

节水染色和非水介质染色技术的研究进展

黄 昊,任 燕*,尚玉栋,徐成书

(西安工程大学 纺织科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘 要:节水染色和非水介质染色是当今印染行业研究的重要方向。目前,国内应用较多的节水染色技术有原位矿化染色、泡沫染色、活性染料湿短蒸染色等,非水介质染色技术有超临界二氧化碳染色、反胶束体系染色、有机溶剂悬浮体系染色等,对上述技术分别进行归纳总结,对比分析其优缺点,综述了节水染色和非水介质染色领域的应用进展。

关键词:染色;节水;非水介质;原位矿化染色;超临界 CO₂ 流体染色

中图分类号:TS190.5

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2021)04-0011-04

水资源是关系到国计民生的基础资源,中国人均水资源只有 2 000 多 m³,整体上是一个水资源脆弱型国家。针对传统印染行业中存在的耗水量大、污水排放量大、污染物含量高、染料利用率低等问题,近年来,世界各国都投入了大批人力、物力来进行节水、无水染色技术的研发。目前,原位矿化染色、超临界 CO₂ 流体染色、活性染料湿短蒸染色等染色技术都取得了一定的突破性进展。

1 节水染色技术

1.1 原位矿化染色

西安工程大学邢建伟教授科研团队^[1]研发了一种染色加工的新型染色技术——原位矿化染色技术。该技术是在染色和固色阶段结束后,在未排放的染色残液中加入自制的矿化偶合剂,使纤维上未固着完全的染料及染色残液中残留的染料和助剂分解为无色小分子物及二氧化碳和水。与传统染色工艺相比,原位矿化染色技术能够在保证染品色牢度、强力及各项理化性能的同时,达到深度节水、减排的效果,有效降低了生产成本。目前,该技术已经能够成熟应用于蛋白质纤维、纤维素纤维和合成纤维的产业化生产加工中。

在纤维素纤维的原位矿化染色研究方面,邢建伟^[2]等进行了纯棉筒子纱的原位矿化染色生产试验。与传统染色工艺相比,采用该技术可使染色用水节约 40.56%,染色废水 COD_{cr} 值降低 69.99%,BOD₅ 值降

低 79.18%,染色废水总磷含量降低 36.55%,染色废水总氮含量降低 47.33%,染色废水色度降低 49.89%。并且采用原位矿化染色所得染品的各项色牢度及力学性能均能满足后续织造的质量要求。

原位矿化染色技术在应用于蛋白质纤维的染色方面,邢建伟等^[3]率先进行了羊毛毛条的 Lanazol CE 染料原位矿化染色生产试验。染色时每缸选用 40 kg 的羊毛毛条染色,染色结束后,在不排放染色残液的情况下,加入矿化助剂 XAM 和 XBM 进行矿化处理。原位矿化结束后,将矿化残液直接排入与主缸相连的辅缸,用于下一缸羊毛的矿化染色加工。在生产试验中,共进行了 19 缸续染,即一缸水满足了 20 批羊毛毛条的染色。与传统染色工艺相比,羊毛原位矿化染色使得染色用水量降低了 98.33%,染色废水色度降低了 99.82%,染色废水的 COD_{cr} 降低了 97.83%,染色废水的 BOD₅ 值降低了 97.67%,并且无需对染色加工设备进行任何改动,其综合染色成本不高于传统染色加工成本。

在合成纤维的原位矿化染色研究方面,周梦宇等^[4]进行了涤纶织物的原位矿化染色,染色过程中采用分散红玉 S-5BL、分散黄棕 S-4RL、分散黑 ECT 对涤纶织物进行染色,染料用量控制在 5% (omf)。与传统染色工艺相比,在免除了传统后处理还原清洗过程的情况下,依然还能够获得较好的染色性能,并且染色残液的 COD_{cr} 值降低了 20%~40%,节水 80%。张宏伟等^[5]分析了腈纶纤维的原位矿化染色过程中偶合剂用量、矿化温度和矿化时间对染色织物 K/S 值及染色残液脱色率的影响。与传统染色工艺相比,染色用水量节约 80%,染色残液 COD_{cr} 值降低 50% 以上,染色残液的色度降低 90%,并且各项色牢度与颜色深度基

收稿日期:2020-11-24

基金项目:国家自然科学基金项目(21908171);陕西省自然科学基金研究计划(2019JQ-847);陕西省教育厅专项科研计划(19JK0368)

