

基于纳滤技术的印染废水中碳酸钠和硫酸钠 高效分离及回用染布研究

李忠华¹, 常娜², 陈董根³, 谢厚鹏³, 刘鹏^{3*}, 王海涛^{1*}

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 3. 浙江津膜环境科技有限公司, 绍兴 312000)

摘要: 印染废水中高盐分的存在要求对其水及无机盐资源实行循环利用. 其中, 主要含盐组成为碳酸钠与硫酸钠. 在常规废水处理流程中, 硫酸钠的回收备受重视, 而经济价值较高的碳酸钠回收却被忽略. 本研究基于纳滤技术, 针对混盐溶液与实际印染废水实施碳酸钠与硫酸钠的分离实验. 通过 pH 值调节实现 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的转化, 纳滤工艺实现 HCO_3^- 与 SO_4^{2-} 分离, 进而蒸发得到的固体盐回用于染布工序. 实验表明, 当溶液 pH 为 8.1 时, CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- 的转化率最大, 有利于纳滤分盐; 进水压力小更有利于 HCO_3^- 的分离回收, 混盐溶液中试验分离盐效果明显, SO_4^{2-} 被高效截留, HCO_3^- 呈现负截留状态. 印染废水分盐试验中, 纳滤装置对 SO_4^{2-} 截留率可达 97.58%, HCO_3^- 截留率为 -57.07%, 分离度可达 220, 分盐效果显著. 得到的固体碳酸钠和硫酸钠盐回用染布, 染布色差均小于 1. 纳滤膜技术在处理印染废水及盐分资源回收方面展现出可行性, 但后续仍需对工艺运行参数进一步优化与深入探究.

关键词: 纳滤; 分盐; 碳酸钠; 硫酸钠; 回用染布

中图分类号: TQ028; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0129-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.014

近年来印染行业飞速发展, 已成为国民支柱产业之一^[1], 但其高用水量、高污染、高盐废水产生的特性对环境造成严重危害^[2-6]. 虽然印染废水回用技术逐渐成熟, 净化水回用率也逐年增长, 但实际印染工艺中, 上色残留的印染助剂和染整工序中退浆、丝光等废水处理后极大提高如硫酸钠、氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠等无机盐含量^[7]. 且废水在反渗透系统中盐含量进一步浓缩, 外排膜浓缩液会造成大量

盐分的浪费, 若进入生化系统会影响生化处理效果^[8-9]. 2015 年, 国家颁布了《国务院关于印发水污染防治计划的通知》, 指明国家对水污染防治的政策日趋严厉, 尤其对工业废水经处理后排入环境水体的标准越来越严^[10], 除了限制有机物及氮、磷等指标外, 一些省份对总固体含盐量(以总溶解固体 TDS 计, Total dissolved solid)限制小于 1 000 mg/L 或 1 600 mg/L^[11]. 对“水质、水量”的双限推动了工

收稿日期: 2024-05-07; 修改稿收到日期: 2024-09-18

基金项目: 山东省重点研发计划项目(2022CXGC020416); 兵团科技计划项目(2023AB043); 浙江省重点研发计划项目(2024C03133)

第一作者简介: 李忠华(1998-), 男, 内蒙古呼伦贝尔人, 硕士研究生, 主要研究方向为印染废水成分分析、工业废水处理.

* 通讯作者, 刘鹏, E-mail: liup@jinmo.com.cn; 王海涛, E-mail: wanghaitao@tiangong.edu.cn

引用本文: 李忠华, 常娜, 陈董根, 等. 基于纳滤技术的印染废水中碳酸钠和硫酸钠高效分离及回用染布研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 129-136, 145.

Citation: Li Z H, Chang N, Chen D G, *et al.* Research on efficient separation and reuse of sodium carbonate and sodium sulfate in printing and dyeing wastewater based on nanofiltration technology[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 129-136, 145.

业废水零(近零)排放的需求,目前已成熟的零排放工程将淡水作为新鲜水自用或供给周边工业企业,结晶盐制成工业用盐循环再利用。

目前,许多印染厂采用“膜浓缩+MVR”传统工艺回收废水中盐分,回收率和固体盐质量都有很好的效果^[12-14],但设备投资大,运行成本比较高^[15-16]。近年来涌现出盐溶液直接回用的技术,以阿拉尔市兴美达印染厂采用的“高强度浸没式膜过滤(HMF)+卷式超滤+臭氧+电渗析”盐回用工艺为例,最终硫酸钠以盐溶液的状态回用。为保证工艺运行稳定性,需要加除硬、除碱装置,此方法虽节约了蒸发的能耗成本,但药剂成本增加且大量碳酸钠盐分浪费。纳滤作为介于超滤与反渗透之间的一种膜分离技术,对于分离单、多价盐有着良好效果^[17-21],且具有能耗低、使用药剂少、出水水质好、回收率高等特点^[22-23],Li 等^[24]和 Somrani 等^[25]采用纳滤膜对镁锂混盐进行了分离研究;钱泰宇等^[26]

