

研究论文

基于膜分离技术的染料生产新工艺

周花¹ 夏海平¹ 蓝伟光²

(1 厦门大学膜技术应用与推广中心材料科学系, 厦门 361005)

(2 厦门三达膜技术有限公司, 厦门 316006)

摘要 用膜分离技术处理染料,不仅可以提高染料的收率与纯度,而且可以减少环境污染,实现使染料企业符合清洁生产工艺的要求。

关键词 染料 膜分离工艺 纯化/浓缩

1 国内外发展现状

在染料工业中,用膜分离方法去除粗染料浆液中的无机盐和副染料产品的研究与应用在国外已有报道^[1-4]。我国近年也有少量报道,^[2]用纳滤对粗染料溶液脱盐净化和浓缩、制备高纯染料的实验结果。研究了几种膜的实验室评价和工业规模中试放大试验,并对恒容纳滤脱盐和浓缩两个过程进行了数据分析,试验表明纳滤净化和浓缩染料是很经济和先进的,是优于其它工艺的高效节能新过程。不同的染料需要用不同的纳滤膜,工艺条件也应适当地调整,使之趋于优化。预处理和膜的清洗再生对保证纳滤过程的顺利进行也是十分重要的,郭明远等^[3]用自制醋酸纤维素纳滤膜,研究了纳滤膜对活性染料 X-3B 水溶液的分性能。结果表明:CA 纳滤膜可用于活性染料印染废水处理 and 染料回收。

80 年代初期,国际一些著名的染料化工集团就已经采用大规模的膜分离系统。近年来,膜分离技术已拓展到世界上几乎所有生产染料的国家。国内的数家染料生产企业也开始采用膜分离技术来生产活性染料和酸性染料,并获得很好的效果。

2 传统工艺的生产方法

染料按其来源,可分为天然染料和合成染料;按其最终形态,又可分为液体染料和固体(粉末、粒状)染料。目前工业上应用得最多的是合成染料。对于合成染料,由于有机反应的复杂性,合成浆液中除了成品染料外,还有多种染料的异构体、同系物及未完全反应的原辅材料。如何在粗染料浆液浓缩的同时将无机盐和副染料分离除去,一直是染料工业关注的焦点。因为无机盐的存在不仅影响染料的稳定性,而且使染料的着色强度和色牢度降低;而副染料的存在则将影响染料的最终颜色。由于大多数有机副染料本身带有颜色,它们将使成品染料的颜色发生不可预测的偏离^[1]。

传统的染料提纯法是用盐析法将成品染料沉淀出来,然后进行板框过滤,再溶解结晶。但这样的方法不仅耗费大量的盐^[2](如对于 2500Kg 的 FD and C Red 40,需加入 13200Kg 的盐,可回收 2200Kg 的产品),染料的流失率高达 12~20%,且成品染料中仍含有相当数量的无机盐;此外,排出的染料废水中含有大量的无机盐和副染料,严重污染环境。

3 膜分离工艺的生产方法

采用膜分离技术,不仅可以提高染料品质,增加产品收率,而且可以减少染料废水的排放量和无机盐的含量,减少环境污染,扩大生产能力,同时利用合适的膜系统,浓缩回收原辅材料,使染料生产符合清洁生产工艺的要求与规范。

根据不同的染料聚合浆液,采用不同的膜分离系统。一般可选用超滤膜、纳滤膜和反渗透膜,但最理想的是纳滤膜^[4]。因为大多数染料的分子量在几百至几千,纳滤膜可以允许一些无机盐或小分子染料通过,而对较大的染料分子进行截流。粗染料浆液经过膜系统后,脱盐率可达 98% 以上,染料损失率小于 0.1%。

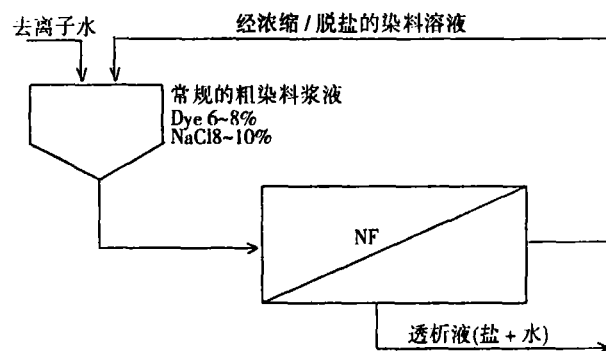


图1 单级膜分离的染料脱盐/浓缩工艺流程图

图1简单介绍了纳滤膜分离系统在染料脱盐/浓缩工艺中的应用过程:在染料浆液中不断加入去离子水,用泵将浆液送入纳滤膜系统,浆液中的无机盐和小分子副染料、原辅材料则随透析液除去;而大分子的染料继续回流,循环进行脱盐/浓缩过

