

集成膜工艺处理碱减量废水及回用

周慧婷, 杜春慧, 吴春金, 吴礼光

浙江工商大学环境科学与工程学院, 杭州 310018

摘要 研究了超滤-纳滤组合膜工艺在碱减量废水处理中的应用,发现采用该工艺可以有效地降低碱减量废水中的化学需氧量(COD),COD去除率可达到80%以上。对膜透过液回用于碱减量过程可能对涤纶减量效果的影响进行了实验分析,探讨了温度、时间、碱度、乙二醇含量等条件对涤纶减量率的影响。结果表明:温度、时间、碱浓度的增加均可以提高涤纶的减量率;乙二醇含量的累积,也可促进涤纶减量过程。采用该工艺可以实现对苯二甲酸、水、碱、乙二醇的回收及综合利用。

关键词 膜分离技术;碱减量废水;涤纶;减量率

中图分类号 X703

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.012

Treatment and reuse of alkali reduction wastewater with integrated membrane technique

ZHOU Huiting, DU Chunhui, WU Chunjin, WU Liguang

College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China

Abstract In this work, ultrafiltration-nanofiltration integration membrane technique was applied in alkali reduction wastewater treatment. The results indicated that chemical oxygen demand (COD) of alkali weight reduction wastewater was effectively decreased by this process, and COD removal rate reached over 80%. Meanwhile, the effect of reused wastewater on the polyester reduction process was also analyzed, with main factors, such as temperature, time, alkalinity, and ethylene glycol content (accumulated) discussed in detail. The polyester reduction rate increased with the increase of temperature, process time and alkali concentration. The accumulating ethylene glycol content could also promote the reduction effect of the polyester. The recovery and comprehensive utilization of terephthalic acid, water, alkali and ethylene glycol could be realized by this technique.

Keywords membrane separation technique; alkali reduction wastewater; polyester; reduction rate

碱减量工艺主要是利用浓碱液对涤纶织物中的大分子酯键进行水解,使织物获得柔顺感的一种生产工艺。此工序排放的碱减量废水生化需氧量(COD_w)在8000~20000 mg/L之间,pH值高达12~14,废水中的主要成分为对苯二甲酸或其钠盐、乙二醇、过量的NaOH及少量以不同聚合度存在的聚合物^[1]。目前,碱减量废水的一般处理方法是先通过物化法回收废水中的对苯二甲酸,再与印染过程中产生的其他工艺的废水混合进行生化处理。但这种方法只考虑了废水中对苯二甲酸的回收,而忽略了对碱减量废水中其他有效资源的

回用。膜分离技术作为新的分离净化和浓缩方法,具有能耗低、效率高、工艺简单、投资小和污染轻等优点,故在污水处理^[2]、海水淡化^[3]、医药合成^[4]等领域中发展相当迅速。与传统水处理方法相比,可实现废水的循环利用和有用物质回收。因此,将膜分离技术应用到碱减量废水的处理工艺中具有非常广阔的应用前景。

本研究针对碱减量废水的治理难题,采用超滤-纳滤组合膜工艺对碱减量废水处理及回用进行实验,对该工艺中膜透过液回用可能对涤纶减量率产生的影响进行研究。

收稿日期:2015-05-01;修回日期:2015-05-30

基金项目:国家自然科学基金项目(51103130)

作者简介:周慧婷,硕士研究生,研究方向为环境功能材料及膜分离技术,电子信箱:zhouhuitin@sina.com;吴春金(通信作者),副教授,研究方向为环境功能材料及膜分离技术,电子信箱:wuchunjin99@sina.com

引用格式:周慧婷,杜春慧,吴春金,等.集成膜工艺处理碱减量废水及回用[J].科技导报,2015,33(14):70-73.

1 材料与方法

1.1 材料

滤膜:采用 10.16 cm 长的中空纤维超滤膜组件(截留分子量为 30 kDa,材质:聚醚砜)和 GE 公司的 DK 型纳滤膜,膜的有效面积为 20 cm²,荷负电。