和吴琮等^[27]基于纳滤技术对氯离子和硫酸根进行了分离提纯研究。本研究采用纳滤膜对印染废水中碳酸钠和硫酸钠盐分进行分离蒸干并回用染布,通过调节 pH 值,将水中 CO_3^{2-} 绝大部分转化为 HCO_3^- ,再采用纳滤膜将 SO_4^{2-} 与其分离。考察纳滤工艺对印染废水中的碳酸盐和硫酸盐分离的可行性,并验证回用盐染布效果,为工程应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试验用水

本试验以新疆阿拉尔市某印染厂水处理车间的“HMF+卷式超滤+臭氧”工艺出水为研究对象,水质情况见表 1。并根据印染废水水质情况,取 1.5 kg 碳酸钠和 10 kg 硫酸钠与 500 L 纯净水混匀,配置混盐溶液(碳酸钠质量浓度 3 g/L、硫酸钠质量浓度 20 g/L)进行纳滤分盐的预实验。

表 1 实验用水水质
Table 1 Water quality of test water

pH	浊度/NTU	色度/度	电导率/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	COD 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	CO_3^{2-} 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	HCO_3^- 质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
11.6	0~3	20~50	25 000~45 000	70~100	15 000~20 000	1 200~2 200	0~20

1.2 工艺流程及试验装置

试验工艺流程如图 1 所示,将混盐溶液或印染废水分别预先调节 pH 值,后通过供水泵和高压泵将水供给到纳滤装置进行盐离子分离,通过调节进水压力和回流比,改变实验装置运行状态,收集纳滤装置的产水和浓水进行水质检测,验证盐离子分离效果和分盐工艺可行性。

本试验的纳滤装置由进水箱、产水箱、浓水箱、

纳滤膜、供水泵、高压泵、保安过滤器及控制柜等组成。其中纳滤膜元件是 DK300F40 型纳滤膜,详细参数见表 2。

其他药剂主要为配置混盐溶液的碳酸钠和硫酸钠以及调节 pH 值所用的氢氧化钠和硫酸。硫酸钠,分析纯,上海展云化工有限公司;碳酸钠、氢氧化钠及硫酸均为分析纯,浙江中星化工试剂有限公司。

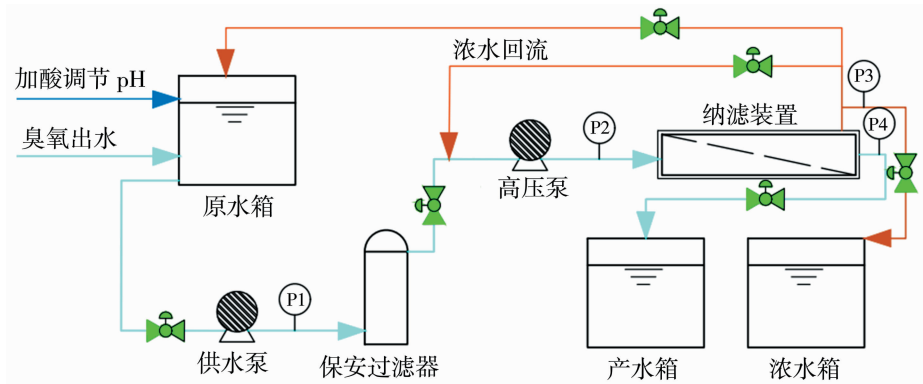


图 1 工艺流程图
Fig. 1 Process flow chart

表 2 DK300F40 纳滤膜规格参数

Table 2 Specification parameters of DK300F40 nanofiltration membrane						
膜型号	平均流量/ (m ³ · d ⁻¹)	平均 MgSO ₄ 截留率/%	有效面积/m ²	最高温度/℃	耐氯/ (mg · h · L ⁻¹)	格网/mm
DK3030F40	7.2	98	7.9	50	500	1.27

1.3 实验方法

1.3.1 混盐溶液预实验

将配置好的混盐溶液 pH 在 8.0~8.5 范围内进行调节,并测定调节后溶液的碳酸根与碳酸氢根的转化率,确定最佳实验 pH 值;准备充足调节 pH 值后的混盐溶液进行纳滤膜分离盐实验并考察压力对分盐的影响。

1.3.2 印染废水纳滤分离盐实验

根据混盐溶液预实验得出条件进行印染废水的纳滤膜分离盐实验,检测纳滤膜对实际印染废水盐分分离的效果;将实际印染废水所分离出的盐分进行蒸发固化,得到固体盐进行染布小试实验,考察分离盐回用的可行性。

