

# 乙烯砒型活性染料染色废液的 臭氧处理及循环利用

陈克强

(武汉纺织工学院)

**【摘要】** 乙烯砒型 Remazol 蓝、Brilliant 红、Golden 黄和他们的混合物(棕)分别染棉织物,染色后的废液被混合、过滤和臭氧脱色处理,脱色后的染色废液再用上述四种染料染色,经过“染色—脱色—染色”五次重复循环,用臭氧脱色后的染色废液配制的染液与用自来水配制的染液两者染色结果具有很好的重现性。每次循环处理都使染色废液的 pH 值下降相同值,但臭氧处理的废液配制染液时,用碱量随循环处理的次数增加而增加,染色废液在臭氧处理过程中可能产生缓冲酸类物质。废液中的食盐可循环利用。

## 一、前言

染色废液用氯脱色及其染色的研究已有报导<sup>[1]</sup>,本文主要讨论使用臭氧脱色处理后的染色废液循环染色的结果及染色废液在臭氧化过程中所发生的一些有价值的现象。

## 二、实验

### 1. 染色

三种乙烯砒型的 Remazol 染料和他们的混合物(1:1:1)用于染色的配方:0.8g 染料、22.5g 食盐、0.75g 苏打、2.25ml 5% 的烧碱溶液和自来水配制成 300ml 的染液,其 pH 约 10.95,电导率约 95000 毫欧姆,15g 漂白棉织物(2% OWF)。染色在 Ahiba Texomat Beaker Lab 染色机中进行。积物放入染液后逐步升温至 60℃,在该温度染 30 分钟倾出并保留染色废液,染色织物在染色机中 60℃ 酸洗 10 分钟,酸洗液 300ml(由 2.5ml 10% 的醋酸加自来水配制而成),水洗后干燥。上述四个不同颜色的染色布样分别被标记:FRBlu Fr-1、FRRed Fr-1、FRyelFr-1、FRMrnFr-1,第一个字母“F”表示染色废液在臭氧处理前被过滤,“R”表示 Remazol 染料,

“Blu”、“Red”、“yel”、“Mrn”表示染料的颜色。Fr 表示染液用新鲜自来水配制。“-1”表示第一批染色布样。四种不同颜色的染色废液被混合,然后用直径 80mm<sup>2</sup>\* 滤纸抽滤瓶抽吸过滤,滤速约 1 L/min,滤液浓度与总量和滤纸面积相比滤纸吸附可忽略不计。过滤后的废液用臭氧处理 25min,处理废液总量约 1100ml,处理后的废液被等分成四等份,每份再添加 2.5g 食盐,一定量的 5% 的烧碱溶液,0.8g 染料和约 25ml 自来水再配制成 300ml 染液,使其 pH 和电导率均维持 10.95 和 95000 毫欧姆左右,用上法配制的蓝、红、黄、棕染液再染另四块布样。重复循环“染色—脱色—染色”到第六批布样。第二批至第六批布样被标记为:FRBluo<sub>z</sub>-i, FRRed<sub>z</sub>-i, FRyel<sub>z</sub>-i, FRMrn<sub>z</sub>-i, oz 表示臭氧处理染色废液配制的染液染色, i 从 1 到 5 表示臭氧处理的次数。

### 2. 臭氧处理

T-818 型 Welsbach 臭氧发生器,工作条件:110V、200W、输入氧气压力 8 Pa、每分钟流量为 2L、输出臭氧每小时 4.32g、臭氧在氧气中的浓度 2%,臭氧通过一个玻璃扩散器以分散小气泡形式进入装有染色废液的玻璃

塔, 过剩的臭氧被引入装有碘化钾的玻璃瓶被吸收。

3. 标准样品值

各种颜色的染料用自来水配制的染液重复染色, 每种颜色重复染样所测得的颜色平均值分别被定义为各种颜色染样的标准样品值, 用标准样品值比较每次臭氧脱色处理后废液配制的染液染色的试样值。

4. 颜色、pH、电导率的测量和电镜摄像  
颜色测量用 Bausch & Lomb Color Scan II 分光潜仪, 数据记录和处理用 Milton Roy/Diano QCS 软件及 IBMXT 微机, pH 测量用 Fisher Accument 915 型 pH 计, 电导率测定用 YSI35 型电导仪, 电子显微镜照片用 LTD MEIJI EMZ-Tr 电子显微镜。

三、结果与讨论

1. 染色结果:

用自来水配制染液染色的标准样品和臭氧脱色废液配制的染液染色样品, 蓝、红、黄、棕四种颜色的色差和光亮度、红绿度、黄蓝度差( $\Delta E$ 、 $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ ), 分别列于 1、2、3、4 表。从各表可见所有  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  和  $\Delta E$  都非常小, 且不随“染色——脱色——染色”的循环次数增加而明显增加, 但蓝、红、黄三色试样与各自的标准试样相比,  $\Delta L^*$  都是非常小的负值。利用臭氧脱色废液配制的染液染色试样和用自来水配制的染液染色的试样反射率曲线从 380~698nm, 均几乎完全吻合或非常接近(反射率曲线略)。样品在 D6500 光源(白日光源)和 A 光源(钨丝灯光源)下的颜色也相当一致或接近。