废水水样和涤纶织物均由绍兴市某印染厂提供,废水水质:COD_{cr}为 11050 mg/L,pH 值为 13.5。

1.2 测定方法

1.2.1 COD 测定

采用《HJ/T 399—2007 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法》测定。

1.2.2 膜通量测定

在膜装置的渗透液出口处收集渗透液,并记录时间间隔及该时间段内的渗透液体积。根据时间间隔及渗透液体积,计算出膜通量

$$J = \frac{V}{At}$$

式中, J 为膜渗透通量,L/(m²·h); V 为时间段内收集的渗透液体积,L; A 为膜的有效膜面积,m²; t 为时间间隔,h。

1.2.3 减量率测定

减量率是涤纶减量工艺生产中一个重要的质量控制指标。本实验采用称重法测定,即

$$\text{减量率} = \frac{\text{减量前涤纶质量} - \text{减量后涤纶质量}}{\text{减量前涤纶质量}} \times 100\%$$

1.3 工艺流程

实验将减量工艺产生的废水以 5 μm 的袋式过滤器过滤后,用截留分子量为 30000 的中空纤维超滤膜处理,超滤膜浓缩液排出,用硫酸中和沉析对苯二甲酸,超滤膜透过液用纳滤膜处理,纳滤膜浓缩液返回超滤膜前,透过液回用。

超滤膜透过液体积约占超滤透过液体积的 90%,透过液去纳滤膜进行处理;利用图 1 所示的工艺,可以将超滤膜透过液全部透过,从而整个工艺的浓缩液约占初始废水量的 10%。浓缩液中,主要含有被纳滤膜截留的对苯二甲酸钠及少量低分子量聚酯等,可采用酸析处理得到对苯二甲酸;纳滤膜透过液中,主要含碱及乙二醇等成份,可进入减量池循环使用或进入工序使用。

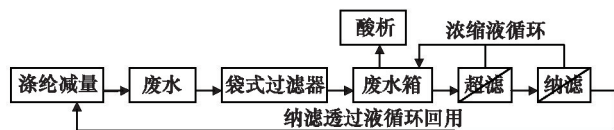


图 1 集成膜技术工艺流程

Fig. 1 Flow chart of integrated membrane technique

2 结果与讨论

2.1 超滤-纳滤组合膜分离技术的处理效果

膜处理废水为多种涤纶织物碱减量处理后的混合废水。图 2 是操作压力对纳滤膜通量的影响。从图 2 可以看

出,纳滤膜通量随操作压力增加而增加;同时随运行时间的增加,通量逐渐下降,这是因为随运行时间增加,废水中的对苯二甲酸钠等成分在膜表面积累,渗透阻力增大,导致通量下降。

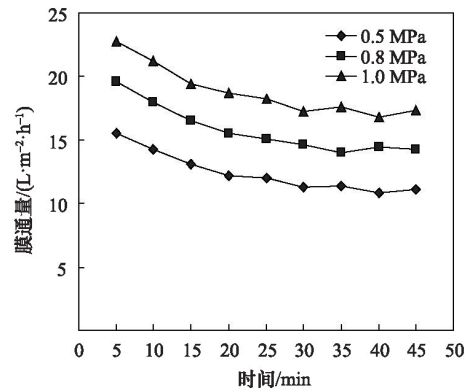


图 2 操作压力对纳滤膜通量的影响

Fig. 2 Effect of operating pressure on membrane flux

图 3 为 0.2 MPa 操作压力下,超滤膜透过液和纳滤膜透过液中 COD 去除率的变化情况。

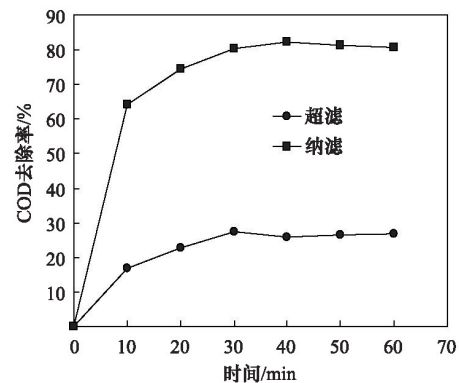


图 3 COD 随时间的变化

Fig. 3 Change of COD with time

从图 3 可以看出,废水的 COD 去除率随时间先逐渐增大随后保持稳定。实验初期,COD 去除率增加速度较快,30 min 之后增加速度逐渐缓慢并趋于稳定。这是因为随着处理时间的增加,废水中的污染物质与膜相互作用发生了各种物理化学反应,使得污染物质在膜面及膜孔累积,造成膜孔径变小或堵塞,导致膜对污染物质的空间阻碍作用增强,使 COD 去除率随着时间的延长,膜对废水的通量最终趋于一个稳定值,使 COD 去除率保持稳定。从整体来看,超滤对于碱减量废水 COD 的去除率不高,基本在 25% 左右,这是超滤膜的孔径大于小分子量的对苯二甲酸钠、乙二醇等分子尺寸,对它们的截留比较低的缘故。与超滤相比,纳滤处理可以有效去除废水中的 COD,COD 去除率稳定后基本保持在 80% 以上。而碱减量废水中 80% 的 COD 左右来源于对苯二甲酸钠,20% 左右来源于乙二醇,表明纳滤膜对碱减量废水中的对苯二甲酸钠有很好的截留效果,而对乙二醇的截留效果很低。

