文章编号:0253-9721(2007)09-0068-04

酸性媒介染料循环染色技术

郝旭
(辽东学院 服装与纺织学院,辽宁 丹东 118003)

摘 要 为解决传统羊毛酸性媒介染料后媒法染色残液对环境的影响,减轻含铬废水处理压力,采用二浴循环染色技术对传统羊毛酸性媒介染料后媒一浴染色法进行改进,改进后的染色新工艺可以做到初染液及媒染液循环使用,节约了染料,并降低了含铬废水的排放。在传统工艺和新工艺条件下对染色样进行色光、皂洗牢度和摩擦牢度测试,结果表明新工艺既达到了传统工艺染色标准又利于保护环境。

关键词 酸性媒介染料;后媒法染色;铬盐;污染;循环染色
中图分类号:TS193.63 文献标识码:A

Recycled use of acid mordant dyes

HAO Xu
(*Clothing and Textile College, Eastern Liaoning University, Dandong, Liaoning* 118003, *China*)

Abstract To solve the problem of adverse influence on the environment exerted by the residue dye liquid from traditional dyeing of wool with acid mordant dyes by after-chroming, and to lessen the pressure of chromium-containing waste water treatment, the dyeing method was modified by adopting two-bath dyeing technique in which the initial dyeing liquid and mordant dyeing liquid could be used in the recycled way, thus saving dyestuff and reducing the drainage of chromium-containing waste water. The color shade, soaping fastness, and fastness to rubbing of the dyed samples by both traditional and new technique were tested and the results showed that the new technology can live up to the standard of the traditional dyeing and protect the environment as well.

Key words acid mordant dye; after-chrome-dyeing; chromate; pollution; recycled use of dyes

酸性媒介染料以其优良的染色牢度、低廉的价格、浓深丰满的色泽、染制品良好的手感而成为一种重要的毛用染料。目前,全世界毛用染料的 35 %都属于媒介染料,年消耗量为7 700 t,其中我国占总消耗量的 29 %[1]。但在使用这种染料时,染色废水中残留的含铬媒染剂对环境造成的污染是非常严重的。在铬污染中以六价铬最为严重,六价铬的毒性比三价铬要高 100 倍[2]。我国规定水中六价铬的含量标准应小于0.5 mg/L[3]。中国是毛制品生产大国,每年毛纺染色产生的废水给污水处理造成巨大压力,相关行业的科技人员正在努力解决这些问题。媒介染料染色污染问题也得到社会的广泛关注,人们试图寻找降低铬污染物排放的方法。目前毛用活性染料从价格和颜色上还取代不了媒介染料,低铬染色及小浴比染色法降低铬污染还不甚理想。本文从新的角度探求减少铬污染废水排放且不降低染制品综合性能的方法,达到既维护产业发展又保护环境的目的。

1 实验部分

1.1 仪器及材料

仪器:HHS 21.6 恒温水浴锅,721 分光光度计,AL-104 型电子天平,25 型酸度计,Color-eye-3100 型测色配色仪,SW-12AII 型耐洗色牢度机,Y571A 型染色摩擦牢度实验机,YG(B)026D-250 电子织物强力机等。

收稿日期:2006-03-27 修回日期:2007-01-12
作者简介:郝旭(1964—),男,高级实验师。主要从事轻化工程、测色与配色及环境保护技术的研究。E-mail:cnlnhx@163.com。

药品:媒介宝蓝 B(100 %,分子结构见图 1),冰醋酸(C. P),浓硫酸(C. P),红矾(C. P),元明粉(C. P),邻苯二甲酸氢钾(G. R),氯化钾(G. R),皂片等。

