

文章编号: 1007-8924(2001)05-0042-03

## 纳滤在制备高浓度活性红 3BS 中的应用

周 花<sup>1</sup> 蒋林煜<sup>2</sup> 蓝伟光<sup>1,2</sup> 夏海平<sup>1\*</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院材料科学系膜技术应用与推广中心, 厦门 361005;

2. 厦大三达膜科技有限公司, 厦门 361006)

**摘 要:** 对活性红 3BS 染料进行了纳滤中试实验. 结果表明, 利用合适的纳滤膜对该染料进行脱盐浓缩是可行的. 该方法不仅可以大幅度降低染料合成浆液中的无机盐含量, 并可对染料浆液浓缩达 3 倍左右, 使染料的着色强度和含固量明显提高; 染料的损失率极低, 同时对副染料也可以部分脱除.

**关键词:** 活性红 3BS; 纳滤膜; 脱盐; 浓缩

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标识码:** A

活性染料以能与被染纤维反应呈共价固着为特征, 具有色泽鲜艳, 合成简单, 应用方便, 使用面广及性能优良等特点, 在诸多类染料的竞争中, 处于优先发展的领先地位<sup>[1]</sup>. 大多数活性染料是通过合成获得的. 在合成染料中, 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提纯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热点. 因为无机盐的存在不仅影响染料的稳定性, 并且使染料的着色强度和色牢度降低; 而副染料的存在则影响染料的最终颜色<sup>[2]</sup>.

膜分离技术近期在染料脱盐、纯化、浓缩等方面的应用发展很快<sup>[3~6]</sup>, 对改善商品染料品质作用显著, 并能降低能耗. 可用于提高各类染料, 如酸性染料、活性染料、直接染料等的纯度, 制备性能更优良的液体染料和固体染料<sup>[7]</sup>. 本文应用该技术对浙江某染料厂生产的活性红 3BS (ME 型, 分子量约 1 000) 进行纳滤脱盐—浓缩中试实验, 为实际生产确定合适的工艺条件.

## 1 实验方法及工艺流程图

根据活性红 3BS 的分子量范围, 选取两种纳滤膜 SNF-150 (截留分子量 350) 及 SNF-300 (截留

分子量 200) 进行脱盐—浓缩实验. 对一定量的染料原液, 浓缩至一定体积后分批加水进行透析, 并随时测定透过液的电导率. 当电导率没有明显下降时, 结束加水进行浓缩, 直至通量低于 30 L/(m<sup>2</sup>·h) 后停机, 流程图如图 1 所示. 随后进行膜清洗, 以防膜污染损坏.

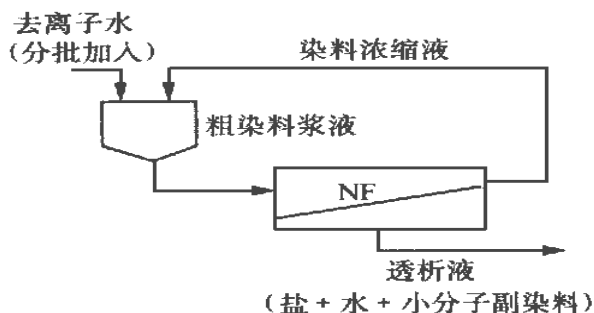


图 1 膜分离法的染料脱盐—浓缩工艺流程图

$$\text{浓缩液体积} = \text{投料体积} + \text{加水体积} - \text{透析液体积 (L)} \quad (1)$$

$$\text{浓缩倍数} = \frac{\text{投料体积}}{\text{浓缩液体积}} \quad (2)$$

$$\text{截留收率} = \frac{\text{浓缩液含固量} \cdot \text{浓缩液体积}}{\text{料液含固量} \cdot \text{料液体积}} \times 100\% \quad (3)$$

其中, 含固量的测定采用重量法, 称取一定质量的料

收稿日期: 2000-04-17; 修改稿收到日期: 2001-01-08

基金项目: 福建省自然科学基金和教育部回国人员启动基金资助项目

作者简介: 周 花(1973~), 女, 工学硕士, 助教, 研究方向为膜分离工程. \* 通讯联系人.