作者简介:黄 昊(1998-),男,江苏泰州人,硕士研究生在读,主要研究方向为纺织品新型染整技术,E-mail:2536708967@qq.com。

* 通信作者:任 燕,E-mail:ry901@163.com。

本一致。

目前,原位矿化染色技术已经能够成熟应用于工厂的产业化生产加工中,其染品的质量能够满足企业的要求,并且达到深度节水减排的效果,降低了企业的生产成本,提高了经济效益,为纺织印染行业的技术升级与实现清洁化染色加工提供了新途径。

1.2 活性染料湿短蒸染色技术

活性染料湿短蒸染色是将织物浸轧含碱染液后不经干燥直接进入装有远红外辐射器及含有少许蒸汽和干热空气的混合气体的蒸箱内汽蒸固色。在此固色过程中,活性染料能够快速向纤维内部扩散,并与纤维发生反应,牢固结合。与传统的轧一烘一轧一蒸、轧一烘一焙染色工艺相比,该工艺流程短、效率高,并且节省了烘干的操作工序,避免了因染料泳移而产生的色差问题。

在活性染料湿短蒸染色方面的研究主要分为3个阶段:项目研制、活性染料湿短蒸染色工艺研究和高温湿蒸染色机安装调试、试生产及各种湿蒸新工艺的探索^[6]。沈志平等^[7]研究了中温型双活性基染料在湿短蒸染色工艺中的应用,采用单因素分析法比较了传统轧染工艺与湿短蒸染色工艺对染色效果的影响,发现湿短蒸染色工艺具有较高的染色深度,并且得色均匀。李珂等^[8]选用活性红 B-3BF、活性黄 B-4RFN 染料进行纯棉织物的活性染料湿短蒸染色,探讨了元明粉、代用碱、汽蒸温度和汽蒸时间对染色效果的影响,进一步表明了活性染料湿短蒸染色具有固着率高、染色织物的 K/S 值较好的特点。

虽然活性染料湿短蒸染色具有固色速率快、染料利用率高、工艺流程短等优点,但是目前在国内应用的并不多,这主要是因为:(1)高带液率汽蒸固色技术需要采用专门的设备,设备造价昂贵,投资成本较高;(2)湿短蒸染色工艺的特定湿度要求很难满足,设备的温度、织物的含水率等参数较难控制,染色织物的重现性较差;(3)初开车阶段体系平衡时间长,需要消耗大量的织物和染料,造成严重的浪费;(4)固色介质达到稳定状态耗时较长,容易导致染品固色不匀,色差问题突出。

1.3 泡沫染色

泡沫染色是一种低给液染色技术,该技术是将染料的浓溶液与空气混合形成泡沫,再使用直接或间接的方式上染到织物上^[9]。与传统染色工艺相比,带液

率的降低,不仅减少了水的用量,而且减缓了由于高带液率造成“泳移”现象的危害。此外,在泡沫染色后处理过程中,由于残留下来的助剂比较少,污染物的排放也得到了很大程度的降低。

何佩峰^[10]等探讨了以十二烷基硫酸钠为发泡剂、海藻酸钠为稳定剂和增稠剂的羊毛织物的天然染料茜草泡沫染色。试验中是以泡沫发生器将准备好的茜草提取液生成指定泡比的泡沫,通过施加器作用到羊毛织物上,再经过汽蒸、水洗、烘干、皂洗等工序完成上染过程,获得的染品具有较高的色牢度。苗爽等^[11]通过正交试验和单因素试验方法探讨了染液 pH 值、发泡剂及稳定剂质量浓度对染色效果的影响,经过后续染色羊毛织物性能的测试,发现染品具有较好的匀染性,证明在姜黄色素上染羊毛织物时采用泡沫染色具有较好的染色效果。

目前,制约泡沫染色发展的问题主要在于:(1)设备的制约,对单面处理、双面异色等产品进行泡沫染色的设备精度达不到要求;(2)助剂及染料的制约,泡沫染色需要的染料和助剂的浓度较高,大部分助剂和染料不能适应这种工作液体系;(3)匀染性问题,由于泡沫施加方式和泡沫稳定性等因素的影响,使得该染色的匀染性很难控制。

2 非水介质染色技术

2.1 超临界二氧化碳流体染色

1988年,德国西北纺织研究中心(DTNW)的Schollmeyer小组率先提出了超临界二氧化碳流体染色,为解决染整的耗水和污染问题提供了新思路。与传统的水介质染色相比,超临界二氧化碳染色技术不需要用水,并且具有上染速度快、上染率高、匀染性和透染性好的优势。同时,二氧化碳和染料可重复利用,染色时不需要添加染色助剂,并且染色结束后省去了烘干、清洗的工序,体现了绿色加工的环保理念。

