

研究报告

用聚砒超滤膜从染色废水中回收染料*

裴振琦 韩式荆

(北京光华染织厂) (中国科学院环境化学研究所)

前 言

印染厂悬浮体轧染还原蒸箱在生产中排出较多还原染料,既造成污染,又浪费染料。国内已有个别工厂采用醋酸纤维素膜超滤回收这种染料,但是由于醋酸纤维素膜不耐酸碱和高温,因此在超滤前需加酸中和与降温,不仅工艺繁琐,而且中和时产生 SO_2 ,造成二次污染。我们采用聚砒超滤膜,既不需要加酸中和,也不需降温。经一年多的运转试验证明,染料截留率在 95% 以上,排水中 COD 去除率达 60—90%,回收染料可再用,经济效益显著。

试 验

1. 超滤器

采用青岛铁路局五七加工厂制造的外压列管式超滤器(如图 1 所示)。超滤器分四个单元呈“田”字型排列,每个单元有 16 根膜元件,膜面积总计 3.6 平方米。每台超滤器配以 3B—33 型泵为动力泵。

2. 制膜

铸膜液由 14% 聚砒、72% 二甲基甲酰胺和 14% 乙二醇甲醚组成。将配制好的铸膜液倒入铸膜器内。聚氯乙烯微孔管在重力牵引下通过铸膜器,在管壁上铸上均匀薄膜,蒸发 3 秒左右,然后浸入水浴(室温)中,浸一定时间后即可使用。

3. 透水速度和脱色率的测定

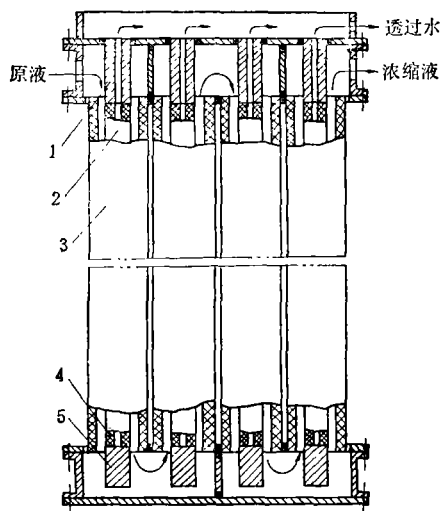


图 1 超滤器工作示意图

1. 导水管 2. 超滤膜 3. 塑料管 4. 支撑管 5. 密封件

透水速度 f : 在一定压力下,测定一定时间透过膜的水量,按式(1)计算

$$f = \frac{V}{S \cdot t} \quad (\text{升/米}^2 \cdot \text{小时}) \quad (1)$$

其中 V 为透水量(升); S 为膜的有效过滤面积(平方米); t 为超滤时间(小时)。

脱色率 R : 是指染色废水被超滤膜阻留的染料的百分率,其值按式(2)计算

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中 C_0 为超滤前废液中的染料浓度; C 为超

* 参加本项工作的还有陆宇清、王鹤年、刘廷惠、吴开芬、李书申、刘福谅。

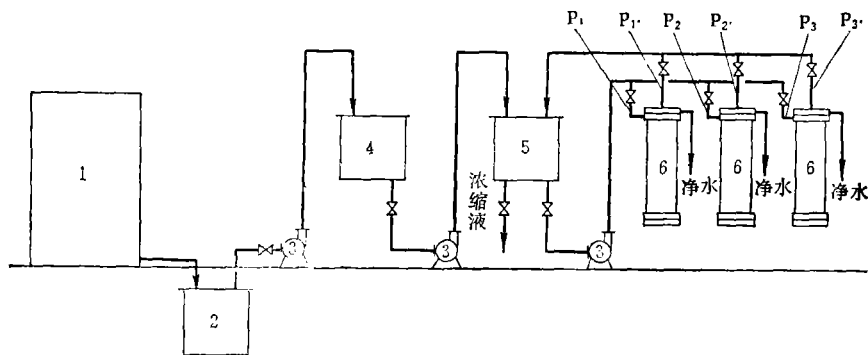


图 2 超滤回收染料工艺流程图

1. 还原蒸箱 2. 蓄液池 3. 离心泵 4. 氧化槽 5. 循环槽 6. 超滤器 P 测压点

滤透过液中的染料浓度。染料浓度是用分光光度计测定的。

4. 工艺流程及工艺条件

光华厂 1[#] 轧染机还原蒸箱底端溢流口排放液含染料约 1—3 克/升，烧碱 3—6 克/升，温度 90℃ 以上。每天溢流口排放液约 4 吨，大约有 6 公斤还原染料排入地沟。