2.2 涤纶减量率的影响因素分析

在超滤-纳滤组合工艺处理碱减量废水的过程中,透过液可循环回用至碱减量工艺,从而减少废水排放,提高资源重复利用率。超滤-纳滤膜处理后的透过液中主要含有碱和乙二醇,碱是涤纶碱减量过程中的必需物质,循环回用可降低生产成本。乙二醇是涤纶水解产物,在碱减量工艺的实际生产过程中,涤纶碱减量后的碱液会重复套用至一定程度后排放,因此涤纶减量池中必然含有少量的乙二醇,这对涤纶碱减量过程不会有太大影响。但是膜透过液的循环回用会造成乙二醇在减量池中的积累,乙二醇含量的增加对涤纶减量过程将会产生一定的影响。此外,涤纶减量过程还受到温度、时间、碱度等因素的影响,并且不同织物品种的减量效果也不一致。

2.2.1 温度的影响

图4为雪纺、乱麻、佐幛麻3种涤纶织物在减量时间为80 min,碱度为50 g/L时,减量率随温度的变化情况。

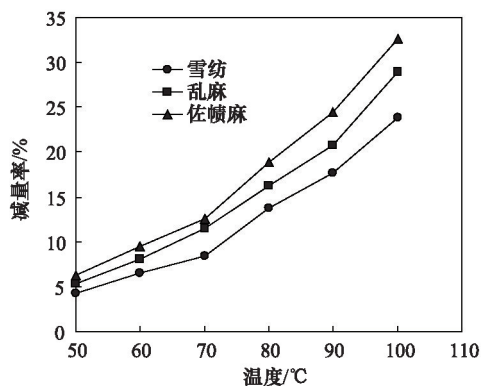


图4 减量率随温度的变化

Fig. 4 Change of reduction rate with temperature

如图4所示,3种织物的减量率随温度的升高而增大。比较不同的温度区域可以发现,在70°C之前,3种织物的减量率增加均比较缓慢,70°C之后,减量率随着温度的升高大幅度增加。这主要是因为随着温度的升高,涤纶水解速度变快,同时水中OH⁻的热运动能力增强,渗透能力增大,聚酯纤维分子内产生瞬间空隙的几率增加,使得OH⁻可以通过空隙顺利渗透进入纤维并反应^[5]。在涤纶碱减量处理过程中,要准确控制温度对减量率的影响,防止温度过低使织物减量不完全,温度过高使得减量过度,破坏织物结构。综合考虑温度为70~90°C的较为合适。

2.2.2 时间的影响

图5为雪纺、乱麻、佐幛麻3种涤纶织物在碱度为50 g/L,减量温度为80°C时,减量率随时间的变化情况。

从图5可以看出,3种涤纶织物的减量率随减量时间的增加而增大。在前40 min内,减量率的增加相对较小,40 min后减量率随时间的增加快速上升。这是因为随着反应时间延长,织物在水中的浸润越来越均匀,水中的OH⁻扩散也越均匀,水解也越充分。

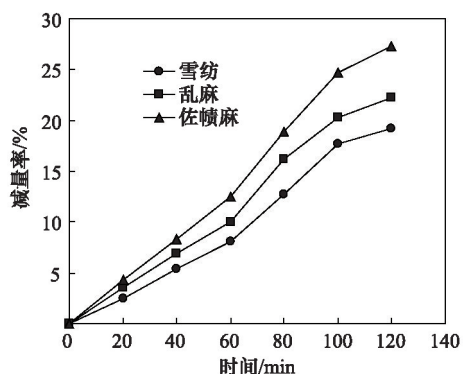


图5 减量率随时间的变化

Fig. 5 Change of reduction rate with time

同时OH⁻与织物上羰基的作用时间也增加,使得反应几率增加。而100 min后减量率增加速度有所减缓,这是因为随着水解反应的进行,溶液中碱的质量浓度降低,又由于搅拌和扩散的原因,反应后形成的水解产物容易堆积在织物上而不是马上扩散出去,因此随着时间的延长,反应速度会减慢^[6]。碱减量反应时间不宜过长,反应时间过长将会使织物损伤增大,同时也会降低生产效率。因此60~100 min为较合理的反应时间。