目前,国内外很多机构开展了有关超临界二氧化碳流体染色技术的研究,研究方向主要包括染色专用设备、染色工艺、染色自控安全技术、染色专用染料。Pengpeng Yin等^[12]探讨了在超临界二氧化碳溶液中染色温度、染色压力和染色时间对羊毛纤维力学性能的影响。结果表明,羊毛纤维的断裂强度随着染色温度、时间和压力的增加而降低,与染色时间和染色温度相比,压力对断裂强度的影响较小。此外,在单因素试

验的基础上,采用 Box-Behnken 设计试验,优化羊毛纤维染色的最佳工艺条件为:染色温度 100 °C、染色压力 25 MPa、染色时间 75 min。胡金花等^[13]通过自主研发的高压超临界二氧化碳染色装置,控制温度为 353.15~393.15 K、压力为 16~24 MPa,利用动态法测量了分散红 11 在超临界二氧化碳中的溶解度,并结合 Chrastil 经验模型和 MST 方程对试验结果进行了拟合分析,探讨了温度和压力对分散染料在超临界二氧化碳中溶解度的影响,认为压力越高,二氧化碳密度越大,溶解度越高;随着温度的升高,溶解度先升高后降低,在温度为 383.15 K、压力为 24 MPa 时达到最大值。

超临界二氧化碳流体染色作为一种无水染色新技术,充分体现了绿色环保的生产理念,可以从源头上缓解目前印染行业存在的环保方面的压力,降低印染企业的生产成本,提高经济效益。但是目前该技术的发展还受到染色设备的造价和安全性问题、染色装置的清洗问题以及天然纤维的上染率低、染色牢度差等多方面因素的制约,要想真正实现产业化应用还有很长的一段路要走。

2.2 反胶束体系染色

反胶束体系是一种非水介质体系。反胶束是指表面活性剂溶于非极性有机溶剂中并超过其在非极性溶剂中的临界胶束浓度(CMC)时,自发形成的一种纳米级稳定的球形聚集体。反胶束具有独特的性质:由表面活性剂的亲水基形成的极性核内部可以增溶水溶液,形成稳定的含水微环境。反胶束体系染色具有节水节能、环境友好等特点,几乎零排放,减轻了污水处理的负担。

当用反胶束体系作为染色介质进行活性染料染纤维素纤维时,可以达到显著的节水效果,并且不需要添加无机盐。李珂等^[14]在活性翠兰 B-BGFN 对棉纤维的染色过程中,以阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、正辛醇、异辛烷和活性染料水溶液组成的反胶束体系代替水作为染色介质,探究了其与传统水介质对棉纤维染色性能的不同。结果表明,反胶束体系中活性染料对棉纤维上染的颜色深度略低于传统水浴,但两者的耐摩擦色牢度与耐皂洗色牢度基本一致。易世雄等^[15]研究了酸性染料在以非离子表面活性剂 Triton X-100、正辛醇、异辛烷和酸性染料水溶液组成的反胶束体系中和常规水浴中对羊毛纱线染色性能的

影响。最终发现,当以 TX-100 反胶束体系作为染色介质时,降低 pH 值可以提高酸性染料染羊毛纱线的染色性能,但是其上染百分率略低于常规水浴。

反胶束体系作为染色介质有很大的潜力,但是反胶束染色较复杂,加上连续相必须使用有机溶剂,这在目前的工业染色中不易被接受。此外,反胶束体系的染色设备及储存工艺,也是限制其进一步发展的重要因素。

2.3 有机溶剂悬浮体系染色

有机溶剂悬浮体系的研究目前主要集中在以活性染料/十甲基环五硅氧烷(D5)悬浮体系作为染色介质在活性染料染色中的应用。该染色方法是以一定轧液率的织物入染活性染料/D5 悬浮体系,在染色过程中,随着对染浴的搅拌,染料颗粒反复撞击纤维表面;当染料颗粒接触到纤维表面时,由于活性染料对水和棉纤维具有较强的亲和力,但与 D5 不相容,染料颗粒中的单分子染料会瞬间溶解在纤维表面的水膜中。随着染色过程的推进,几乎所有染料都将通过与织物的反复碰撞转移到纤维表面,形成一个极低浴比的染色浴,可以获得较高的上染率和固色率,并且实现了无盐节水染色。

活性染料在 D5 介质中均匀稳定分散是活性染料/D5 悬浮体系染色的前提。Chengcheng Fu 等^[16]以表面活性剂 HPIS 作为分散剂,制备了高稳定性的活性染料/D5 悬浮体系,提高了该染色方法的可行性,并且发现通过控制染色温度、染色时间、碱浓度,可以使染品获得满意的匀染性和色牢度,是一种节水无盐的活性染料染色技术。缪华丽等^[17]通过单因素及正交试验确定了 M 型活性染料 C.I. 活性红 195 在活性染料/D5 悬浮体系染色的最佳工艺。同时发现活性染料/D5 悬浮体系染色在不需要无机盐促染的条件下,上染率接近 100%,远高于传统的水介质染色。