首先将溢流液汇入蓄液池，然后由泵输送到氧化槽，鼓空气进行氧化。氧化时间一般 30 分钟左右。氧化后，废水中染料由溶于水的分子状态被氧化凝聚成 1—2 微米的颗粒，然后送入循环槽进行超滤。

超滤器进口压力为 2.2—2.4 公斤/厘米²，出口压力为 2 公斤/厘米²，流速为 1.17 米/秒，液温 40—55℃。经超滤浓缩至 15—20 克/升的染液可回收再用，分离出的透过水直接排放。其工艺流程图如图 2 所示。

结 果 与 讨 论

1. 超滤时染料废液的温度、压力和浓度对透水速度和脱色率的影响如图 3—5 所示。

从图 3—5 可以看出，在实验条件范围内，提高超滤液温度和工作压力，透水速度明显提高。废水中染料浓度增高，透水速度则下降。

温度、压力、染料浓度的提高对脱色率的影响不大。在实际运行中，脱色率除开始时

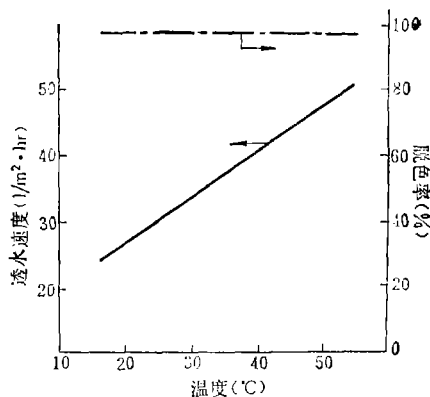


图 3 温度的影响

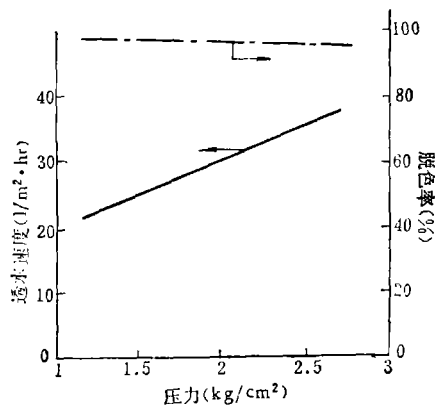


图 4 压力的影响

稍低外(94—95%)，一般均在 97% 左右。

2. 透水速度和脱色率的经时变化

自 1981 年 3 月至 1982 年 3 月，用三台

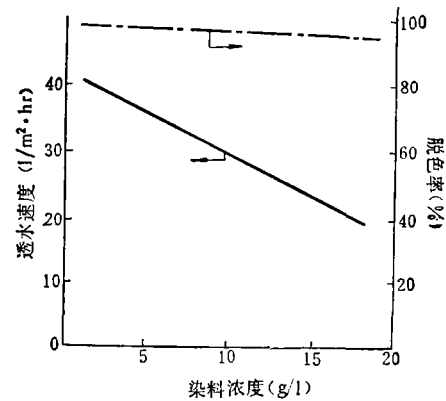


图 5 染料浓度的影响

超滤器并联,运行 2000 多小时,超滤染料废液 617 吨,回收还原染料 1036 公斤;透水速度一般在 20—30 升/米²·小时,脱色率一般为 95—98%。透水速度的经时变化如图 6 所示;几种染料废水超滤后的脱色率列于表 1。

3. 超滤前后 COD、总固体的变化

经过超滤排出的透过水色度比原废水色度大大降低,结果见表 2。由表 2 可以看出,超滤后 COD 去除 60—90%,仍超过国家标

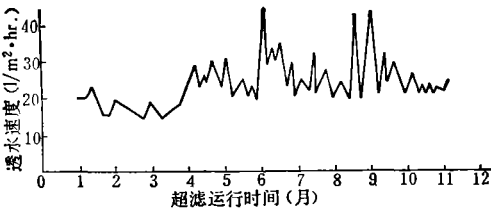


图 6 透水速度经时变化示意图(草绿染色废水)

准,尚须作深度处理。

根据试验,一克染料平均可使 0.5 吨水色度提高 100 倍,如果将回收的 1036 公斤染料投入水中,将使 51 万吨清水色度提高 100 倍,因此,从回收染料、减轻污染的角度看是成功的。

4. 膜清洗

采用超滤技术处理染色废水,膜表面很容易粘垢,而且由于膜面附近染料浓度增大,将导致“浓差极化”现象。随超滤运行时间的加长,透水速度明显降低。因此如何减少膜面粘垢、减轻“浓差极化”是提高透水率的关键。本试验采取下述三种措施:

表 1 几种染料废水超滤后的脱色率

项目 日期	色 别	工作压力 (kg/cm ²)		透水速度 (l/m ² ·hr)	进液光密度	透过液光 密 度	脱 色 率 (%)
		进口压力	出口压力				
9 月 27 日	海 兰	2.3	2.1	48	0.81	0.037	95.4
				46.3	0.86	0.04	95.3
9 月 28 日	海 兰	2.4	2.2	43	0.90	0.025	97.2
				35	1.18	0.03	97.5
				30	1.16	0.032	97.2
9 月 29 日	草 绿	2.4	2.2	50	0.65	0.025	96.2
				43.1	0.94	0.021	97.8
				35	1.40	0.028	98.0
				20	2.54	0.044	98.3
10 月 10 日	米 灰	2.2	2.1	65.0	0.57	0.020	96.5
		2.2	2.0	53	0.90	0.010	98.9
10 月 11 日	棕 灰	2.3	2.1	50	0.98	0.017	98.3
		2.3	2.2	32.4	1.30	0.020	96.5
10 月 12 日	棕 灰	2.3	2.2	48.6	0.625	0.020	96.8
		2.4	2.2	35.6	1.3	0.022	98.3

表 2 超滤前、后 COD、总固体的变化

项目 色别	超滤浓缩液 (mg/l)		超滤排放水 (mg/l)		去 除 率 (%)	
	COD	总 固 体	COD	总 固 体	COD	总 固 体
草 绿	55000	64611	7600	37050	86.2	41.7
铁 灰	73200	79130	6800	33178	90.7	58.1
绿 灰	16400	39566	5800	30826	64.6	22.1

(1) 鼓入空气氧化染色废水

废水中的还原染料，基本上处于还原溶解状态，呈醇式钠盐形态存在。溶解状态的染料分子，由于其分子量较低，能透过超滤膜。氧化后，染料由溶解的分子状态聚集成不溶的 1—2 微米的颗粒，可以被阻留在膜面上。而且由于粒度远大于膜的孔径，不易堵塞膜孔。这样在超滤过程中既能保持高的透水速度，又能保持高的脱色率。

(2) 间歇关闭进液阀

在超滤运行试验中，动力不停，每隔 4—5 分钟，关闭进液阀 20—30 秒，再打开阀门，这时透水速度明显提高。这是因为进液阀关闭后，工作压力急骤下降，膜表面由受压 (2.2—2.4 公斤/厘米²) 变为不受压，而膜内侧则由于空气压力和渗透压，产生一种向膜面的冲击力，使膜表面的粘垢松动或冲下。当重新开启进液阀时，废水流速突然升高，冲力加大，可将膜表面的粘垢冲掉大部分，因而透水速度亦显著提高。

图 7 为安装与不安装时间继电器透水速度的比较。由图可见，安装时间继电器比不安装时间继电器的透水速度约提高 30%。

(3) 稀酸清洗

采取上述措施，虽然减缓了透水速度的衰减，但长时间运转后，仍有污垢粘附在膜表面上，使透水速度受到影响，因此必须采取其它的清洗方法，以延长超滤器的使用寿命。

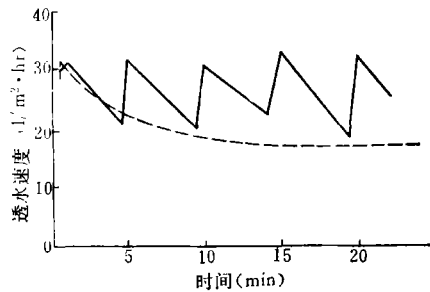


图 7 间歇关闭进液阀对透水速度的影响
..... 连续运行；—— 间歇运行

经试验，用 2 克/升的稀酸清洗效果较好。每八小时用清水冲洗一次、每月用稀酸清洗一、二次，透水速度基本上能恢复到原水平。

结 语

1. 用聚砜超滤膜从轧染机还原蒸箱溢流液中回收还原染料，经一年的运行试验，认为工艺简单(不需降温、不需加酸中和)，而且聚砜膜具有较好的强度，在压力变化的冲击下，膜没有破损。

2. 在超滤过程中，采用间歇关闭进液阀的方法，可减轻膜面污染，透水速度可提高 30%，是一种简单易行的清洗方法。

3. 用聚砜超滤膜处理还原染料废水，染料回收率在 95% 以上；回收染料可再用，在机台染色时兑入 5—7%。对于布的色泽及牢度均无明显影响，经济效益显著。