1.4 数据记录处理与水质测定

本实验主要采用人工记录数据.开启运行装置进行分盐实验,调节至设定的进水压力与运行回流比稳定运行后,开始记录纳滤装置的保安过滤器前压力、高压泵后压力、产水压力、浓水压力、产水流量、浓水流量以及回流比等数据,间隔 1 h 记录 1 次数据。

对纳滤膜分离前后各溶液进行 pH 值、色度、浊度、电导率、COD、SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 等水质检测。

pH 值:上海雷磁 pHSJ-4F 仪;色度:上海昕瑞 SD9012AB 色度仪;浊度:哈希 2100Q 便携式浊度仪;电导率:上海雷磁 DDSJ-308A 电导率仪;COD 浓度:快速消解分光光度法(HJ/T 399-2007)测定;SO₄²⁻ 浓度:EDTA 滴定法(SL 85-1994),采用盐酸排除干扰后进行持续加热沸腾,其间加入氯化钡溶液,沸腾陈化后加入氨缓冲液,以铬黑 T 为指示剂,以 EDTA 二钠标准溶液滴定并记录滴定体积,SO₄²⁻ 浓度经计算获得;CO₃²⁻、HCO₃⁻ 浓度:酸碱滴定法(SL 83-1994),分别以酚酞和甲基橙为指示剂,以盐酸标准溶液滴定,以 CaCO₃ 为计算总碱度和酚酞碱度,进一步计算 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 浓度。

实验的纳滤装置对 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 的截留率按式(1)进行计算,结果保留 4 位有效数字。

$$R=(1-\frac{C_e}{C_i})\times 100\%$$

(1)

式中:R 为纳滤装置的截留率,%;C_e 为纳滤产水 SO₄²⁻ 或 HCO₃⁻ 的质量浓度,mg/L;C_i 为纳滤进水 SO₄²⁻ 或 HCO₃⁻ 的质量浓度,mg/L。

溶液经纳滤装置后,HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度按式(2)进行计算。

$$S=\frac{C_{ec}/C_{es}}{C_{rc}/C_{rs}}$$

(2)

式中:S 为 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度;C_{ec} 为纳滤产水 HCO₃⁻ 的质量浓度,mg/L;C_{es} 为纳滤产水 SO₄²⁻ 的质量浓度,mg/L;C_{rc} 为纳滤浓水 HCO₃⁻ 的质量浓度,mg/L;C_{rs} 为纳滤浓水 SO₄²⁻ 的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 混盐溶液预实验

2.1.1 混盐溶液 pH 值调节

实际印染废水一般具有超过 10 的高 pH 值特性,在此范围的印染废水中含有大量的 CO₃²⁻ 和部分 HCO₃⁻,将其进行酸化处理调节 pH 值到 8.0~8.5 的范围,此时可最大限度地 将 CO₃²⁻ 转化为 HCO₃⁻;而 pH 值再继续调小,则 HCO₃⁻ 将转化为 H₂CO₃,当 pH 值降至 4.3 时,则全部转化为 H₂CO₃^[28].为保障 HCO₃⁻ 的较多生成且避免 H₂CO₃ 的产生,探究最适 pH 值,采用混盐溶液进行 pH 值最适调节预实验,将混盐溶液 pH 值分别调节为 8.0、8.1、8.2、8.3、8.4 和 8.5,检测原水和调节 pH 值后的各水溶液的 SO₄²⁻、CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的质量浓度,实验结果如图 2 所示.在酸化阶段由于投加 H₂SO₄ 使混盐溶液的 pH 值降低,同时带入了大量的 SO₄²⁻ 于原水溶液,使酸化后的水溶液中的 SO₄²⁻ 含量普遍有一定上升,调节的 pH 值越低则所需投加酸量越高,检测出的 SO₄²⁻ 随之增高.CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 质量浓度在 pH 值 8.5~8.0 的范围内基本呈现负相关现象,其原因在于溶液中的 CO₃²⁻、HCO₃⁻ 和 H₂CO₃ 解离平衡.随着 pH 值降低至 8.1,CO₃²⁻+H⁺====HCO₃⁻ 朝正方向进行,大量的 CO₃²⁻ 转化为 HCO₃⁻,导致 CO₃²⁻ 质量浓度由 1 650

mg/L 逐渐降低至 262 mg/L, HCO_3^- 质量浓度由 0 增长到最高值 1 471 mg/L, 此时 HCO_3^- 的转化率最大为 89.16%。当溶液调节的 pH 值小于 8.1 时, 当前反应继续朝正向进行, 但同时酸化过多使部分已转化的 HCO_3^- 将与 H^+ 结合生成 H_2CO_3 , 最终分解成 CO_2 和 H_2O , 导致 HCO_3^- 呈现略微下降趋势, 所以调节过高和过低的 pH 值都将导致溶液的 HCO_3^- 浓度减少, 不利于后续分离盐离子实验的进行。最终确定酸化处理调节 pH 值在 8.1 左右。