2. pH 与电导率变化

表 5 列出染色废液在臭氧处理前后的 pH

表 1 蓝色试样的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$  和  $\Delta E$ (D6500)

样品名称	$L^*$	$\Delta L^*$	$a^*$	$\Delta a^*$	$b^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
FRBluFr-1	39.99		8.81		-43.80		
FRBluFr-2	39.55		8.84		-41.82		
标准样品	39.77		8.83		-42.81		
FRBluo2-1	39.35	-0.42	8.78	-0.05	-43.06	-0.25	0.49
FRBluo2-2	39.81	0.04	8.67	-0.16	-43.13	-0.32	0.28
FRBluo2-3	39.11	-0.66	9.29	0.54	-43.70	-0.89	1.24
FRBluo2-4	39.44	-0.33	9.12	0.71	-43.16	-0.35	0.86
FRBluo2-5	39.40	-0.37	9.32	0.49	-43.32	0.51	0.80
平均值		-0.54		0.02		0.25	0.75

表 2 红色试样的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ 、 $\Delta E$ (D6500)

样品名称	$L^*$	$\Delta L^*$	$a^*$	$\Delta a^*$	$b^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
FRRedFr-1	49.32		64.78		6.77		
FRRedFr-2	48.51		65.00		7.38		
标准样品	48.92		64.89		7.08		
FRRedoz-1	49.14	0.22	64.85	-0.04	7.05	-0.03	0.23
FRRedoz-2	48.96	0.04	65.57	0.68	7.85	0.77	1.02
FRRedoz-3	48.76	-0.16	65.56	0.67	7.94	0.86	1.10
FRRedoz-4	48.14	-0.78	64.84	-0.05	7.91	0.83	1.14
FRRedoz-5	48.74	-0.67	65.08	0.15	7.93	0.85	1.18
平均值		-0.27		0.28		0.65	0.93

表3 黄色样品的  $\Delta L^*$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ 和 $\Delta E(D6500)$

样品名称	$L^*$	$\Delta L^*$	$a^*$	$\Delta a^*$	$b^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
FRyelFr-1	78.51		21.00		79.53		
FRyelFr-2	78.84		20.70		79.48		
标准样品	78.68		20.85		79.51		
FRyeloz-1	78.40	-0.28	21.57	0.72	80.38	0.87	1.16
FRyeloz-2	78.78	0.10	21.07	0.22	79.76	0.25	0.35
FRyeloz-3	78.41	-0.27	21.26	0.41	79.94	0.43	0.65
FRyeloz-4	78.16	-0.52	20.55	-0.30	79.54	0.03	0.60
FRyeloz-5	78.32	-0.52	20.97	0.12	81.13	1.62	1.68
平均值		-0.30		0.23		0.64	0.72

表4 棕色样品的  $\Delta L$ 、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ 和 $\Delta E(D6500)$

样品名称	$L^*$	$\Delta L^*$	$a^*$	$\Delta a^*$	$b^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
FRMrnFr-1	38.16		13.53		-0.27		
FRMrnFr-2	38.13		13.49		-0.26		
标准样品	38.15		13.51		-0.27		
FRMrnoz-1	38.51	0.36	14.12	0.61	-0.53	-0.26	0.64
FRMrnoz-2	38.82	0.67	13.70	0.19	-0.27	0.00	0.70
FRMrnoz-3	39.31	0.16	13.66	0.15	-0.10	0.17	0.28
FRMrnoz-4	38.87	0.72	14.04	0.53	-0.80	-0.53	1.04
FRMrnoz-5	38.90	0.75	13.60	0.09	0.41	0.68	1.02
平均值		0.53		0.31		0.01	0.74

值, 每个循环的臭氧处理, 使 pH 降落几乎相同的数值, 但用臭氧处理后的染色废液配制的染液, 调节 pH 到要求值 (10.95), 所需要碱液量却随循环处理次数增加而增加, 如图 1 所示。上述结果提示染色废液每次经臭氧处理破坏了染料分子的发色体系, 并产生缓冲酸性质的物质。臭氧处理前后电导率无明显变化, 这个结果对利用脱色废液重新配制染液时按补充添加自来水计算所需添加的少量食盐量有实用

图1 臭氧处理次数与调节 pH(10.95) 所需碱量关系

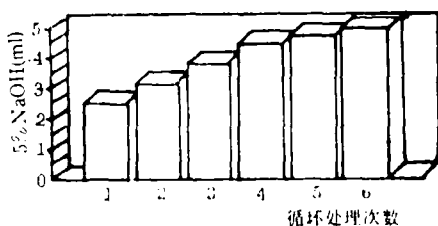


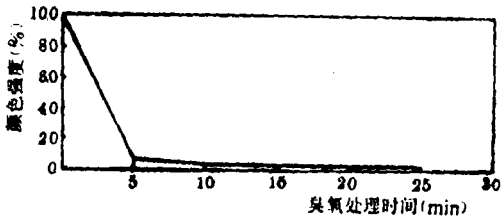
表5 染色废液臭氧处理前后 pH 下降

臭氧循环处理次数	处理前 pH	处理后 pH	pH 值差
1	10.61	9.50	1.11
2	10.46	9.32	1.14
3	10.61	9.36	1.23
4	10.53	9.36	1.17
5	10.57	9.33	1.24
平均值			1.18