2.2.3 碱液浓度的影响

图6为80°C、减量80 min下,3种织物的减量率随碱度的变化情况。

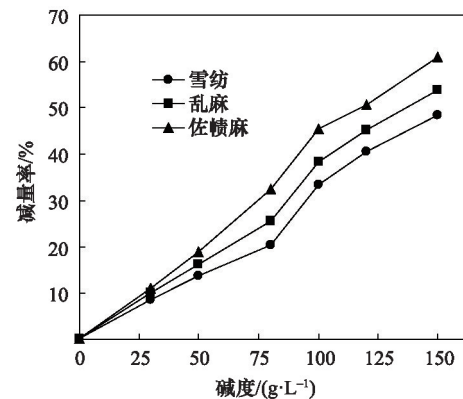


图6 减量率随碱度的变化

Fig. 6 Change of reduction rate with alkali concentration

从图6可以发现,3种织物的减量率均随着NaOH质量浓度的增加而升高。这是因为增加氢氧化钠质量浓度使得水中OH⁻含量增加,同时增加了OH⁻与羰基的反应几率,使减量率升高。从部分来看,碱浓度在80~100 g/L时,减量率呈现一个快速增长。这是因为聚酯纤维在高质量浓度碱液中水解速率快,经过一定程度减量后结构更为疏松,能够与碱液直接接触而起水解反应的面积大量增加,使反应速度更快^[7]。但是碱度过高会使织物受侵蚀的程度变大,破坏织物的纤维结构,影响生产质量,同时过高的碱度也会增加后续水处理的难度。因此综合考虑30~80 g/L为合理的碱度范围。

2.2.4 不同织物种类的减量效果

从图4~图6可以发现,涤纶的减量率还与涤纶织物的材质不同有关。在相同的实验条件下,3种织物的减量率大小分别是佐幪麻>乱麻>雪纺。这是因为涤纶减量率与涤纶纤维的形态,纱线的线密度、捻度,织物的种类规格、组织结构等有关^[8]。纤维越细,比表面积越大,对碱度、温度、时间等因素更敏感,更容易被减量^[9]。纤维截面为多叶形的涤纶纤维比截面为圆形、方形的比表面积大,减量速率快,且纤维形态对减量率的影响大于纤维细度对减量率的影响^[10]。

2.2.5 乙二醇质量分数的影响

用乙二醇质量分数表示乙二醇含量,在80℃、减量时间80 min、碱度50 g/L条件下,增加乙二醇的含量,观察涤纶织物减量率的变化情况,结果如图7所示。

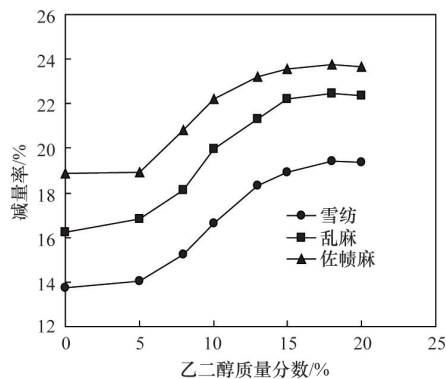


图7 减量率随乙二醇质量分数的变化

Fig. 7 Change of reduction rate with ethylene glycol content

从图7可以看出,3种织物的减量率随乙二醇质量分数的升高逐渐增大,在乙二醇质量分数15%之后稍有下降但基本保持稳定。不难发现乙二醇质量分数的增加可提升涤纶织物的减量率,这是因为涤纶为疏水性高聚物,水对其的浸润能力较差。溶解在水中的OH⁻难以进入纤维内部,使得OH⁻与羰基的相对距离较大,产生有效碰撞的几率相对较小,因此其减量率较低^[5];在水中加入了乙二醇之后,溶液对涤纶的浸润能力增强,水中的OH⁻更易溶解在乙二醇中而容易进入纤维内部并与羰基反应,使减量率提高。而当乙二醇质量分数到达一定值后,因为溶液中的OH⁻数量是一定的,OH⁻溶于乙二醇之后,再提高乙二醇质量分数不能增加溶于乙二醇中的OH⁻数量,因此不能继续提高织物减量率。