液,经干燥称重后再称重即可算出该料液中的固体含量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同纳滤膜的选取

纳滤膜的选取应以在维持一定的截留收率的前提下,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,要求添加的水量尽可能少.本着这些原则,分别选用SNF-150膜和SNF-300膜对同一批活性红3BS进行脱盐浓缩实验,选择合适的膜,为确定最佳工艺条件奠定基础.实验数据如表1和表2所示.

表1 SNF-150膜对活性红3BS进行纳滤时的性能\*

膜运行时间/ min	SNF-150纳滤膜(投料26.9L)			
	膜通量/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	透析液体积/ L	加水体积/ L	电导率/ (μS·cm <sup>-1</sup> )
0	209.3	—	3	—
10	52.3	21.15	8	53 000
20	69.8	31.95	18.1	33 600
30	59.8	42.6	24.25	10 400
40	64.4	52.5	36.2	3 000
45	—	54.8	—	3 000

\* 本文数据均忽略操作液体密度的变化而以体积近似代替;操作条件: 温度33℃,进口压力40 MPa,出口压力38 MPa;加水方式: 间歇式加水,表中加水体积为累计加水体积.

表2 SNF-300膜对活性红3BS进行纳滤时的性能\*

膜运行时间/ min	SNF-300纳滤膜(投料31L)			
	膜通量/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	透析液体积/ L	加水体积/ L	电导率/ (μS·cm <sup>-1</sup> )
0	113.1	—	3	—
10	89.1	11	—	—
20	67.5	20.9	8	44 400
30	58.1	30.85	13	38 200
40	50.4	—	18	—
50	41.9	41.2	28	20 000
60	48.7	50.7	33	12 000
70	47.6	—	38	—
80	51.0	60.3	43	9 000
90	46.5	—	48	—
100	50.4	71.15	53	6 000
110	39.1	80.75	68	10 000
122	—	87.2	—	8 000

\* 注同表1.

截留分子量大于SNF-300膜的截留分子量,其透水速率也大于SNF-300膜.

但是在处理料液时,SNF-150膜的通量很快下降,可能和它的孔径较大,易于压密及细小的固体颗粒堵塞有关.而SNF-300膜,则不易堵塞,但因其截留分子量较小,透过速率较慢;此外,它的循环流量也较小,导致随着运行时间的延长,通量呈逐渐下降趋势,而后又逐渐趋于稳定.尽管如此,膜的通量应以运行一段时间后的平衡通量来衡量.

从表1和表2比较可见,SNF-150膜的平衡通量要大于SNF-300膜的平衡通量.

从表1、表2中还可看出,由于SNF-150膜的透析速率大于SNF-300膜的透析速率,在相同的时间里,其加水体积也应大于SNF-300膜.通过测定透析液的电导率(DOSJ-308型,上海雷磁仪器厂生产),可以发现SNF-150膜的下降很快,在40 min时就达到转折点而趋于平衡,这意味着可以停止加水脱盐而进行浓缩.此时加水体积为36.2 L,为投料体积的1.2倍.经45 min的脱盐浓缩处理,由计算式(1)、(2)可求出浓缩倍数高达3.2倍.

SNF-300膜则需约80 min,其电导率才趋于平稳.此时加水体积43 L,是合成浆液的1.4倍.为达到较好的效果,可以继续加水.当加水倍数为料液的1.5倍时,停止加水脱盐而直接进行浓缩实验,可望得到含盐量较低的染料浓缩液.

对活性红3BS的合成浆液及经纳滤浓缩后的料液进行各项指标的测试,结果见表3.