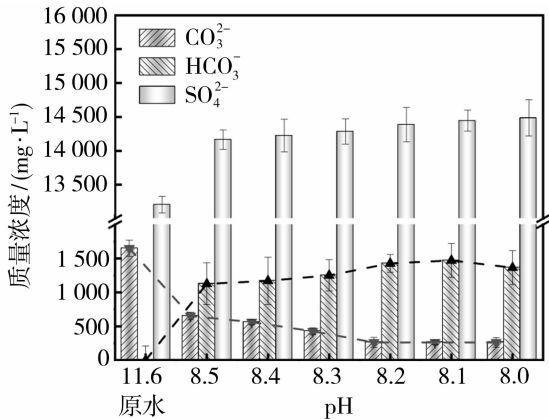


图 2 调节溶液 pH 值各离子浓度变化
Fig. 2 Change of ion concentration by adjusting the pH value of the solution

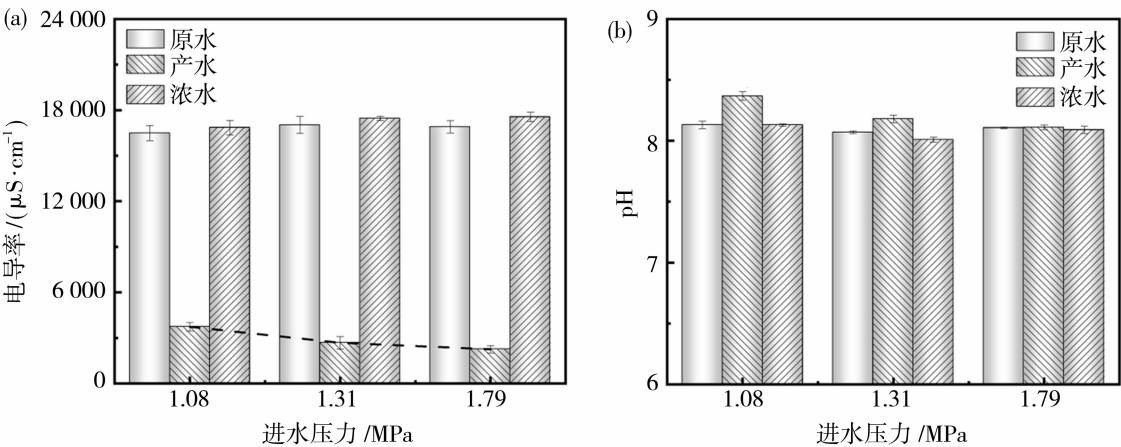


图 3 不同进水压力原水、产水和浓水的电导率情况(a)及 pH 值情况(b)
Fig. 3 The conductivity(a) and pH (b) of raw water, produced water and concentrated water under different inlet pressure

大量透到产水侧同时造成浓水侧的减少, HCO_3^- 的水解产生 OH^- 大于电离产生的 H^+ , 最终导致产水和浓水的 pH 值相应的上升和下降。

纳滤装置运行时, 水在压力的作用下透过膜片, 截留下的大量盐离子造成膜两侧形成浓度梯度, 浓度梯度驱动盐离子进而通过膜片。当进水压力提升

2.1.2 混盐溶液调压实验

将混盐溶液 pH 值调节至 8.1 左右进行初步中试试验以考察进水压力对盐分离程度的影响。为适应中试设备便于调节进水压力, 采用浓水回流至原水箱后通过调节回流阀来控制进水压力。分别将回流量调节至 3.6、3.1 和 2 m^3/h , 对应的进水压力分别为 1.08、1.31 和 1.79 MPa, 分别测定不同进水压力下的进水、产水及浓水的电导率和 pH 值, 结果如图 3 所示。纳滤膜进行分离盐实验时, 不同进水压力条件所得的浓产水电导率不同, 由图 3(a)可得, 当进水压力较小时, 产水的电导率更高; 当进水压力较高状态运行时, 产水电导率明显下降。由于纳滤膜其截留分子量介于反渗透和超滤之间^[29-31], 自身具有特殊的道南效应^[32], 能够截留大部分小分子有机物和高价态盐类, 而能够透过低价态(一般为二价)离子^[33]。此外在升高压力时, 产水通量升高导致盐的截留率提高, 而较于一价盐, 二价盐透过去的速率更慢, 产水电导率下降, 所以在较低进水压力时产水中的 HCO_3^- 具有更高浓度, 更有益于碳酸盐的直接回用。由图 3(b)可以看出, 经过纳滤装置的产水 pH 值相较原水明显升高, 浓水 pH 值呈现下降现象, 进一步表明纳滤膜分离盐具有明显效果, 由于 HCO_3^-