由此可知,处理后的废水循环回用使减量池中乙二醇质量分数增加时,可以使得减量效率有较大的提高。为达到涤纶相同的减量效果,可适当降低减量时间、减量温度和碱度。在实际的生产中,应注意减量过程中乙二醇质量分数的变化,避免乙二醇质量分数过高,造成织物过分减量,破坏涤纶结构。

而随着循环次数的增加,当乙二醇达到一定质量分数时,可以从工艺路线中排放出去进行乙二醇的回收处理。整个工艺中,少部分的超滤浓缩液用酸析处理以回收对苯二甲酸,纳滤透过液可以实现水、碱、乙二醇的循环,达到资源的综合利用。

3 结论

1) 超滤-纳滤膜组合工艺可大幅度去除碱减量废水中的COD,去除率可达80%以上,得到的含碱溶液可以回用。

2) 涤纶织物的减量率受温度、时间、碱度和织物本身材质的影响。温度越高,处理时间越长,碱度越大,织物的减量率越高。同时不同的涤纶织物因其本身的纤维形态结构不同,减量率也有所不同。

3) 膜透过液循环回用使减量过程中乙二醇质量分数的增加,可促进涤纶减量,使涤纶织物的减量率升高。在含有一定量乙二醇的减量过程中,可适当降低减量时间以达到相同的减量效果,从而提高涤纶减量工艺的生产效率。

4) 采用超滤-纳滤膜组合工艺处理碱减量废水,可以实现对苯二甲酸、水、碱、乙二醇的回收及综合利用。

参考文献(References)

- [1] 郭茂新,周慧华. 碱减量废水处理技术试验研究[J]. 工业用水与废水, 2003, 31(2): 23-25.
Guo Maoxin, Zhou Huihua. A study on the technology for the treatment of waste water from alkali decrement[J]. Industrial Water & Wastewater, 2003, 31(2): 23-25.
- [2] 朱潇潇,刘锐. 膜分离技术在造纸废水中的应用[J]. 实验室科学, 2008(2): 77-79.
Zhu Xiaoxiao, Liu Rui. Membrane separation technology in the paper wastewater treatment[J]. Laboratory Science, 2008(2): 77-79.
- [3] Ben A A, Bougrin K, Soufiaoui M. Chemoselective synthesis of benzimidazoles on silica treated with thionyl chloride[J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44(31): 5935-5937.
- [4] Tsuru T, Shutou T, Nakao S, et al. Peptide and amino-acid separation with nanofiltration membranes[J]. Separation Science and Technology, 1994, 29(8): 971-984.
- [5] 郭静,徐德增,蔡月芬. 涤纶与改性涤纶在乙醇中的减量处理[J]. 纺织学报, 2001, 22(6): 56-57.
Guo Jing, Xu Dezheng, Cai Yuefen. Reduction of polyester and modified polyester in ethanol[J]. Journal of Textile Research, 2001, 22(6): 56-57.
- [6] 黄志向,马帮奎,刘小云. 防寒涤纶面料碱减量处理影响因素及对面料后整理效果的影响研究[J]. 合成技术及应用, 2010, 25(1): 44-49.
Huang Zhixiang, Ma Bangkui, Liu Xiaoyun. Study on alkali deweighting processing and functional finishing of cold-proof garment fabrics[J]. Synthetic Technology & Application, 2010, 25(1): 44-49.
- [7] 廉志军. 改性聚酯纤维碱减量研究[J]. 印染, 2005, 31(6): 1-5.
Lian Zhijun. Study on alkali peeling of modified polyester fiber[J]. Dyeing & Finishing, 2005, 31(6): 1-5.
- [8] 徐蔚. 涤纶仿真丝连续碱减量工艺研究[J]. 东华大学学报, 2002, 28(1): 26-32.
Xu Wei. Study on silk-imitation polyester continuous alkali peeling process[J]. Journal of Donghua University, 2002, 28(1): 26-32.
- [9] 张广知,崔丽. 碱减量对超细涤纶纤维织物性能的影响[J]. 纺织科学研究, 2009, 20(2): 42-50.
Zhang Guangzhi, Cui Li. Effect of alkali reduction on the properties of superfine polyester fiber fabric[J]. Textile Science Research, 2009, 20(2): 42-50.
- [10] 林泳安,王思捷. 涤纶弹性针织物碱减量工艺及优化[J]. 针织工业, 2012(9): 23-25.
Lin Yong'an, Wang Sijie. Alkali reduction process and optimization of polyester knitted fabrics[J]. Knitting Industries, 2012(9): 23-25.

(责任编辑 刘志远)