目前,要想实现活性染料在 D5 介质中的稳定分散还比较困难,同时染色后分散剂、有机溶剂的分离回收以及染品的色牢度也是急需解决的问题。因此,该染色技术要想实现真正的工业化生产还很困难。

3 结语

水,是人类赖以生存的自然资源,如何最大限度地降低用水量,减少污水的排放,是目前纺织印染行业迫切需要解决的问题。开发节水及非水介质染色新技术

是染整行业未来发展的必然趋势,加强这方面的资源投入和技术研发,是染整企业焕发新生机的必由之路。目前,在节水及非水介质染色新技术的研究方面,原位矿化染色技术真正意义上实现了工业化生产,并且能够获得较好的节水减排效果。但是泡沫染色、活性染料湿短蒸染色、超临界二氧化碳流体染色、反胶束体系染色、有机溶剂悬浮体系染色还都存在一些限制其产业化应用的难题,这还需要进一步探索研究。

参考文献:

- [1] 同晓妮,徐成书,苏广召,等.原位矿化染色技术研究进展[J].印染,2018,44(18):54-57.
- [2] 邢建伟,徐成书,恽中方,等.纯棉筒子纱活性染料原位矿化染色[J].印染,2018,44(10):30-34.
- [3] 邢建伟,沈兰萍,徐成书,等.羊毛毛条活性染料原位矿化染色新技术[J].毛纺科技,2015,43(10):1-4.
- [4] 周梦宇,邢建伟,徐成书,等.涤纶织物原位矿化染色新技术[J].合成纤维,2017,46(10):38-41.
- [5] 张宏伟,徐成书,邢建伟,等.腈纶的原位矿化染色工艺[J].印染,2017,43(15):20-23,26.
- [6] 张鑫卿.棉织物的活性染料浸轧—真空脱水—汽蒸染色研究[D].天津:天津工业大学,2017.
- [7] 沈志平,李亮.棉织物中温型活性染色湿短蒸工艺[J].印染,2012,38(11):19-21.
- [8] 李珂,许志忠,冯海见.纯棉织物的活性染料湿短蒸染色[J].印染,2016,42(20):24-27.
- [9] 朱如华,李亮.无水、节水染色技术进展[J].轻纺工业与技术,2013,42(2):44-45.
- [10] 何佩峰,崔永珠,于洪健,等.羊毛织物的天然染料茜草泡沫染色[J].印染,2018,44(24):28-31,40.
- [11] 苗爽,崔永珠,何佩峰,等.羊毛织物姜黄色素泡沫染色工艺研究[J].毛纺科技,2019,47(10):51-54.
- [12] YIN P P, ZHENG L J, WU Y Y, *et al.* Effect of supercritical carbon dioxide dyeing procedure on mechanical property of wool fiber[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1 048:17-20.
- [13] 胡金花,闫俊,李红,等.分散红 11 在超临界二氧化碳中的溶解度及其模型拟合[J].纺织学报,2019,40(8):80-84.
- [14] 李珂,侯文乐,赵文杰.SDS/正辛醇/异辛烷反胶束体系中棉纤维的无盐染色性能[J].印染助剂,2019,36(8):41-44.
- [15] 易世雄,董永春,李冰.羊毛在反胶束体系中的染色性能[J].印染,2012,38(7):1-5.
- [16] FU C C, WANG J P, SHAO J Z, *et al.* A non-aqueous dyeing process of reactive dye on cotton[J]. *The Journal of the Textile Institute*, 2015, 106(2):152-161.
- [17] 缪华丽,付承臣,李永强.棉织物的活性染料/十甲基环五硅氧烷悬浮体系染色[J].纺织学报,2013,34(4):64-69.

Research Progress of Water-saving Dyeing and Non-aqueous Dyeing

HUANG Hao, REN Yan*, SHANG Yu-dong, XU Cheng-shu

(College of Textiles Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Water-saving dyeing and non-aqueous dyeing technologies were important research direction in industry of printing and dyeing. At present, the most widely used water-saving technology in China included in-situ mineralization dyeing, foam dyeing, reactive dye wet short steam dyeing, etc. Non-aqueous dyeing technology included supercritical carbon dioxide dyeing, reverse micellar system dyeing, organic solvent suspension system dyeing, etc. The advantages and disadvantages of the above technologies were summarized, and the application progress of water-saving dyeing and non-aqueous dyeing were reviewed.

Key words: dyeing; water-saving; non-aqueous; in-situ mineralization dyeing; supercritical carbon dioxide dyeing

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021