时, 随着压力的升高产水率增大, 虽然在浓度梯度的驱动下 HCO_3^- 离子量较之前转移得更多, 但产水中的 HCO_3^- 浓度呈下降趋势, 高盐浓度的产水更有益于实现碳酸盐的直接回用。综上, 在保障产水的情况下, 尽可能降低进水压力有利于 HCO_3^- 的分离回用。

2.1.3 混盐溶液中试试验

启用混盐溶液进行正式纳滤分盐中试试验,将浓水回流至高压泵前并调节回流量以调整进水压力,将进水压力调节至 1.90 MPa,若小于此进水压力则无明显产水产出.纳滤装置在稳定压差 0.02 MPa 状态下运行,记录运行时的浓产水流量以及回流量,测定原水、产水和浓水的电导率及 pH 值,结果如表 3 所示.系统的水回收率仅有 50%,经过纳滤分离后的产水电导率大幅下降,pH 值略微上升,浓水相应数值与之相反,此现象与之前一致,分离效果初步呈现.

表 3 混盐溶液纳滤分离结果

Table 3 Nanofiltration separation results of mixed salt solution			
项目	流量/(m ³ ·h ⁻¹)	电导率/(μS·cm ⁻¹)	pH
原水	—	23 100	8.07
产水	0.05	3 730	8.16
浓水	0.05	42 800	7.98

表 4 混盐溶液纳滤分离结果

Table 4 Nanofiltration separation results of mixed salt solution					
项目	SO ₄ ²⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ 质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ 截留率/%	HCO ₃ ⁻ 截留率/%
原水	14 155	未检出	1 383		
产水	1 120	未检出	1 664	92.09	-20.32
浓水	25 370	未检出	1 182		

2.2 印染废水分盐试验

2.2.1 印染废水中试试验

根据纳滤装置对混盐溶液的分盐实验结果,初步证明分离 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 以及回收碳酸盐的可行性,调节系统回流量使进水压力处于较小且保障明显产水的状态,经前处理后的臭氧出水的实际印染废水调节 pH 值在 8.1 左右进行纳滤膜分盐,并采取长期实时记录运行数据的模式检验盐离子分离效果和设备运行稳定性.经历近 40 h 的连续运行,纳滤装置对印染废水中 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离依然保持稳定运行,进水压力和浓水压力分别稳定在 2.20 MPa 和 2.18 MPa,压差维持在 0.02 MPa.纳滤系统的回收率保持在 50% 上下浮动,在进水压力不变的情况下水通量保持在 5 L/(m²·h) 的稳定状态.本次试验选取的是 GE 的 DK3030F40 型纳滤膜进行分盐,其本身对二价盐离子的截留性能较好,更有利于分离出 SO₄²⁻,耐高温 50 ℃ 和 1.27 mm 格

分别测定均匀的纳滤原水、产水及浓水中的 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻,并计算 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度和纳滤膜对 2 种离子的截留率,结果如表 4 所示.纳滤膜的聚电解质材料中部分官能团发生解离效应,导致部分膜呈现本征负电性或正电性,而不同价态的阴离子在本征负电性的纳滤膜电解质体系中截留程度不同^[34],表现出截留二价盐离子而透一价盐离子和水分子的特性^[35].对于 HCO₃⁻ 则产生了负截留现象,由于大部分 SO₄²⁻ 被纳滤膜截留,原水侧盐含量不断升高,导致浓度差变大,阴阳离子则趋向于从原水侧转移至产水侧,为保持产水侧溶液始终呈现电中性,则 HCO₃⁻ 较多地转移至产水侧最终导致产水中出现较高浓度的 HCO₃⁻.纳滤装置对硫酸盐的分离效果十分明显,截留二价盐离子性能较好,纳滤产水中的 SO₄²⁻ 质量浓度仅为 1 120 mg/L,截留率达 92.09%.本实验主要针对碳酸盐的分离与回用,由混盐溶液实验结果可知纳滤装置对于 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离具有可行性.

网对于试验长期稳定运行起着重要作用,此外,试验所用印染废水经过一系列工艺处理后,COD 质量浓度通常处于 100 mg/L 以下,浊度一般小于 3 NTU,优良的水质情况也能保障纳滤膜长期稳定进行分盐.