程。通过测定不同时间透析液的电导率和染料的浓度,确定浓缩与纯化的进程。就一般的粗染料合成浆液而言,染料浓度可以由原来的8~10%提高到33~38%,而无机盐浓度则由原来的6~8%下降到0.2~0.5%。

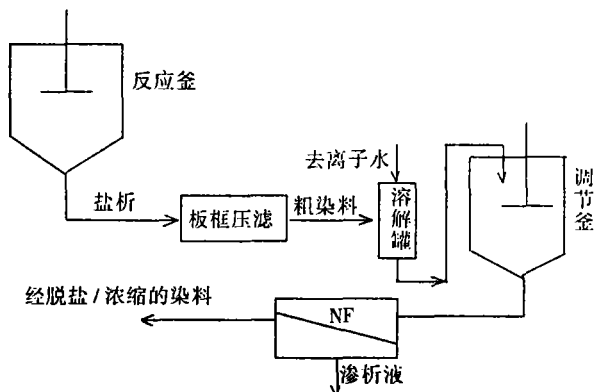


图2 与板框过滤相结合的单级纳滤脱盐/浓缩工艺流程
这种膜分离系统具有易操作、占地面积小等优点,但不能连续操作,不适于自动化生产,且大分子的副染料不易除去,各批染料的性能重复性稍差,适合小企业或小批量多品种的企业选用。

如将膜分离系统与传统的板框压滤相结合(图2

所示),虽然仍属单级膜分离系统,但效果要好得多。工艺过程见图3。由反应釜出来的粗染料浆液,用盐析法沉淀出染料分子后,用板框压滤机过滤,除去一些无机盐和副染料分子。然后将滤饼重新溶解,在调节釜中经过标准化处理一段时间,再经纳滤分离,使无机盐和小分子染料由透析液排出,成品染料进行脱盐/浓缩。经过这样处理后的染料溶液,可直接送去喷雾干燥制作粉末染料,也可在其中加入一些缓冲溶液及其它辅助添加剂制成能够在相当温度范围内稳定保存数月之久的液体染料。

图2和图1的工艺都属于单级膜分离系统,不能连续操作,成品染料的品质也不容易控制。

对于自动化生产的大型染料企业,可以选用多级膜分离系统(图3所示)。例如对于C.I.分散橙40的粗合成浆液,经盐析、压滤和再溶解后,染料的含量为12.6%(w/w),无机盐的含量为6.0%(w/w)。在该系统中,染料原液由泵送入第一级膜分离系统,同时由计量泵送入一定量的去离子水,经一级过滤,使原染料浓度保持不变仍为12.6%,而无机盐的含量由原来的6.0%下降为3.0%;二级膜过滤时,继续加入去离子水,

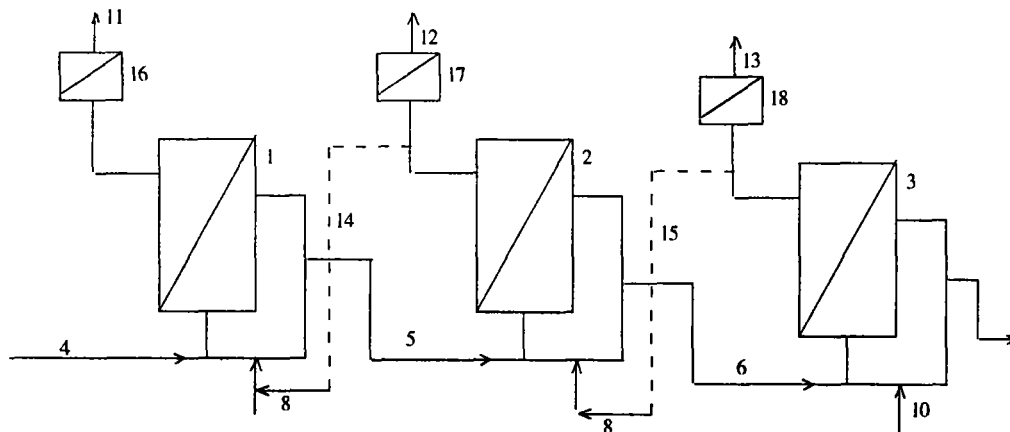


图3 多级膜分离染料工艺流程图

注:1、2、3 膜分离系统;4、5、6 各膜系统的染料喂入液;7 经脱盐浓缩后的染料溶液;8、9、10 去离子水;11、12、13 透析液;14、15 第二级开始后的透析液回流系统;16、17、18 阀门

过膜后的染料浓度上升为15.75%,无机盐浓度下降为1.7%。三级膜过滤也加入去离子水,染料浓缩/脱盐,浓度继续上升为18.0%,无机盐含量则下降为0.8%,通过测定透过液的电导率确定所需的膜分离级数,满足生产工艺的要求。

在这一系统中,每一级分离过程中均需要加入去离子水,耗费大量的水资源。若采用如虚线所示的操作方式,即将二级分离系统的透析水回流,控制其流量正好满足一级需加入的去离子水。以此类推,这样只需在最后一级分离系统中加入适量的去离子水,

