

文章编号:1671-6833(2015)03-0073-04

# 染料脱盐纳滤膜分离性能表征

张浩勤<sup>1</sup>, 秦国胜<sup>2</sup>, 张秋楠<sup>2</sup>, 穆文瑞<sup>1</sup>, 武文佳<sup>1</sup>, 陈 普<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州鸿盛数码科技股份有限公司, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 数码喷墨印花用染料目前主要依赖进口, 将国产商品染料提纯用于数码喷墨印花有重要的意义. 以中试规模装置对本研究所制备的染料脱盐纳滤膜分离性能进行表征, 实验结果表明, 对于染料活性红与 NaCl 混合溶液, 膜对活性红截留率高于 99.5%, 膜对 NaCl 呈现出负截留现象, 该膜的渗透通量高于  $35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ ; 随着操作压差增大, 膜的渗透通量增大, 但选择性略有降低. 上述结果表明, 在纳滤膜中同时引入正、负两种固定电荷可以提高有机物的脱盐效率.

**关键词:** 数码喷墨印花; 染料脱盐; 纳滤

**中图分类号:** TQ028.8      **文献标志码:** A      doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2015.03.016

## 0 引言

与传统印染产生大量废水相比, 数码喷墨印花是一种高效节能环保技术, 它使用的高纯染料要求  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子含量为 ppm 级<sup>[1]</sup>. 目前, 国内低盐商品染料含盐量在 5% ~ 10%, 导致数码喷墨印花用高纯染料基本依赖进口. 所以, 将国产商品染料提纯, 制备数码喷墨印花用高纯染料对于促进行业发展有重要的意义.

采用纳滤技术进行染料提纯是目前研究的热点, 众多研究者采用商业纳滤膜研究了多种染料的脱盐效果<sup>[2-7]</sup>. 上述研究结果表明, 纳滤膜能够截留染料, 而使  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  等一价离子透过, 但效率不够高; 对于染料中所存在的  $\text{SO}_4^{2-}$  等二价离子, 其分离效率更低, 且膜的渗透通量较小. 郑州大学膜分离技术团队在纳滤膜中引入正、负两种固定电荷, 分别为无机盐中的正、负离子提供通道, 以提高有机物与无机盐的分离效率<sup>[8-9]</sup>. 郑州鸿盛数码科技股份有限公司与郑州大学合作对此专利技术进行放大研究, 在中试规模上对膜进行性能表征, 期望为膜的进一步应用奠定基础.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和设备

染料脱盐膜, 郑州大学提供; 染料, 郑州鸿盛

数码科技股份有限公司提供; 氯化钠、硫酸钠、聚乙二醇(PEG1000), 市售分析纯试剂. 实验用水为去离子水.

电导率仪(HANNA EC215, 意大利哈纳仪器公司); 紫外/可见光分光光度计(UV-2450, 日本岛津公司); 离子色谱(ICS-1500, 美国 Dionex 公司).

### 1.2 膜性能表征

实验所用膜分离装置示意图见图 1. 图 1 中膜组件为 2 540 组件, 每个组件的膜面积为  $2 \text{ m}^2$ . 在实验过程中, 配制一定浓度的原料液于原料槽中, 开启原料泵全循环, 系统稳定一定时间后测定相关参数, 分别考察各种操作条件对膜分离效果的影响. 实验中控制料液温度在  $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$  之间.

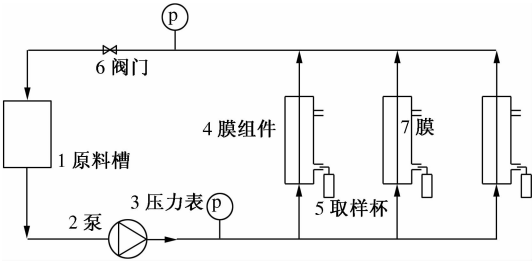


图 1 膜分离性能表征装置示意图  
Fig.1 Schematic diagram of membrane characterization

收稿日期:2015-02-01; 修订日期:2015-03-10  
基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1407121); 河南省产学研科研项目(132107000031); 郑州市科技创新团队计划项目(131PCXTD596)  
作者简介:张浩勤(1958-), 男, 河南偃师人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事化工方面的研究, E-mail: zhanghaoqin@zzu.edu.cn

实验过程中,无机盐的初始浓度均为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , PEG 和染料的初始浓度分别为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . 实验采用电导率仪测定无机盐溶液的电导率计算溶液中无机盐浓度;采用紫外/可见分光光度计测定 PEG1000 的浓度;对于染料与无机盐混合物,采用紫外/可见分光光度计测定染料浓度,采用离子色谱测定  $\text{Cl}^{-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度,计算溶液中无机盐含量.