采用纳滤膜在 2.20 MPa 的运行压力下将印染废水中的 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 进行分离,分离效果如图 4 所示.HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度是以产水和浓水中盐离子浓度比值计算而来,数值大小可直接代表对 2 种离子的分离程度,印染废水经过纳滤装置进行盐离子分离,HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的分离度可达到 220.比对原水、产水和浓水中各 SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 的质量浓度占比,原水的[HCO₃⁻]/[SO₄²⁻]约为 0.09,浓水和产水的[HCO₃⁻]/[SO₄²⁻]分别在 0.03 和 5.76 左右,产水和原水及浓水相差较大,则整体的 HCO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 分离度较高.纳滤分离盐的水质数据如表 5 所示,其中产水、原水和浓水的 pH 值分别为 8.3、8.1 和 7.8,产水 pH 值升高是由其存在更多

的 HCO_3^- 导致. 在纳滤浓水中 SO_4^{2-} 的质量浓度由原水中的 17 330 mg/L 浓缩至 38 020 mg/L, 产水中仅有 420 mg/L 的 SO_4^{2-} 存在, 纳滤膜对 SO_4^{2-} 截留率可达 97.58%, 与此纳滤膜对 MgSO_4 的平均截留率为 98% 的性能相符. 此外, 在膜分离的过程中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 时刻进行相互转化, 最终的产水和浓水端由于 pH 值不同, 2 种离子的转化程度也有所不同.

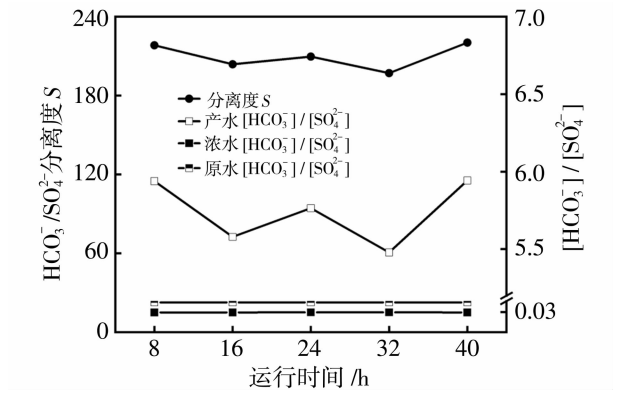


图 4 纳滤膜分离印染废水盐离子分离情况
Fig. 4 Separation of salt ions from printing and dyeing wastewater by nanofiltration membrane

经过纳滤系统后, 产水的水质通过膜分离作用变得更好, COD、色度及浊度都有明显的去除, 而将部分污染物质浓缩, COD 质量浓度达 136 mg/L, 色度 41 度和浊度 2.7 NTU, 由于原水水质较好, 所得

浓水水质尚佳. 综上所述, 采用纳滤膜分离 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} , 从而达到分离废水回用碳酸钠和硫酸钠的目的是可行的.

2.2.2 回用染布实验

将分离后的印染废水纳滤产水调节 pH 值至 11~12, 将 HCO_3^- 转化为 CO_3^{2-} 后同纳滤浓水分别进行蒸干取用固体, 产水固化物和浓水固化物分别代替染布工艺的碱和盐进行回用. 以工业元明粉和纯碱染布小样作为对对照样, 进行实验 1 以回用碳酸钠和工业元明粉为助剂进行染布验证碳酸钠的回用可行性和实验 2 以回用硫酸钠和工业纯碱为助剂进行染布验证回用硫酸钠的可行性. 染布地方在绍兴某印染有限公司, 染布由色差仪对照分析, 结果如表 6 所示.

两组实验的 CMC_{DE} 值均小于 1, 代表实验组染布色差明显, 结果合格. 但采用回用碳酸钠代替工业纯碱进行实验的 1 组结果处于警告, 虽然仍是合格但存在略微色差, 可能是由于分离纯度不足或分离后的水质存在其他污染问题所导致. 此外, 在回调产水 pH 值时也有可能因回调偏大偏小造成实验染布效果不是最佳. 总体而言, 采用纳滤膜分离印染废水中的碳酸钠和硫酸钠, 然后分别进行回用具有一定的可行性, 可优化预处理工艺和分离过程中的操作条件后进行大规模的分离盐回用工程应用.