从表3可以看出,SNF-150膜在较短的时间内,加水体积较小,浓缩倍数却高达3.2倍,使染料的强度有较大的提高.但是其含固量却小于SNF-300膜,可能是由于SNF-150膜孔径较大,更有利于无机盐和其他副染料及未完全反应的原辅材料透过.这可以通过观察透过液的颜色来判断.SNF-150膜的透过液颜色较SNF-300膜的深,但用UV(紫外分光光度计,上海第三分析仪器厂生产)检测不出透析液中成品染料分子的存在.按截留收率的计算式(3)可以得到SNF-150和SNF-300纳滤膜的截留收率分别为60.9%和98.6%.从透析液的UV检测来看,两种膜对成品染料的截留均达100%,也说明了SNF-150膜比SNF-300膜更有利于其他杂质的透过.所以不能简单地以截留收率的大小来取舍膜,而应看该种膜对欲截留物质及其他杂质的分离能力.

从表1和表2比较可见,由于SNF-150膜的

表3 不同纳滤膜对活性红3BS的中试结果

纳滤膜	投料量 /L	运行时间 /min	加水 倍数	浓缩 倍数	原强度 /%	纳滤强度 /%	原含固 量/%	纳滤含固 量/%	原样色 差(Dab)	纳滤色 差(Dab)	透析液 UV	截留收 率/%
SNF-150	26.9	45	1.3	3.2	100.0	149.7	11.7	23.10	0.77	0.86	测不出	91.2
SNF-300	31.0	122	2.2	2.6	100.0	144.8	11.7	30.32	0.77	0.47	未测	142.8

表3中的纳滤强度、纳滤色差、纳滤含固量分别指用纳滤技术脱盐浓缩处理后的染料成品的着色强度、色差和固体含量。着色强度是衡量染料性能好坏的主要指标之一。它是在一定的染料浓度下,以此染料按一定的用量(以织物质量%)计算,在所定条件下对织物进行染色所获得的色泽经光学仪器定为100分,称为该染料的标准强度。其他染料的着色强度是与该标准强度比较而得出的。色差是指两种颜色在色调、纯度和亮度三方面差别的综合,是两个色

度点在色空间的几何距离。染料的色差是指染料染色后的颜色和标准颜色的差别。

## 2.2 不同操作条件对纳滤膜性能的影响

从上面的分析可以看出,无论是从经济上、效果上,还是从操作周期上,SNF-150膜均优于SNF-300膜。为此,可选取SNF-150膜作为以后工艺条件的设计基础。通过保持浓缩倍数不变而改变合成浆液的投料量、加水倍数及运行时间,考察该膜操作性能的重现性,结果如表4所示。

表4 SNF-150纳滤膜在不同操作条件下对活性红3BS染料浆液处理的结果比较\*

序号	投料量 /L	加水倍数	运行时间 /min	浓缩倍数	纳滤含固量 /%	纳滤强度 /%	纳滤色差 (Dab)	透析液 UV	截留收率 /%
1#	26.9	1.34	45	3.2	23.1	149.7	0.86	测不出	61
2#	30.0	1.57	70	2.9	25.2	147.3	0.75	测不出	74

\* 操作条件: 温度 33℃, 进口压力 40 MPa, 出口压力 38 MPa; 加水方式为间歇式加水, 加水体积为累计加水体积; 合成浆液的参数: 含固量 11.7%, 上染强度 100%, 色差 0.77。

从表4可以看出,SNF-150纳滤膜有优良的操作重现性。在浓缩倍数接近的情况下,经不同的运行时间、加水倍数和投料体积,获得脱盐浓缩后的染料浓缩液具有相当的上染强度、含固量。这在实际生产中对保证产品批次的重现性具有重要的意义。

## 3 结论

利用纳滤膜对活性红3BS染料合成浆液的脱盐-浓缩取得了良好的效果。实验表明:选择截留分子量为350的SNF-150纳滤膜是适宜的,并具有优良的重现性。可使染料的着色强度达到150%左右,提高约50%。料液的浓缩倍数达3倍,染料含固量提高到20%~30%,染料的损失率极低,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/(m<sup>2</sup>·h)以上。

## 参考文献

[1] 吴祖望,王德云.近十年活性染料的理论与实践的进

展-纪念活性染料四十年[J].染料工业,1998,35(1):1~8.