膜的渗透通量为单位时间单位膜面积下溶液的透过量,见式(1).

$$J = \frac{V}{t \cdot A} \quad (1)$$

式中: $J$  为溶液的渗透通量,  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $V$  为一定时间内透过膜的溶液体积,  $\text{L}$ ;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为操作时间,  $\text{h}$ . 需要注意的是,膜的渗透通量与操作压差  $P$  有关.

实验过程中膜对溶质的截留率包括膜对无机盐和有机物的截留率,见式(2).

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (2)$$

式中: $R$  为截留率, %;  $C_0$  为原料液中溶质含量,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_p$  为透过液中对对应溶质含量,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 两元体系的分离

实验将  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、PEG1000 和活性红染料分别溶解于水中构成两元体系.

图 2 为  $\text{NaCl}$  溶液的渗透通量和截留率随操作压差的变化情况. 图 2 结果表明,在  $1.0 \text{ MPa}$  下,  $\text{NaCl}$  溶液的渗透通量达到  $35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 膜对  $\text{NaCl}$  的截留率为  $32\%$ .  $\text{NaCl}$  溶液的渗透通量和截留率随着操作压差的增大而增大. 对于稀溶液而言,膜的纯水通量与操作压差之间近似为线性关系;但溶质受到膜的截留,溶质的传递量不能和水通量同比例增大,而导致截留率增大. 上述结果表明,该膜通量高于文献报道值,该膜对  $\text{NaCl}$  的截留率低于常见的商业纳滤膜<sup>[2,6]</sup>.

图 3 为  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液的渗透通量和截留率随操作压差的变化情况. 图 3 结果表明,与  $\text{NaCl}$  溶液相比,膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率要高得多,实验范围内基本上为  $60\%$ ;随压差增大,其截留率数据基本不变. 对于多数的商业纳滤膜(如 NF50),对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率达到  $90\%$  以上<sup>[6]</sup>. 所以,相比之下,该膜对  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的截留率远低于多数商业膜.

图 4 为 PEG1000 溶液的渗透通量和截留率

随操作压差的变化情况. 图 4 结果表明,膜对 PEG 1000 的截留率很高,在  $0.4 \text{ MPa}$  下接近  $100\%$ , 随着操作压差增大逐渐减小,在  $1.4 \text{ MPa}$  下,接近  $95\%$ . 该数据表明所用膜具有良好的截留低分子量有机化合物的能力.

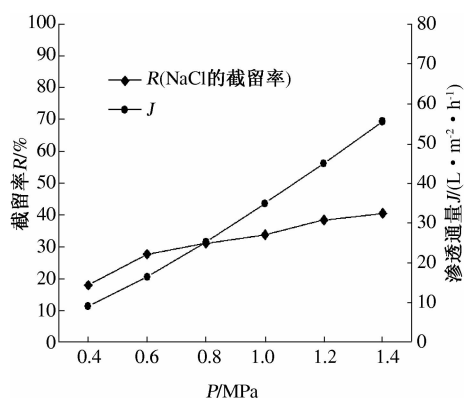


图 2  $\text{NaCl}$  水溶液通量和截留率随压差的变化

Fig. 2  $R$  and  $J$  of  $\text{NaCl}$  solution with the pressure

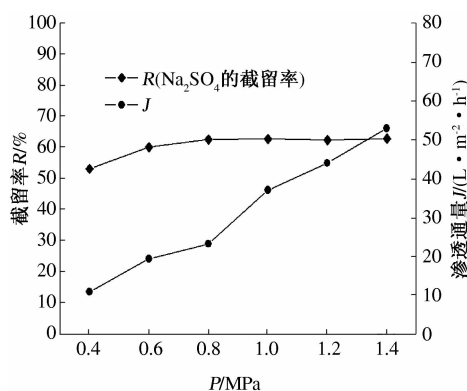


图 3  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液的通量和截留率随压差的变化

Fig. 3  $R$  and  $J$  of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution with the pressure

