

减压膜蒸馏技术浓缩染整废水的研究

苏 华^{1a},冯朝阳²,王际平^{1b}

(1. 浙江理工大学, a. 材料纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 多伦多大学制浆造纸中心, 加拿大多伦多 M2J4A6)

摘 要: 实验以染整废水为研究对象,通过减压膜蒸馏,浓缩废液,回收纯净水。考虑到染整废水理化性质的不确定性,实验采用配置的模拟溶液。主要研究了单因素对减压膜蒸馏实验结果的影响。结果表明:料液温度、进料流速的增大都会提高膜通量,料液浓度的增大会使得膜通量减小。真空度为 0.02 MPa,热侧进水循环流量为 450 mL/min,热侧进水温度为 80 °C 时,最大膜通量为 6 kg/(m²·h),纯净水电导率最低为 16 μS/cm,符合饮用水标准。实验条件下 PVDF 纳米纤维膜表现出较强的疏水性,NaOH 的截留率在 99.9% 以上,模拟染整废水杂质截留率在 99.9% 以上。获得了纯净水,提高了染整废水的处理效率。

关键词: 染整; 废水处理; 减压膜蒸馏; 膜通量

中图分类号: TS199 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 02-0165-05 **引用页码:** 030202

0 引 言

作为一种液气分离手段,膜蒸馏方法能有效将传统蒸馏工艺与膜分离技术结合。膜蒸馏实验采用的膜材料多为微孔膜,该膜可将液气分隔,膜材料属于超疏水结构。膜两侧蒸汽压力差为传质动力。该过程中,液气两相被膜分开,暖侧水溶液蒸汽压高于冷侧,由于压力差的存在,水蒸汽透过膜孔从暖侧进入冷侧,遇冷凝结成水滴。常规蒸馏中的蒸发、传质、冷凝过程和该过程有很大的相似^[1]。因此,该过程称为膜蒸馏。膜蒸馏已经在海水淡化的过程中普遍应用。蒸发提纯时,能有效去除溶液中的挥发性物质^[2]。减压膜蒸馏是膜蒸馏的一种,该方法是在膜的冷侧抽真空,产生负压,通过膜两侧的压差将蒸气抽出膜组件以外,可有效将蒸汽进行冷凝。该过程和减压蒸发相似。膜蒸馏设备是一些元件的组合物,容易集成,这个给扩大规模提供很多便捷;膜蒸馏过程对温度的敏感程度较高,在膜的冷热两侧提供适当的温差,膜蒸馏过程即可正常运行,这样可有效利用天然能源以及工厂潜热^[3-7]。

染整工业中产生大量的废水,其中含有大量的 NaOH、助剂和染料等。染整废水处理工艺复杂、困难,它的存在会给环境造成严重的破坏。膜蒸馏过程能将废水有效浓缩,膜材料可以将染整废水中的杂质有效分离,而且可以获得纯净水。理论上讲,膜材料只有水蒸汽可透过,若膜蒸馏过程中的溶质为非挥发性,实验可获得超纯水,使用该手段产业化制备超纯水也就成为可能,该方法成本相对低廉;对于高浓度的溶液,该方法同样适用。利用膜蒸馏的手段,可将溶液浓缩至过饱和状态,部分溶质会在膜表面结晶,从而达到分离的效果。秦英杰等^[8]采用聚四氟乙烯中空纤维多效膜蒸馏,可深度浓缩含 CaSO₄ 浓盐水,实现 NaCl 和 CaSO₄ 的结晶。李福勤等^[9]采用膜蒸馏—电去离子组合工艺处理高盐废水,可稳定产水,且水质优良。所以将减压膜蒸馏技术用于处理染整废水,有很高的实际应用价值和意义。

本文主要处理碱减量废水。涤纶纤维材质通过碱减量,可以将涤纶纤维表面有效刻蚀,从而降低纤维重量,同时增加了纤维的吸湿性以及柔韧程度,使得涤纶纤维有了真丝一般的悬垂感。碱减量的过程

中,有大量聚酯纤维水解,大量对苯二甲酸钠溶解于碱溶液中。该实验有效将废水浓缩,同时提高了对苯二甲酸和碱的回收效率。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