[2] Schopfheim-Fahrnau C H, Oberwil A R. Process for the continuous workup of aqueous crude dye suspensions [P]. US Pat: 4865744, 1989-09-12.

[3] 苏鹤洋,雷开生,马和琪.活性染料高分子膜分离技术[J].染料工业,1992,29(3):44~50.

[4] Morimoto Yasunori, Seki Toshinobu, Sugibayashi Kenji, et al. Basic studies on controlled transdermal delivery of nicardipine hydrochloride using ethylene-vinyl acetate and ethylene-vinyl alcohol copolymer membranes [J]. (CA, 109(22)156106). Chem Pharm Bull, 1988, 36(7): 2633~2641.

[5] 郭明远,杨牛珍.纳滤膜分离活性染料溶液的研究[J].水处理技术,1996,22(2):97~98.

[6] 高从,张建飞,鲁学仁,等.纳滤纯化和浓缩染料实验[J].水处理技术,1996,22(3):147~150.

[7] 王震,刘伯仁.染料加工后处理.化学百科全书:第13卷[M].北京:化学工业出版社,1997,397~410.

(下转第47页)

件的进出端接口大小,若串联的根数过多,就会增大气压力的路径损失,这样也无法使后端膜组件达到正常的工况条件.所以采用串联时须综合考虑温降和压降对使用效果的影响以充分有效地利用膜组件之应有功能.

### 3 结论与结束语

1) PERMEA 复合型膜组件在产氮纯度较低时,串联的使用效果反而比不上并联的,只有在产氮纯度较高时,效果才显著,可提高 20% 以上.

2) GENERON 均质型膜组件串联没实质意义.

3) 空分膜组件串联比并联易受温降和压降的影响,在选择膜组件的联接方式时,须综合考虑这些影响的作用.

本文的试验对象有限,因而上述结论尽管有其实用指导意义,但很可能其适用的范围有较大的局限性,仅为空分膜组件的应用提供了一种研究使用的方法.更为有趣和有意义的是,工况使用条件相同而产氮能力不一样的空分膜组件采用串联和并联的效果迥异,限于篇幅,在此不作叙述.

### 参 考 文 献

- [1] 杨顺成.膜空分所产氮气湿度的影响因素[J].膜科学与技术,2000,20(1):22~25.
- [2] 李汝辉.传质学基础[M].北京:北京航空学院出版社,1987.133~145.
- [3] Hine A L, Maddox R N. Mass transfer fundamentals and applications[M]. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc, 1985. 42~48.

## Study on the relation between function of air-separating membrane modules and their connection styles

YANG Shuncheng

(Shanghai Marine Equipment Research Institute, Shanghai 200031, China)

**Abstract:** Applying results of different connection styles of air-separating membrane modules were compared according to series and parallel connection. On the basis of analysis of experimental data, it was found that the function of composite air-separating membrane modules has relations with their connection styles, and that at high purity of nitrogen, the function of series connection had more obvious advantages than that of parallel connection, but not for homogeneous membrane modules. Meanwhile it was required that the effect of temperature and pressure differences on module function should be considered if necessary to introduce series connection.

**Key words:** air-separation; membrane module; function; connection style

(上接第 44 页)

## Application of nanofiltration in preparation of reactive red 3BS

ZHOU Hua<sup>1</sup>, JIANG Linyu<sup>2</sup>, LAN Weiguang<sup>1,2</sup>, XIA Haiping<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science, Chemistry and Engineering Institute, R & D Center of Membrane Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

2. Xiada Suntar Membrane Science & Technology Co. Ltd., Xiamen 361006, China)

**Abstract:** The application of nanofiltration in the pilot-scale preparation of reactive red 3BS has been studied. It was shown that it was feasible for an appropriate nanofiltration membrane to desalt and concentrate the dyestuff. It can not only greatly reduce the inorganic salt content in the raw synthetic dye solution, but also concentrate it by a factor of up to 3, thus considerably improving the dye strength and the content of the product dye. At the same time, loss of the product dye was rather low, and the by-products can be partly removed.

**Key words:** reactive red 3BS; nanofiltration; desalt; concentration