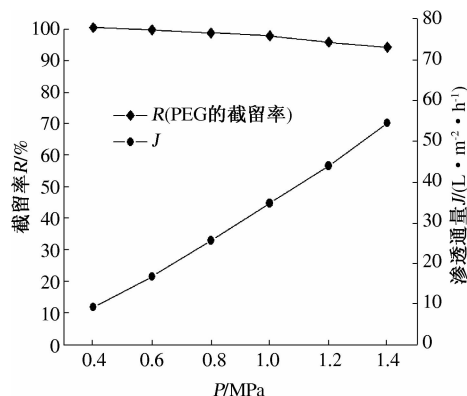


图 4 PEG1000 水溶液的通量和截留率随压差的变化  
Fig. 4  $R$  and  $J$  of PEG1000 solution with the pressure

图 5 为活性红染料溶液的渗透通量和截留率

随操作压差的变化情况.图5结果表明,膜对活性红的截留率在99.5%以上,且随着压力的增加基本不变.由于活性红的分子量为788,小于PEG的分子量,但膜对活性红的截留率却大于对PEG的截留率.其原因为:PEG为中性溶质,筛分效应起主要截留作用;但活性红染料分子结构中含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,与膜内荷负电基团之间具有排斥作用,Donnan效应与筛分效应的共同作用,使得膜对活性红染料具有更高的截留率.

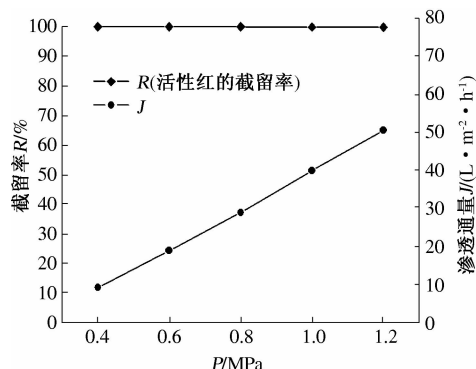


图5 活性红水溶液的通量和截留率随压差的变化

Fig. 5  $R$  and  $J$  of reactive red solution with the pressure

## 2.2 三元体系的分离

实验考察了PEG1000/ $\text{NaCl}$ /水,PEG1000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /水,活性红染料/ $\text{NaCl}$ /水,活性红染料/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /水4种物料体系.

图6为膜对PEG1000/ $\text{NaCl}$ /水体系的分离效果.图6与图2和图4比较可知,膜对PEG1000的截留率变化不大,仍然维持在很高的截留率(95%以上);主要差别在于膜对 $\text{NaCl}$ 的截留率有所增大,约为50%.这是因为PEG1000和 $\text{NaCl}$ 混合水溶液分离时,PEG被膜所截留,在膜面附近积累形成浓差极化层,该层的存在不利于无机盐的透过,所以无机盐的截留率增大.

实验也考察了膜对PEG1000/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /水体系的分离效果.与图3和图4比较,主要差别在于膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率有所增大,此时 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率约为75%.

图7为膜对活性红染料/ $\text{NaCl}$ /水体系的分离效果.图7与图2和图5比较可知,膜对活性红染料保持很高的截留率;但膜对 $\text{NaCl}$ 的截留率明显减小.在0.4 MPa下,膜对 $\text{NaCl}$ 的截留率为-40%,随着操作压差的增大,膜对 $\text{NaCl}$ 的截留率逐渐增大,在0.8 MPa时接近于0,在1.2 MPa时,升高至20%.出现上述负截留现象,其原因为

活性红染料分子结构中含有 $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,染料溶液中有大量的 $\text{Na}^+$ 存在,加快了 $\text{Na}^+$ 的透过速率,为了保持溶液的电中性, $\text{Cl}^-$ 透过速率也相应增加,导致透过液中 $\text{NaCl}$ 浓度高于料液中浓度.