模拟废水组分(表1)。循环水泵(上海卡默尔流体科技有限公司);GL-802A 微型台式真空泵(海门市其林贝尔仪器制造有限公司);HH-1 数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司);DDS-307 电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司);膜蒸馏组件(自己加工组装);电子天平(上海右一仪器有限公司);FE20PH 计(上海梅特勒-托利多仪器有限公司);UV/vis Lambda 35 紫外分光光度计(珀金埃尔默股份有限公司)。

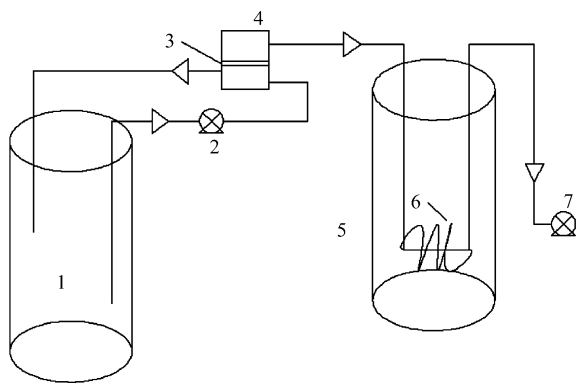
聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)纳米纤维膜:多伦多大学制浆造纸中心提供,由冯朝阳博士的团队制得。膜材料由静电纺丝的工艺制得,属于超疏水结构,接触角为 $142^{\circ} \pm 5^{\circ}$,膜孔径尺寸 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

表1 实验室模拟废水

名称	分子式	含量(占杂质总量的质量分数)
氢氧化钠	NaOH	2/3
对苯二甲酸	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	1/3

1.2 膜蒸馏方案设计

减压膜蒸馏装置见图1。



1. 废液池 2. 循环水泵 3. PVDF 纳米纤维膜 4. 膜分离组件
5. 冷却池 6. 冷却铜管 7. 真空泵

图1 减压膜蒸馏装置示意

考虑到染整废水组分的不确定性,实验采用模拟染整废水。通过设计单因素实验,考量各因素对实验中纯净水收率影响,以便给以后实验提供依据。实验中依次改变温度,由 70°C 升高到 80°C ;液体流量,由 300 mL/min 增加至 450 mL/min ;模拟废液质量分数依次为 1% 、 2% 、 3% 、 4% 、 5% ,实验条件

呈梯度变化,分别获得不同产物收率。最后,考量不同操作环境对实验结果的影响。

1.3 实验测试方法

1.3.1 纯净水质量的测试

以配制的溶液为研究对象,设定好相应的实验时间,使用台式电子天平测定每次实验中回收纯净水的质量。每个实验条件下测试3次,并取测试的平均值作为测定结果。

1.3.2 产物电导率测试

实验中涉及到的液体包括配制的模拟染整废水以及回收的纯净水,每次实验前后使用电导率仪测定电导率并记录。

1.3.3 产物 pH 值测试

首先测量模拟废水的 pH 值。每次试验完毕,获得纯净水,用 pH 计测定 pH 值。

1.3.4 NaOH 截留率测试

通过计算 pH 值前后变化,测定 OH^- 浓度,从而计算 NaOH 截留率。

1.3.5 紫外分光光度法测定对苯二甲酸截留率

对苯二甲酸溶解于 NaOH 溶液,在一定浓度区间内, 238 nm 处的紫外吸收峰和对苯二甲酸的含量呈线性关系,可根据这一规律测定纯净水中对苯二甲酸的含量。首先,配置标准溶液,将 10 g NaOH 和 5 g 对苯二甲酸溶解于 500 mL 蒸馏水中,稀释125倍后,再分别移取稀释后的溶液 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、 10 、 11 mL 溶解于 250 mL 容量瓶中,依次测定 238 nm 处的紫外吸收峰。根据吸光度绘制对苯二甲酸含量对应吸光度的标准曲线。通过测定纯净水中 238 nm 处的吸光度,计算纯净水中对苯二甲酸的含量。模拟废液中对苯二甲酸含量已知,可根据前后变化计算截留率。

2 结果与讨论

2.1 温度对膜通量的影响

由图2可见,当热侧料液温度由 70°C 升至 80°C 时,膜通量随温度线性增加,由 $3.943 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 逐渐增加至 $5.235 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。减压膜蒸馏时,传质动力主要源于膜两侧的蒸汽压差。当热侧料液温度升高时,水的饱和蒸汽压增大,由于此时冷侧真空度不变,因此传质动力增大,膜通量随之增高^[10]。然而,温度的升高不仅增加能耗成本,而且对设备材质的要求也相应提高,因此实验中将热侧温度控制在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$,进一步考察了溶质质量浓度、循环水流速等对膜通量的影响。