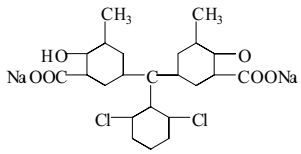

图 1　媒介宝蓝 B

Fig.1　Mordant Light Blue B

材料:纯毛凡立丁呢,多纤维贴衬织物(符合 GB 11404),白布。

1.2　测试方法

1.2.1　药品的配制

将染料配成2 g/L溶液,冰醋酸配成40 g/L 溶液,浓硫酸配成1 mol/L溶液,红矾配成40 g/L溶液,元明粉配成40 g/L溶液,邻苯二甲酸氢钾配成标准溶液,肥皂配制5 g/L,氯化钾配成饱和溶液备用。

1.2.2　最大吸收波长的测定

通过在 721 分光光度计上的可见光范围内测定染料的光密度,得到该染料的最大吸收波长为490 nm。

1.2.3　媒介宝蓝 B最大吸收波长处的工作曲线

以 λ_{max} = 490 nm为工作波长测定染液光密度 A_1、A_2。

上染百分率 $X = 1 - A_2 V_2 / A_1 V_1 \times 100\ \%$

式中:A_1 为染前染液光密度;A_2 为染后染液光密度;V_1 为染前染液体积;V_2 为染后染液体积[4]。做出染后液中未上染染料百分率 $Y(A_2 V_2 / A_1 V_1 \times 100\ \%)$和光密度 A 工作曲线图,如图 2 所示。

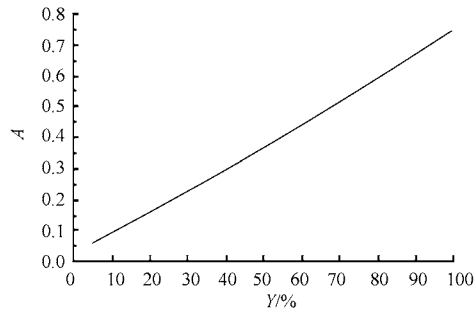

图 2　媒介宝蓝 B在酸性条件下的工作曲线

Fig.2　Working curves of Mordant Light Blue B in acid conditions

1.3　传统染色工艺与循环染色工艺

传统染色工艺处方:宝蓝 B 1 %(o. w. f),硫酸 0.25 mL,醋酸0.1 mL,红矾0.2 mL,织物2 g,浴比 1∶50,染色曲线见图 3。

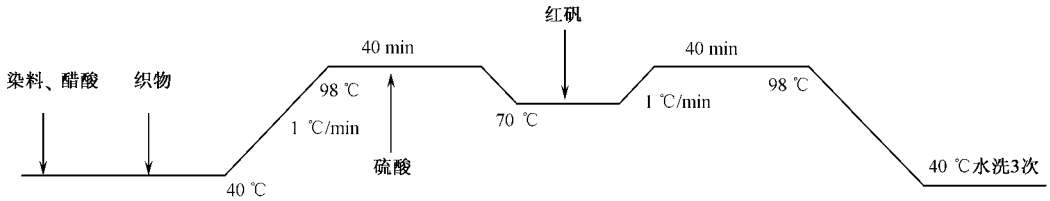

图 3　传统染色工艺温度曲线

Fig.3　Temperature curves of traditional dyeing process

传统染色工艺:配制染液→初期染色→媒染→水洗,染色具体操作按图 3 进行。然后进行第 2 次染色,第 3 次染色。

循环染色第 1 节工艺处方:宝蓝 B 1 %(o. w. f),硫酸0.25 mL,元明粉5 mL,织物2 g,浴比1∶50,染色曲线见图 4;循环染色第 2 节媒染工艺处方:媒染剂 0.2 mL,醋酸0.6 mL,浴比 1∶50,染色曲线见图 5。

