concentration

从图 2 可以看出, 盐浓度对染料截留率无明显影响, 在试验盐浓度范围内, NF270 膜对染料的截留率一直非常高, 均在 99% 以上. 理论上讲, 直接黑的分子量为 782, 膜对其截留率应为 100%. 但由于试验染料为市售工业品, 含有一定的小分子副产物(分子量小于膜截留分子量), 这些小分子副产物透过膜后造成透过液产生吸光度, 使得计算的截留率小于 100%. 此外膜的孔径也通常围绕平均孔径呈一定分布, 存在较大的孔, 也造成少量染料分子透过膜. 因此, 实际上膜对溶质的截留率通常不能完全达到 100%.

2.1.2 NaCl 浓度对膜截留 NaCl 的影响

在操作压力 0.6 MPa 温度 25℃、染料浓度 0.1% 条件下, 初始 NaCl 浓度对 NaCl 截留率和产水流量的影响如图 3 和图 4 所示.

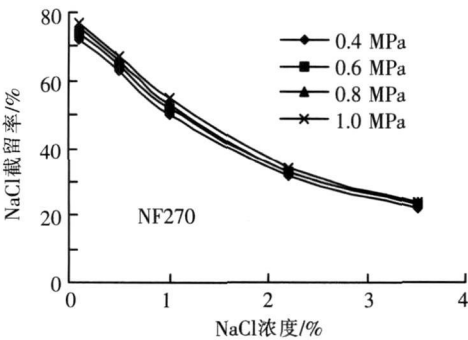


图 3 初始 NaCl 浓度对 NaCl 截留率的影响(直接黑)

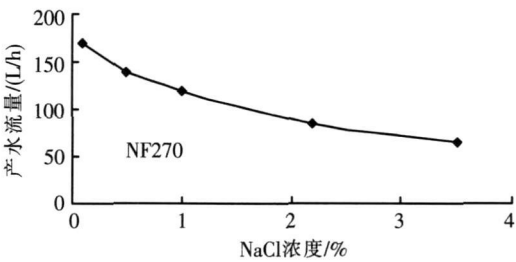


图 4 初始 NaCl 浓度对产水流量的影响(直接黑)

Fig.3 NaCl rejection as a function of initial NaCl concentration

Fig.4 Permeation flux and recovery as a function of initial NaCl concentration

图 3 表明, NaCl 截留率随料液中 NaCl 浓度的增加而下降. 当盐浓度达到 3.5% 时, NaCl 的截留率低于 25%, 这对于从含盐染料废水中回收染料是有利的. 由于盐分大量透过, 膜两侧的渗透压差小, 使得产水流量保持较高, 这一点可以从图 4 进一步得到证实. 从图 4 可以看出, 尽管膜的产水流量随盐浓度升高呈现较快速下降, 但盐浓度达到 2% 以上时, 产水流量下降减缓, 在盐浓度为 3.5% 时, 并且在较低的操作压力 (0.6 MPa), 产水流量仍然达到 60 L/h. 因此, 采用 NF270 膜处理含盐染料废水是合适的.

2.2 染料浓度和品种对纳滤的影响

2.2.1 染料浓度对纳滤截留效果的影响

在 NaCl 浓度为 1% 时, 染料浓度对染料截留率的影响如图 5 所示. 可以看出, 初始染料浓度对染料截留率的影响不明显, 一直保持着 99% 以上的截留率, 且随初始染料浓度升高截留率略有升高的趋势, 这反映出凝胶层的形成.

2.2.2 染料品种对纳滤截留效果的影响

NF270 膜对其它几种水溶性染料的截留效果如图 6 所示.

从图 6 可以看出, NF270 膜对直接黑、活性艳红的截留率达到 99.5% 以上, 对酸性大红的截留率也在 99% 以上, 进料浓度提高对截留率并无明显影响. 研究其原因, 得知纳滤膜对这几种染料和水的分离主要以筛分作用为主. 从其高达 99% 以上的截留率来看, NF270 膜应用于分子量在 560 以上的染料废水的处理, 回收染料以实现染料废水的资源化, 在技术上是可行的.