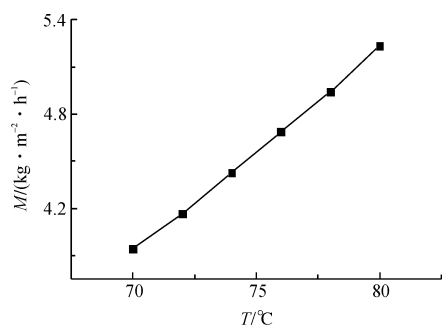


图2 纯净水回收质量随温度的变化

注:质量分数3%模拟溶液,流量为420 mL/min。

2.2 溶质质量浓度对膜通量的影响

由图3可见,模拟废液中溶质质量分数由1%增加到5%,膜通量由5.203 kg/(m²·h)减小到4.219 kg/(m²·h)。溶质浓度对膜通量的影响的主要有热力学原因,浓差极化和温度极化的共同作用,溶液理化性质的变化。浓差极化作用常见于膜分离过程中,浓差极化作用使靠近膜表面溶质浓度提高,溶质浓度的增加导致水蒸气分压降低,真空侧真空度不变,膜两侧压差减小,传质动力逐渐减弱,使得膜通量相对于理论值较小。本实验中的减压膜蒸馏过程中需要较高的温度差,会产生温度极化作用,靠近膜表面的料液温度低于料液主体温度,温度的降低会使得溶剂蒸汽压降低,传质动力下降。溶质浓度越高,浓差极化作用也就越明显。由于溶质浓度增加,溶液传热系数会增加,相比较溶质浓度低的溶液,溶质浓度的提高会增加溶液温度的均一性,在某种程度上,溶质浓度提高会削弱温度极化作用,提高膜通量,但是这种影响作用相对较小^[11]。溶质浓度会改变溶液的比热容,改变溶质的蒸气分压,溶液粘度和硬度都会受到影响,进而影响减压膜蒸馏过程中的膜通量^[12]。浓度的改变会改变传热系数,温差极化效应也会受到影响。另外,溶液粘度等其他性质也会随着浓度的改变发生变化。浓差极化作用、温度极化作用和盐浓度所导致的料液理化性质变化,这几种因素组合在一起,共同影响减压膜蒸馏通量的大小^[13]。

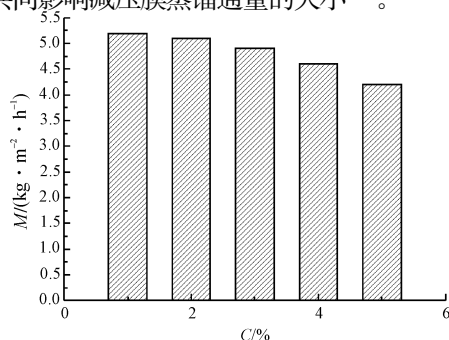


图3 纯净水回收质量随模拟废液溶质质量分数的变化

注:温度为80 °C,溶液流量为420 mL/min。

2.3 循环水流速对膜通量的影响

从图4中的数据可以明显的看出,控制其它实验条件不变的情况下,当流速从300 mL/min增加到450 mL/min后,膜通量逐渐增加,但是增速曲线斜率减小。当料液流速较小时,溶质在近膜表面处聚集形成边界层,受温度极化和浓度极化共同作用,膜通量减小。提高流速时,边界层厚度降低,温度极化和浓度极化效应减弱,因此膜通量增高。当流速增大至一定值后,边界层形成受料液流速的影响不再灵敏,致使膜通量随流速增加而增大的趋势减缓。此外,还需综合考虑能耗及设备工作因素,因此料液流速的大小要根据具体的操作条件及装置确定^[14]。