循环染色工艺:第 1 节,配制染液→初期染色,具体操作按图 4 进行;第 2 节,配制媒染液→媒染→水洗,具体操作按图 5 进行。按首次染色→第 1 次

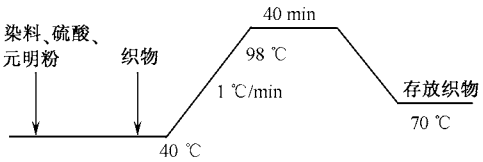

图 4　循环染色工艺第 1 节温度曲线

Fig.4　Temperature curves of the first section in circular dyeing process

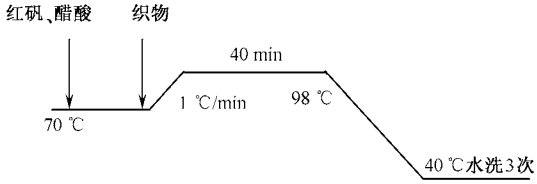

图 5　循环染色工艺第 2 节温度曲线

Fig.5　Temperature curves of the second section in circular dyeing process

染色→第 2 次循环染色的过程进行。

在相同条件下,用传统染色工艺染色的织物为 B 和 B1;循环染色工艺首次染色样为 T1,第 1 次循环染色样为 T2,第 2 次循环染色样为 T3,第 3 次循环染色样为 T4。循环染色前次染色第 1 节染色残液循环用于下次染色第 1 节染色,而循环染色前次染色第 2 节染色残液用于下次染色第 2 节染色,循环染色前次染色第 2 节织物水洗液用于后次染色第 2 节染色。实验测得染色前染液的光密度 A_1 为 0.763,首次染色第 1 节染后染液光密度为 0.053,得出染料的上染率为 97.3 %,2 g 试样第 1 次循环染补加染料为 9.73 mL。保持相同的染色条件,后面的染色和测试方法类同。通过多次染色染出若干块织物。用测色配色仪(10°视场)测得织物色差,用耐洗色牢度机、染色摩擦牢度实验机和电子织物强力机测量织物的耐皂洗牢度、干摩擦牢度及强力变化。

2 结果与讨论

2.1 传统染色工艺与循环染色工艺染样对比

以标准样 B 为标准(Standard),B1 为辅助参比标准,在照明体(Illuminant) D_{65}(6500 T)标准光源下测量试样的亮度参数 L^*、色差参数 a^*、色差参数 b^*、色差值 DE。从表 1 试样 B 和 B1 的 DE 值看,虽然二者都是在相同条件下染色,但它们也有一定的色差,这是由于媒介染料染色不稳定造成的,目前还没有有效的解决办法。而试样 T1 是循环染色首次染色样,DE 值比试样 B1 小,但差距不大,这说明传统染色工艺与循环染色工艺可以替换。4 组试样 T1、T2、T3、T4 的 DE 值相差很小,说明循环染色工艺可以较好控制,染制品质量稳定。这 4 组试样的 DE 值有所提高是由于染液中加入助剂元明粉有利于 SO_4^{2-} 把羊毛纤维上 NH_4^+ 结合的铬离子置换出来,使铬离子能与羊毛上的染料充分结合[5]。所有试样的 L^*, a^*, b^* 值较为接近,说明色光较一致。试样的皂洗牢度、摩擦牢度也一致。后 4 块循环染色样断裂强度比传统染色样断裂强度略有下降。

2.2 循环染色工艺分析

配制循环染色第 1 节染色液时,染料的颜色发生改变。传统宝蓝 B 染色液为红棕色,循环染色液为棕红色。从宝蓝 B 结构[6]上看到,其染料分子上有 2 个 —COONa,在染液 pH 值降低后大量的 —COONa 变成 —COOH,染料颜色发生微弱变化,但

表 1 传统染色工艺与循环染色工艺染色试样测量数据

Tab.1 Dyeing sample measurement data in traditional dyeing technology and in circular dyeing technology

试样	L^*	a^*	b^*	DE	皂洗牢度/级	摩擦牢度(沾色)/级	强力/N
B	17.628	8.463	-28.533	0.00	5	4~5	318.3
B1	18.065	8.509	-29.235	0.829	5	4~5	322.4
T1	17.595	9.207	-28.280	0.948	5	4~5	309.4
T2	17.389	9.634	-28.814	1.228	5	4~5	310.2
T3	17.399	9.457	-29.491	1.051	5	4~5	305.9
T4	18.235	8.963	-29.491	1.240	5	4~5	311.7