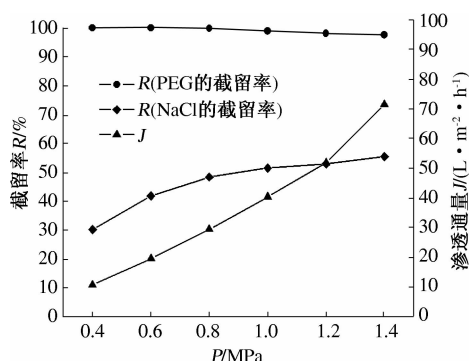


图6 PEG1000和 $\text{NaCl}$ 混合溶液的分离效果

Fig. 6 Separation effect of PEG1000 and  $\text{NaCl}$  solution

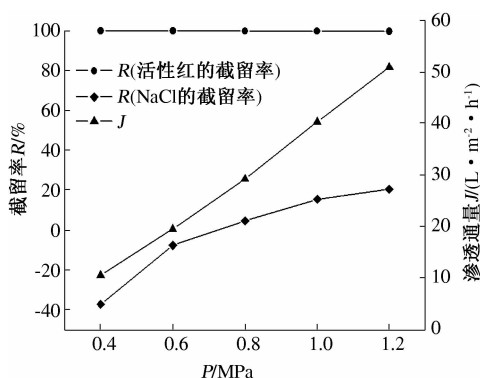


图7 活性红染料和 $\text{NaCl}$ 混合溶液的分离效果

Fig. 7 Separation effect of reactive red and  $\text{NaCl}$  solution

实验也考察了膜对活性红染料/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /水体系的分离效果.结果表明,活性红染料的存在使膜对 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的截留率明显减小(约为50%~60%).

实验结果证明,含有磺酸钠基团的染料,在膜分离过程中,染料与无机盐的分离更快.由于大多数水溶性染料都含有磺酸钠基团,所以该分离结果具有一定的普遍实用性.

## 3 结论

实验在中试装置上对染料脱盐膜进行性能表征.实验考察了膜对无机盐、有机物与无机盐的混合物的分离效果.实验结果表明,膜的通量大于商业纳滤膜通量,膜对活性红染料与无机盐的分离表现出良好的分离效果.特别是活性红与盐的混

合溶液中,盐的截留率则明显降低,膜对 NaCl 的截留率呈现出负值. 显然,在纳滤膜中引入正、负两种固定电荷可以提高有机物的脱盐效率,该膜用于活性染料的提纯是合适的;该实验结果为工业设计奠定了坚实的基础.

### 参考文献:

- [1] BAI Xue, QIN Guo-sheng, ZHANG Ya-tao, et al. Hydrolytic stability of reactive black 5 and the preparation of ink [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 356-360: 2250-2255.
- [2] MOHAMED A A, QAIS B A, SHAKER H. Removal of acid red and sodium chloride mixtures from aqueous solutions using nanofiltration [J]. *Desalination*, 2007, 206: 407-413.
- [3] HE T, FRANK M, MULDER M H V. Preparation and characterization of nanofiltration membranes by coating polyethersulfone hollow fibers with sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 307: 62-72.
- [4] HE Yi, LI Guang-ming, WANG Hua. Effect of operating conditions on separation performance of reactive dye solution with membrane process [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 321: 183-189.
- [5] HE Yi, LI Guang-ming, WANG Hua. Experiment Study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane [J]. *Journal of Taiwan institute of Chemical Engineers*, 2009, 40: 289-295.
- [6] YU San-chuan, LIU Mei-hong, MA Miao. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350: 83-91.
- [7] 韩俊南, 杨大令, 张守海, 等. PPES 中空纤维纳滤膜的染料脱盐性能研究 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(10): 118-121.
- [8] 刘金盾, 张浩勤, 张景亚, 等. 界面聚合反应制备荷电镶嵌膜的方法: 中国, 200910064408. 4 [P]. 2012.
- [9] BAI Xue, ZHANG Ya-tao, WANG Hui, et al. Study on the modification of positively charged composite nanofiltration membrane by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [J]. *Desalination*, 2013, 313: 57-65.

## Separation Performance Characterization of The NF Membrane With Dye Desalination

ZHANG Hao-qin<sup>1</sup>, QIN Guo-sheng<sup>2</sup>, ZHANG Qiu-nan<sup>2</sup>, MU Wen-rui<sup>1</sup>, WU Wen-jia<sup>1</sup>, CHEN Pu<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou Hongsheng Digital Technology Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The purification of domestically commercial dye for digital inkjet printing has an important significance since it mainly relies on the import at present. The separation performance of the NF membrane with dye desalination prepared by our research laboratory was evaluated in pilot scale. For the mixed solution of reactive red/NaCl/water, the rejection of reactive red by the membrane was higher than 99.5%, meanwhile the rejection of NaCl by the membrane was negative, and also the permeation flux is higher than  $35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ . The permeation flux of membrane increased with the operating differential pressure, but the selectivity of membrane decreased slightly. The results show that the desalting efficiency of organics can be improved by simultaneously introducing positive and negative charge in membrane.

**Key words:** digital inkjet printing; dye desalination; nanofiltration