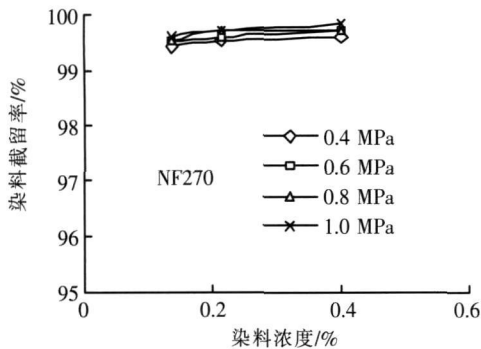


图 5 初始染料浓度对染料截留率的影响 (直接黑)

Fig.5 Dye rejection as a function of initial dye concentration

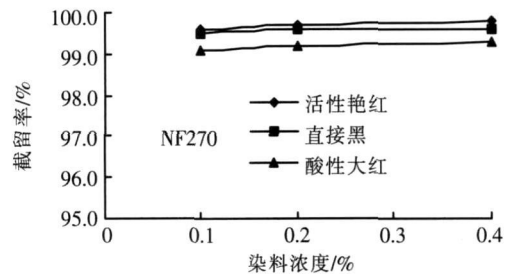


图 6 NF270 膜对活性艳红、直接黑和酸性大红的截留效果

Fig.6 Dye rejection of reactive red, direct black and acid red by nanofiltration with NF270

3 结 论

纳滤膜对染料的截留率高达 99% 以上. 当染料分子量高于膜截留分子量时, 染料初始浓度和染料品种对染料截留率的影响甚小. 盐浓度对染料截留也无明显影响, 但对 NaCl 截留率影响显著. 随料液中 NaCl 浓度的增加, 盐截留率快速下降, 当盐浓度达到 3.5% 时, NaCl 的截留率低于 25%, 有利于保持较高的产水流量, 使得应用纳滤技术从含盐染料废水中回收染料具有较好的经济性和可行性.

[参考文献] (References)

- [1] 李家珍主编. 染料、染色工业废水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
Li Jiazhen. Dye Wastewater Treatment [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2000. (in Chinese)
- [2] 张显球. 絮凝-氧化-微电解-吸附处理活性染料废水 [J]. 环境工程, 2003, 21(1): 29-30.
Zhang Xianqiu. The treatment of reactive dye wastewater by flocculation-oxidation-micro electrolysis-adsorption [J]. Environmental Engineering, 2003, 21(1): 29-30. (in Chinese)
- [3] Lu Xuji, Liu Lin, Yang Bq, et al. Reuse of printing and dyeing wastewater in process assessed by pilot scale test using combined biological process and sub-filter technology [J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 17: 111-114.
- [4] Dipankar Nanda, Kuor Lun Tung, et al. Effect of solution chemistry on water softening using charged nanofiltration membranes [J]. Desalination, 2008, 234: 344-353.
- [5] 付升, 于养信, 高光华, 等. 纳滤膜对电解质溶液分离特性的理论研究 (I): 单一电解质溶液 [J]. 化学学报, 2006, 64(22): 2241-2246.

- Fu Sheng Yu Yangxin Gao Guanghua et al Theoretical investigation on the separation characteristics of electrolyte solutions with the nanofiltration membranes (I): single electrolyte solutions[J]. Acta Chimica Sinica, 2006, 64(22): 2241-2246 (in Chinese)
- [6] 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
Yao Hongjuan, Ding Ning, Wang Xiaolin. Application progress of membrane separation technology in dye industry[J]. Modern Chemical Industry, 2003, 23(12): 15-20 (in Chinese)
- [7] 张显球, 张林生, 吕锡武. 面向染料清洁生产和染料废水处理的纳滤技术 [J]. 水资源保护, 2007, 23(5): 63-66
Zhang Xianqiu, Zhang Linsheng, Lü Xiwu. Application of nanofiltration technique in cleaner production of dye and dyeing wastewater treatment [J]. Water Resources Protection, 2007, 23(5): 63-66 (in Chinese)
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Van der Bruggen B, Daems B, Wils 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
- [11] 张显球, 张林生, 吕锡武. 一种求得纳滤膜截留分子量的方法 [J]. 东南大学学报: 自然科学版, 2007, 37(5): 883-886
Zhang Xianqiu, Zhang Linsheng, Lü Xiwu. A method for obtaining the molecular weight cutoff of nanofiltration membrane [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2007, 37(5): 883-886 (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]