就可以满足生产需要,大大节约水资源,同时减少含盐废水的处理体积。

多级膜分离系统由于是按照串联方式将各膜组件连接起来的,在各级分离体系中,根据生产的实际情况,可以很方便地选用不同的膜组件。如在最后一级中采用单纯的反渗透膜,可以大大提高染料的浓度,同时可以保证染料的含盐率保持稳定;可以控制各级膜分离系统的脱盐/浓缩程度相同或不同;多级膜分离系统还可以方便地通过控制透过液的电导率、流量或浓缩液的浓度来调节各级间的物料分

配,使成品染料的品质保持稳定。如果将各控制组件与终端计算机相连,则容易实现整个过程的自动化控制,满足大企业的大批量生产。

4 结束语

用膜分离技术精制染料技术是可行的。它不仅可以提高染料品质,增加产品收率,而且可以减少染料废水的排放量和无机盐的含量,减少环境污染,使染料生产符合清洁生产工艺的要求与规范。

参 考 文 献

- [1] U.S.Pat, 4865744, Christiane Hartling, Schopfheim-Fahrman, Fed. Rep. of Germany; Alberto Rabassa, Oberwil, Switzerland, Sep. 12, 1989
- [2] U.S.Pat, 4560746, Robert W.J. Rehbahn, Berkley Mass.; Wayne L. Cook, Cincinnati, Ohio, Dec. 24, 1985
- [3] U.S.Pat, 4523924, Roger Lacroix, Villape - Neuf France, Jun. 18, 1985
- [4] K. Majewska - Nowak, T. Winnicki and J. Wisniewski, Desalination, 1989: 71, 127-135
- [5] C Crossley, J. of the Society of Dyers and Colourists, 1998: 114: 7-8, 194-196
- [6] JN Wu, MA Eiteman, SE Law J. of Environmental Engineering - ASCE, 1998: 124: 3, 272-277
- [7] J. of Applied Polymer Science, 1997: 65: 4; 777 - 787
- [8] V Correia, S.J. Judd, Proceeding of the Institution of Mechanical Engineers Part E - Dynamically Formed Membranes, 211: E1, 1997: 1-10
- [9] XF Zeng, E Ruckenstein, J. of Membrane Science, 117: 1-2, 1996: 271-278
- [10] K Majewska-Nowak, M Kabschkorbutowicz et. al. Desalination, 105: 1-2, 1996: 91-103
- [11] H Sasaki, H Morikawa et. al. Textile Research Journal, 1992: 62: 9, 509 - 516
- [12] 高从阶, 张建飞, 鲁学仁, 俞三传. 水处理技术, 1996: 3, 22, 147-150
- [13] 郭明远, 杨牛珍. 水处理技术, 1996: 2, 22, 97-98
- [14] 罗家椿. 上海染料, 1999: 27, 2, 38-39

The Application of Membrane Technology in Dyestuff Industry

Zhou Hua¹ Xia Haiping¹ Lan Weiguang²

(1 Xiamen University R & D Center of Applied Membrane Technology, Xiamen 361005)

(2 Xiamen Suntar Membrane Technology Co. Ltd, Xiamen 361006)

Abstract Membrane Separation technology not only improve the yield and the purity of the dyes, but also decrease the pollution. Thus it would have made the dyestuff industry to achieve a clean production.

Keyword Dyestuff Membrane Separation Technology ourification/Concentration

(收稿日期: 2000年1月)

(上接第5页)

- [90] Dystar, JP 1998: 10-183005; Zeneca, WO 1997: 972724; WO 1997: 9729115; Ciba SC, EP 1998: 889098
- [91] Dystar, JP 1999: 11-130977
- [92] HOE US 1996: 5539109; HOE DE 1996: 19504800; Dystar, EP 1997: 774493
- [93] NSK, DE 1999: 19859904
- [94] BASF, DE 1998: 19640189
- [95] HOE, EP 1996: 717084
- [96] Dystar, EP 1997: 774493
- [97] 韩国化工研究院, WO 1999: 9948985
- [98] BASF, WO 1997: 9743345
- [99] BASF, WO 1997: 9730025
- [100] BASF, EP 1997: 798347
- [101] HOE, WO 1997: 9719047
- [102] BAY, USP 1997: 5663442
- [103] NSK, EP 1996: 719840; DE 1997: 19646900; JP 1997: 09-279051
- [104] NSK, EP 1996: 728817; DE 1997: 19648757
- [105] BAY, DE 1996: 4445543
- [106] Aeneca, WO 1997: 9727250
- [107] 马和棋. 上海染料, 1999: 27, 2, 13 ~ 15

The development of reactive dyes

Yang wei Yang xin wei

Abstract The development of domestic and abroad reactive dyes was reviewed.

(收稿日期: 2001年12月)

(全文完)