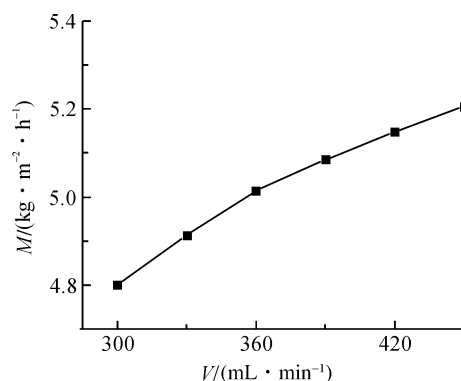


图4 纯净水回收质量循环水流量的变化

注:温度为80 °C下,质量分数3%模拟废液。

2.4 对苯二甲酸紫外标准曲线绘制以及截留率计算

图5为对苯二甲酸溶液的紫外标准曲线。经线性回归,得对苯二甲酸含量的标准曲线方程: $A = 0.1706C + 0.004$, A 为吸光度, C 为对苯二甲酸质量浓度($\mu\text{g/mL}$),相关系数 $R = 0.998$,方法的线性范围1.5~3.5 $\mu\text{g/mL}$ 。对苯二甲酸溶液相当稳定,在连续一周的内所测的吸光度值基本无变化。紫外分光光度计测量纯净水在238 nm处的 A 值3次,平均值为0.4021,通过标准曲线方程计算得 C 为2.333 $\mu\text{g/mL}$,计算截留率为99.9%。

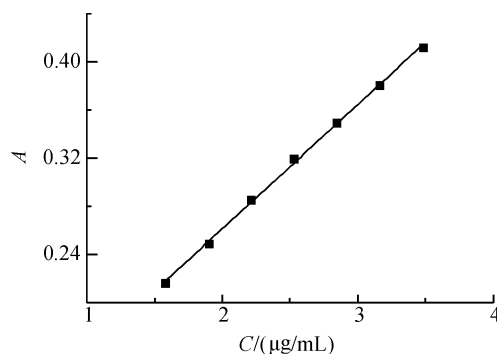


图5 对苯二甲酸溶液的紫外标准曲线

2.5 回收纯净水的电导率以及 pH 值

模拟废液减压膜蒸馏条件为温度 80 ℃, 循环水流速 400 mL/min, 真空度 0.02 MPa, 回收纯净水的电导率及 pH 值见表 2。

表 2 回收纯净水的电导率以及 pH 值

原料液浓度 (质量分数)/%	馏出液电导率/ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	纯净水 pH 值
1	25.6	7.62
2	35.8	7.68
3	16.9	7.88
4	36.2	7.52
5	26.9	7.46

实验配置质量分数依次为 1%、2%、3%、4%、5% 的模拟染整废水溶液, 经减压膜蒸馏得到的纯净水的电导率均在 15~40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 远小于饮用自来水的电导率 200~300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 截留率均在 99.9% 以上。从理论上来说, 减压膜蒸馏过程离子截留率可以达到 100%, 但是, 实验中使用的膜材料必定存在着结构缺陷, 膜组件在使用过程中存在很多不确定性, 膜组件组合工艺也会有差别。减压膜蒸馏过程中微量渗漏现象在所难免, 在水蒸气遇冷凝结形成小水滴的过程中, 小水滴或多或少溶有溶质, 通量大时的水滴夹带溶质会更多; 另外溶液中必然溶解有其他易挥发性气体, 这些气体也会透过膜。所以, 在实验室的状态下想要得到 100% 的离子截留率是不可能的。通过比较发现, 离子截留率在 99.9% 以上, 相对于其它膜蒸馏过程的截留率是很高的。周媛等^[15]使用的 PVDF/TPU 共混中空纤维膜, 截留率达到 82%。

每次实验回收获得纯净水, 测量其 pH 值, 均维持在 7.4~7.9 之间。符合饮用水 pH 值国家标准为 6.5~8.5。通过计算 OH^- 离子浓度前后变化, 得到 NaOH 截留率在 99.9% 以上。

2.6 纯净水回收过程中电导率误差分析

由于实验用回收过程相对复杂, 必须考虑回收过程对纯净水的污染以及实验过程中的误差。纯净水长期静止的状态下, 空气中的二氧化碳会溶解到水中, 同样会增加纯净水电导率增加, 引起实验误差。针对这一问题, 将电导率为 6.75 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的纯净水放在敞开体系中静置 24 h, 重新测定电导率为 9.83 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