不影响实验效果。

在循环染色第 1 节染色完成后染液的 pH 值较传统染色工艺 pH 值升高,传统染色工艺初期染色残液 pH 值是 3.6,循环染色第 1 节染色完成后残液的 pH 值是 3.9。这是由于循环染色第 1 节染色液中加入了元明粉,根据蛋白质纤维膜平衡原理,羊毛纤维吸酸增加了。由于实验制定的染液 pH 值为 2.3,酸度不是太高,故对羊毛损伤不大。而第 1 次循环染色第 1 节染色补硫酸也应为 0.25 mL,首次循环染色第 1 节染色残液余酸可忽略。

首次循环染色第 2 节媒染液的 pH 值为 3.6,与传统染色初期染色残液 pH 值一致。媒染后的残液 pH 值上升到 3.9。在第 1 次循环染色第 2 节媒染时,补醋酸应为 0.6 mL,使媒染液 pH 值仍为 3.6 左右。

首次循环染色媒染剂的用量与传统染色媒染剂的用量一致。第 1 次循环染色媒染剂的用量与传统染色媒染剂也一致。虽然每次循环染色媒染剂的量在媒染后略有剩余,但为了工艺操作方便,故每次补加的红矾量相同,这不影响实验效果。首次循环染色媒染后洗涤用水留做补充第 1 次循环染色媒染用水(即补加首次循环染色媒染蒸发的水)。

2.3 循环染色工艺与传统染色工艺对比

传统染色工艺染色时不进行媒介宝蓝 B 染料最大吸收波长的测定,而循环染色工艺要在染色前测定媒介宝蓝 B 染料最大吸收波长,以媒介宝蓝 B 的最大吸收波长确定其染色工作曲线(图 1),以工作曲线为依据再确定第 2 次染色补加的染料量,以保持第 2 次染色与第 1 次的一致。2 种染色的用时相同。2 种染色的方式不同,循环染色工艺采用二浴法,即染色分成 2 节;传统染色工艺采用一浴法。2 种染色工艺用药剂类似,循环染色工艺使用了一种元明粉。2 种染色工艺染色温度曲线相近,见图 3~5。2 种染色工艺效率不同,传统染色工艺由于

采用一个容器一浴操作,具有间歇特点,劳动效率低;循环染色工艺采用二个容器二浴操作,具有半连续化特点,劳动效率较高。从用水情况看,传统染色工艺每次用水、每次排放,染色用水不能再利用;循环染色工艺染色残液、媒染残液及洗涤用水可以重复使用。从能源消耗上看,循环染色工艺可以利用染色后的残留能量,传统染色工艺却不能。从污染物排放上看,循环染色工艺由于采用二浴染色,媒染后残液不排放,媒染剂可以循环使用;传统染色工艺每次染色、每次排放,后者排污严重。

3　结　语

由于媒介染料分子结构具有酸性染料结构特点,设计出媒介染料初期强酸性染料染色工艺。采用二浴循环染色方式,利用现代测试手段,通过工艺控制,可以达到传统染色效果,色差稳定,染色织物常见指标合格。　FZXB

参考文献:

[1] King D G. Best practice methods for chrome dyeing [C]// 第二届中国国际毛纺织会议论文集. 西安:西北纺织工学院,1998:374 - 379.

[2] 朱敏,邢建伟. 羊毛媒介染料染色解决铬污染之发展研究现状[J]. 西北纺织工学院学报,2000,14(2):196.

[3] 国家环保总局标准司. 工业污染源达标排放技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,1999:46.

[4] 钱红飞,张芳. 聚乳酸纤维分散染料染色性能的研究[J]. 纺织学报,2005,26(1):13 - 14.

[5] 张永东. 酸性媒介染料在蛋白质改性羊毛的染色[J]. 毛纺科技,1998(3):43 - 46.

[6] 染料编写组. 最新染料使用大全[M]. 北京:中国纺织出版社,2002:1452.