表6 臭氧处理前后染色废液电导率

臭氧处理循环次数	处理前电导率 $\Omega$	处理后电导率 $\Omega$	电导率差 $\Omega$
1	93.7	93.7	0.0
2	93.3	93.4	0.1
3	90.0	89.5	-0.5
4	90.2	90.5	0.3
5	94.3	94.2	0.1
平均值			-0.06

图 2 臭氧处理时间与染色废液的颜色强度关系



意义。

### 3. 染色废液脱色

图 2 显示了臭氧处理的褪色速率，总的染色废液的量是 1100ml，按照活性染料一般竭染率，计算臭氧处理前染色废液含染料浓度约 0.25g/l，约 93% 的颜色在臭氧处理开始后 5min 即被消除。臭氧处理后染色废液几乎无色，但随着放置时间的延长，处理液慢慢显示浅黄色，但试验表明，这种很浅的黄色不随循环处理次数的增加而加深。

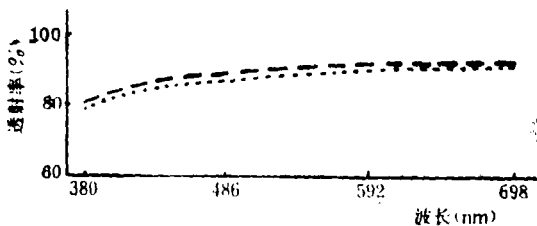
### 4. 空白对照试验

用不含染料的自来水配制的空白“染液”和用臭氧处理的废液配制成的空白“染液”，作染色对照试验，测试结果如图 3，与表 1、2、3  $\Delta L^*$  的微小负值一致。

### 5. 过滤作用

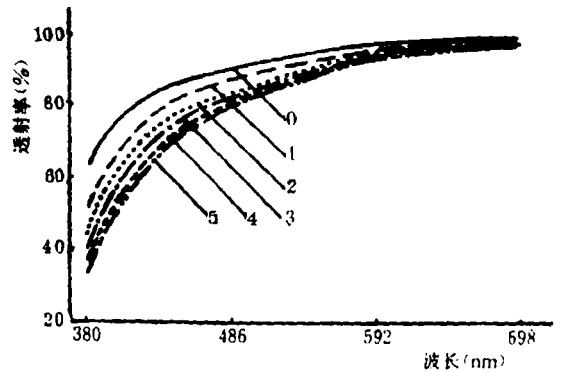
每次循环染色后染色废液先经 2# 滤纸过滤，再臭氧处理，滤纸经放大 15 倍摄取的彩色照片上，明显显示出有许多未溶的杂质和染料粒子。(照片略)如果染色废液不经过过滤直接进行臭氧处理，由于未溶染料或杂质的累积，致使处理后废液的剩余颜色随循环次数增加而缓慢加深，其透射率曲线逐渐下移，如图 4 所示。

图 3 空白染液染样反射率曲线对照



自来水制空白染液染色布样反射率曲线  
臭氧处理废液配制空白染液染色布样反射率曲线

图 4 未经过滤废液臭氧处理次数与剩余颜色关系



注：曲线由 0 到 5 表示循环次数

用未经过滤而直接臭氧脱色处理的染色废液配制的染液染漂白织物，同样的“染色——脱色——染色”循环试验结果与标准样品相比较，黄色试样的  $\Delta E(3.20)$  略微增大， $\Delta L^*$  的负值 (-1.50) 也略微增大。

## 四、结论

1. 乙烯砒型活性染料的染色废液用一般生化分解方法脱色困难，臭氧处理脱色提供了十分有效的脱色手段，臭氧脱色处理的染色废液代替自来水配制染液染色，一般可获得很好的染色重现性。

2. 染色废液经臭氧处理后 pH 下降，用处理液重新配制染液时，为了调节染色所需 pH 值，需添加少量碱液，其数量随循环处理的次数而逐渐增加，这一现象意味着在臭氧处理过程中，染料分子发色体系被破坏并产生缓冲酸类物质。

3. 乙烯砒型活性染料和一般活性染料一样，需用大量食盐固色，染色后染色废液仍含大量食盐，臭氧处理并不改变废液之电导率，所以在使用臭氧脱色后的染色废液重新配制染液时，只需添加少量食盐，添加数量与添加自来水量成正比。这一结果有经济和工艺价值。

4. 活性染料一般易溶于水，但某些种类

(下转第 40 页)

(上接第 37 页)

的商品染料也有一些难溶的微粒和杂质, 试验证明在臭氧处理前先进行废液过滤, 不仅会有助臭氧处理的效果, 而且对保证黄色一类鲜艳

颜色的染色重现性是必要的.

### 参考资料

[1] Perkins Texc Vol. 12, No. 9 1980 p.62.