3 结 论

a) 相比其他处理染整废水的传统方法而言, 通过减压膜蒸馏浓缩染整废水, 效果明显。在温度 80 ℃, 循环水流速 400 mL/min, 真空度为 0.02 MPa 的条件下, 对杂质质量分数 1% 的模拟废液处理, 离子截留率在 99.9% 以上。获得纯净水电导率在 16~40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 符合饮用水电导率的要求。

b) 通量随料液温度的增大而增加, 随料液浓度的增加而减小, 随进料流速的增大而增加。各个操作条件对减压膜蒸馏过程的影响机理和规律不同。结果显示, 该操作方法的纯净水收率最大为 6 kg/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$), 纯净水电导率最低为 16 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

参考文献:

- [1] 高以洵, 叶凌碧. 膜分离技术基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 5-10.
- [2] FENG C Y, KHULBE K C, MATSUURA T, et al. Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2008;311(1): 1-6.
- [3] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(1): 1-25.
- [4] 吴庸烈. 膜蒸馏技术及其应用进展[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(4): 67-92.
- [5] DRIOLI E, WU Y L, CALABRO V. Membrane distillation in the treatment of aqueous solution[J]. Journal of Membrane Science, 1987, 33(3): 277-284.
- [6] BANAT F A, SIMANDL J. Membrane distillation for propanone removal from aqueous stream[J]. Journal of Chemical Technology Biotechnol, 2000, 75(2): 168-178.
- [7] 马润宇. 膜蒸馏技术的回顾与展望[J]. 天津城市建设学院学报, 2003, 9(2): 100-104.
- [8] 秦英杰, 刘晶, 刘立强, 等. 聚四氟乙烯中空纤维多效膜蒸馏过程用于多种料液的深度浓缩[C]// 海峡两岸膜法水处理院士高峰论坛暨第六届全国医药行业膜分离技术应用研讨会论文集. 厦门, 2015: 7.
- [9] 李福勤, 吕晓龙, 文晓翠, 等. 膜蒸馏-电去离子组合工艺处理高盐废水[J]. 中国给水排水, 2013, 29(23): 99-102.
- [10] 王丽. 减压膜蒸馏浓海水脱盐及膜污染研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [11] 王车礼, 王军, 钟璟, 等. 减压膜蒸馏浓缩 NaCl 溶液的实验研究[J]. 盐湖盐与化工, 2003, 32(2): 8-10.

- [12] 刘捷, 武春瑞, 吕晓龙, 等. 减压膜蒸馏传热传质过程[J]. 化工学报, 2011, 62(4): 908-915.
- [13] 李保安, 李蕾, 王宏涛, 等. DCMD 通量因素的实验研究[C]// 2008 年新膜过程研究与应用研讨会论文集. 北京, 2008: 78-84.
- [14] 刘加云. 基于 PTFE 中空纤维膜的膜蒸馏技术处理高盐溶液的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [15] 周媛, 奚旦立. 用于处理染料废水的 PVDF/TPU 共混中空纤维膜的制备[J]. 塑料工业, 2007, 35(1): 66-68.

Study on Concentration of Dyeing and Finishing Wastewater with Vacuum Membrane Distillation Technology

SU Hua^{1a}, FENG Chaoyang², WANG Jiping^{1b}

(1a. College of Materials and Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Pulp and Paper Center, University of Toronto, Toronto M2J4A6, Canada)

Abstract: In this experiment, dyeing and finishing wastewater was the object of study and purified water was recycled through vacuum membrane distillation and waste liquor concentration. In consideration of uncertainty in physicochemical property of dyeing and finishing wastewater, simulated solution was prepared in this experiment. Mainly the influences of single factors on the result of vacuum membrane distillation experiment was studied. Data shows that: the membrane flux is increasing with the growing temperature of fed liquid and feeding flow rate, but the membrane flux decreases with the growing concentration of fed liquid. When the vacuum degree is 0.02MPa, the inflow circular flow on hot side is 450ml/min, and water inlet temperature is 80 °C on hot side, the maximum membrane flux is 6 kg/(m² · h) and conductivity of purified water is 16μs/cm. The result conforms to the drinking water standards. In the experimental conditions, PVDF nanofiber membrane showed the strong hydrophobicity, NaOH rejection rate was over 99.9% and the rejection rate of simulated dyeing and finishing wastewater impurities was more than 99.9%. Not only purified water was obtained, but also the treatment efficiency of dyeing and finishing water was enhanced.

Key words: dyeing and finishing; wastewater treatment; vacuum membrane distillation; membrane flux

(责任编辑: 许惠儿)