表 5 分离试验水质情况								
Table 5 Water quality of separation experiment								
水样	pH	浊度/NTU	色度/度	电导率/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	COD 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	CO_3^{2-} 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	HCO_3^- 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
原水	8.1	2.7	34	39 100	96	17 330	426	1 589
产水	8.3	0.4	13	8 550	65	420	1 014	2 496
浓水	7.8	2.7	41	53 000	136	38 020	150	1 026

表 6 回用碳酸钠和硫酸钠染布结果								
Table 6 Reuse of sodium carbonate and sodium sulfate dyeing results								
批次	光源名称	CMC_{DL}	CMC_{Da}	CMC_{Db}	CMC_{DC}	CMC_{DH}	CMC_{DE}	合格/不合格
实验 1	D65 10 Deg	1.90	−0.43	−0.19	−0.37	−0.30	0.89	警告
	F02 10 Deg	1.90	−0.27	−0.18	−0.19	−0.26	0.81	警告
实验 2	D65 10 Deg	0.45	0	−0.04	0.01	−0.04	0.18	合格
	F02 10 Deg	0.48	0.06	0.02	0.05	0.03	0.19	合格

注: CMC 为 Colour Measurement Committee(测色委员会)色差公式, 用于计算颜色之间的差异; DL 代表颜色深浅、Da 代表红到绿的颜色分量、Db 代表黄到蓝的颜色分量、DC 代表颜色鲜艳度、DH 代表色相. DE 代表总色差, 纺织行业基本用此色差式, 小于等于 0.75 为合格, 大于 1 为失败.

3 结论

采用纳滤膜工艺,以混盐溶液和实际印染废水为对象进行碳酸钠和硫酸钠的分离,通过调控溶液pH值实现 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的相互转化,进而进行分离蒸发回用染布的目的。

1) 依据印染废水的含盐量配置相似的盐水溶液进行分盐调控pH值预实验,当溶液pH值为8.1时, CO_3^{2-} 转化为 HCO_3^- 的转化率最大,可达89.16%,有利于后续纳滤分盐过程。进行混盐溶液分盐预实验时,进水压力小更有利于 HCO_3^- 的分离回收。混盐溶液中试试验分离盐效果明显, SO_4^{2-} 被高效截留, HCO_3^- 呈现负截留状态。

2) 进行印染废水分盐试验时,采用纳滤装置能够长期稳定运行,对 SO_4^{2-} 截留率可达97.58%, HCO_3^- 截留率为-57.07%,分离度可达220,分盐效果明显。分离后得到的碳酸钠和硫酸钠分别回用染布,相较于工业盐和碱的染布色差均小于1,结果合格。但可能存在溶液杂质或分离纯度等问题,导致碳酸钠回用染布略微不足,可优化工艺,进一步完善回用性。

参考文献:

- [1] Li F, Xia Q, Gao Y Y, *et al.* Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor[J]. *Environ Sci-Wat Res Technol*, 2018, 4(2): 272—280.
- [2] Asghar A, Raman A A, Daud W. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review[J]. *J Clean Prod*, 2015, 87: 826—838.
- [3] Yang C, Li L, Shi J L, *et al.* Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane[J]. *J Hazard Mater*, 2015, 284: 50—57.
- [4] Zou X L. Combination of ozonation, activated carbon, and biological aerated filter for advanced treatment of dyeing wastewater for reuse[J]. *Environ Sci Pollut R*, 2015, 22(11): 8174—8181.
- [5] Katheresan V, Kansedo J, Lau S Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review[J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6(4): 4676—4697.
- [6] 吉生军, 严正星. 预处理-反渗透耦合工艺深度处理印染废水[J]. *现代化工*, 2021, 41(8): 214—217.
- [7] Hasanbeigi A, Price L. A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16(6): 3648—3665.
- [8] 张淑芬. 中国染料工业现状与发展趋势[J]. *化工学报*, 2019, 70(10): 3704—3711.
- [9] 张春祥, 王江波. 活性染料染棉常见异常分析[J]. *当代化工*, 2015, 44(5): 1012—1014.
- [10] 中国纺织经济研究中心, 东华大学, 环境保护部环境标准研究所, 等. GB 4287—2012, 纺织染整工业水污染物排放标准[S]. 北京: 中国环境出版社, 2012.
- [11] 施小林, 王大新, 楼书悻, 等. 电渗析技术在水泥厂废水零排放处理中的应用[J]. *环境工程*, 2021, 39(7): 179—184.
- [12] 张 军, 宋萌萌, 高 兴, 等. 以MVR为核心的含盐废水处理工艺设计[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 109—114.
- [13] 许加海, 万树春, 王乃琳, 等. 石化高盐废水处理及零排放回用[J]. *工业水处理*, 2020, 40(5): 122—125.
- [14] 伦宇龙, 周新河, 李 茸, 等. 高含盐废水减量化及零排放方案初探[J]. *现代化工*, 2021, 41(5): 217—221, 225.
- [15] 徐艺铭, 刘永红, 王 宁. 高盐印染废水处理技术研究进展[J]. *应用化工*, 2020, 49(11): 2859—2863.
- [16] 李 猛. 高盐印染废水深度处理的“纳滤-正渗透-膜蒸馏”膜技术及耦合工艺研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2020.
- [17] 厉 阳. 煤化工废水近零排放分盐技术工业应用[J]. *给水排水*, 2022, 58(9): 44—50.
- [18] 张小亚, 苑宏英, 石雪莉, 等. 氯化钠/硫酸钠体系的纳滤分盐试验分析[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(5): 111—117.
- [19] 丁华烘, 郑 彤, 葛宇航, 等. 高渗透选择性纳滤膜的制备及其分盐性能[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(2): 103—109.
- [20] 张兆钢, 梁松苗, 田长周, 等. 高压纳滤膜在浓盐水资源化利用中的应用研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(6): 146—152.
- [21] 陈 伟, 刘 丹, 刘琼琼, 等. 纳滤-反渗透集成膜用于高盐废水脱盐分质的中试研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(12): 208—212.
- [22] Wang H, Yang Y, Li X J. Removal of chemical organics and chromaticity from printing and dyeing wastewater using nanofiltration membrane[J]. *Asian J Chem*, 2014, 26(8): 2318—2320.
- [23] 赵长伟, 唐文晶, 贾文娟, 等. 纳滤去除水中新兴污染

- 物的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2021, 41(1): 144—151.
- [24] Li Y, Zhao Y J, Wang H Y, *et al.* The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine[J]. Desalination, 2019, 468: 114081.
- [25] Somrani A, Hamzaoui A H, Pontie M. Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO)[J]. Desalination, 2013, 317: 184—192.
- [26] 钱泰宇, 孙楠, 祝敏, 等. 国产高压纳滤膜在化工废水零排放分盐系统中的应用研究[J]. 膜科学与技术, 2023, 43(1): 139—143.
- [27] 吴琼, 明强, 卢卫, 等. 基于脱硫废水零排放的膜法深度处理工艺研究[J]. 水处理技术, 2022, 48(8): 102—106.
- [28] 罗兴国, 魏昶, 李兴彬, 等. 真空制盐中碳酸根离子的转化与阻垢防垢[J]. 精细化工, 2020, 37(12): 2571—2577.
- [29] Deon S, Dutournie P, Bourseau P. Modeling nanofiltration with Nernst-Planck approach and polarization layer[J]. AIChE J, 2007, 53(8): 1952—1969.
- [30] Deon S, Dutournie P, Limousy L, *et al.* The two-dimensional pore and polarization transport model to describe mixtures separation by nanofiltration: Model validation[J]. AIChE J, 2011, 57(4): 985—995.
- [31] Wang T, Zhao C W, Li P, *et al.* Fabrication of novel poly(*m*-phenylene isophthalamide) hollow fiber nanofiltration membrane for effective removal of trace amount perfluorooctane sulfonate from water[J]. J Membr Sci, 2015, 477: 74—85.
- [32] Ortiz-Albo P, Ibanez R, Urtiaga A, *et al.* Phenomenological prediction of desalination brines nanofiltration through the indirect determination of zeta potential[J]. Sep Purif Technol, 2019, 210: 746—753.
- [33] 郭世伟, 郑力玮, 罗建泉, 等. 纳滤膜在高盐废水处理中的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2): 175—182.
- [34] 赛世杰. 纳滤膜在高盐废水零排放领域的分盐性能研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(9): 75—78.
- [35] 陆至彬, 谢星, 鲁思达, 等. 基于代理模型的含盐废水多级纳滤系统的过程优化设计[J]. 化工学报, 2021, 72(3): 1400—1408.

Research on efficient separation and reuse of sodium carbonate and sodium sulfate in printing and dyeing wastewater based on nanofiltration technology

LI Zhonghua¹, CHANG Na², CHEN Donggen³,
XIE Houpeng³, LIU Peng³, WANG Haitao¹

- (1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China;
3. Zhejiang Jinmo Environmental Technology Co., Ltd., Shaoxing 312000, China)

Abstract: The existence of high salinity in printing and dyeing wastewater requires the recycling of water and inorganic salt resources. Among them, the main salt compositions are sodium carbonate and sodium sulfate. In the conventional wastewater treatment process, the recovery of sodium sulfate is highly valued, while the recovery of sodium carbonate with high economic value is neglected. In this study, based on nanofiltration technology, the separation experiment of sodium carbonate and sodium sulfate was carried out for mixed salt solution and actual printing and dyeing wastewater. The conversion of CO_3^{2-} and HCO_3^- is realized by pH adjustment, and the separation of HCO_3^- and SO_4^{2-} is realized by nanofiltration process, and then the solid salt obtained by evaporation is reused in the dyeing process. The results show that when the pH value of the solution is 8.1, the conversion rate of CO_3^{2-} to HCO_3^- is the highest, which is beneficial to nanofiltration. The small influent pressure is more conducive to the separation and recovery of

(下转第 145 页)