

助剂 CR 对 C.I.活性红 218 废水处理探究

李海瑞¹,舒大武^{1,2,*},潘鹏³,朱博轩¹,白赛豪¹,单巨川¹

(1.河北科技大学 纺织服装学院,河北 石家庄 050000;

2.河北省绿色纺织技术创新中心,河北 宁晋 055550;

3.陕西棉纺织技术期刊社,陕西 西安 710038)

摘要:针对活性染料染色废水排放量大、色度深、环境污染严重的问题,以 C.I.活性红 218 模拟废水为研究对象,使用处理液吸光度值为评价指标,探究废水处理工艺参数对色度的影响规律。结果表明,助剂 CR 用于处理模拟废水时,适宜的温度、时间和浓度分别为 80 ℃、30 min 和 3%。相同条件下,助剂浓度和处理温度越高,废水色度降低越显著,所需处理时间越短。当处理时间超过 15 min 后,酸性条件所对应的吸光度值最小,碱性次之,中性最大,pH=3 时吸光度变化趋势与纯染液(pH=5)最为接近。废液中,NaCl 浓度仅影响废水色度去除效率,但添加 Na₂CO₃ 后会减弱废水色度去除效果。

关键词:活性染料;废水;颜色;无机盐;吸光度

中图分类号:TS 190.2

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2022)09-0024-04

活性染料是唯一能够与纤维素纤维发生共价反应的合成染料,在实际生产中主要采用间歇式浸染、冷轧堆染色和轧-烘-轧-蒸两相法进行染色。据报道,每染 1 kg 棉织物,需要消耗约 0.6~0.8 kg NaCl 或 Na₂SO₄, 0.1~0.2 kg Na₂CO₃, 约 120 L 水,即便如此,活性染料的固色率仅有 60%~65%^[1]。冷轧堆染色具有工艺流程短、固色率高、节能减排效果显著的特点,但无法及时发现染色疵病且存在布面黑气问题^[2-3]。两相法染色工艺可以实现批量连续化染色,产品质量稳定,但能耗高、固色液无机盐用量大,亟待解决^[4]。染色过程中添加的无机盐、未固着的染料分子在水洗过程中都将以废水的形式排出,因此,活性染料染色具有废水排放量大、色度深、无机盐含量高的特点^[5]。

国内外处理活性染料染色废水的方法主要包括:吸附法、膜处理法、絮凝法和萃取法等。活性炭作为最常见的吸附剂,通过氢键等作用进行吸附,提高了对染料的吸附率,可有效去除废液中的活性染料,但其成本较高,再生比较困难^[6]。膜处理法操作简单、能耗低,可显著降低废水中的 BOD、COD 及色度,但需要与其

他方法组合使用^[7]。絮凝法处理技术成熟、操作简单、易管理,但采用絮凝法处理效率较低^[8]。络合萃取技术能大幅度降低染色废水中的 COD_{Cr},提高其生物降解能力^[9],解决活性染料废水不易达标排放的问题,但其需要在酸性条件下才能达到较高的萃取率,形成的酸性废水也增加了处理成本和工序。鉴于此,急需探索出一种实用、便捷、高效的处理染色废水的方法。

文中主要以 C.I.活性红 218 为研究对象,揭示助剂 CR 对模拟废水色度去除规律,为解决活性染料有色废水奠定理论基础。以废水色度为评价指标,探究了处理温度、助剂浓度、废水 pH 值、无机盐 NaCl 和固色碱剂 Na₂CO₃ 浓度对 C.I.活性红 218 模拟废水吸光度的影响规律。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

碳酸钠(A.R,天津市科密欧化学试剂有限公司);氯化钠(A.R,天津市科密欧化学试剂有限公司);氢氧化钠(A.R,天津市科密欧化学试剂有限公司);盐酸(36%,天津欧博凯化工有限公司);助剂 CR(工业级,珠海荳彩新材料科技有限公司);C.I.活性红 218(水份 200%,湖北丽源科技股份有限公司)。

收稿日期:2022-03-31;修回日期:2022-04-13

基金项目:2021 大学生创新创业训练计划项目(2021026,S202110082035,X202113409003);河北省青年基金项目(B2020208061);邢台市重点研发计划(2020ZC030,2020ZC114)

第一作者:李海瑞(2001—),女,学士,主要研究方向为纺织品清洁染整加工。

* 通信作者:舒大武(1987—),E-mail:shudawu@126.com。

C.I.活性红 218 分子结构式如图 1 所示。

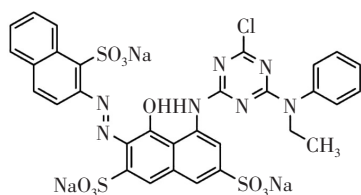


图 1 C.I.活性红 218 分子结构式

1.1.2 仪器

TD2002c 精密电子天平(天津天马衡基仪器有限公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司);HHWO HH 数显恒温水浴锅(常州国字仪器制造有限公司);UV-3200 紫外-可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司);pH-100B pH 计(上海浦春计量仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 配置模拟废水

准确称取 1.00 g C.I.活性红 218 固体染料,加入 40 g 去离子水配置成标准染液。用移液管移取 1.4 mL 标准染液并定容至 500 mL 容量瓶中,摇匀后测试其初始吸光度值为 1.81,将该溶液作为模拟染液废水。

1.2.2 不同染液废水吸光度的测试

首先准备 6 个试剂瓶,分别加入 50 mL 模拟废水,放入 60~100 °C 的水浴锅中处理。待瓶中温度达到水浴温度后,将 0%~5% 的助剂 CR 依次加入试剂瓶中,并用去离子水补充染液,使其总体积一致后,放入水浴锅中处理 1~30 min,处理过程中测试废水吸光度值。

在探究 pH 值对废水吸光度的影响时,分别使用浓度为 1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 溶液调节废水 pH 值至 3~11;探究无机盐浓度和碳酸钠浓度时将称量后的粉末直接加入废液中,搅拌溶解后使用。在没有特殊说明时,助剂 CR 浓度为 3%,80 °C 条件下处理 30 min。

2 结果与讨论

为探究助剂 CR 对 C.I.活性红 218 废水处理效果,根据前期预试验结果,将处理温度、助剂浓度、废水 pH 值、碱剂和无机盐浓度作为探究条件,以废水吸光度和废水色度为评价指标,揭示助剂 CR 对废水色度的影响规律。

2.1 温度

为阐明温度对废水色度的影响规律,在助剂 CR

用量为 3% 的情况下,将处理温度分别设定为 60、80、100 °C,研究 C.I.活性红 218 废水吸光度随处理时间的变化规律,结果如图 2 所示。

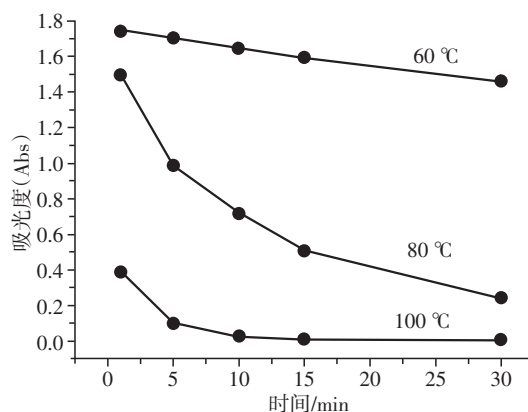


图 2 温度对 C.I.活性红 218 废水吸光度的影响

如图 2 所示,当处理温度为 60 °C 时,处理时间从 1 min 延长至 30 min,C.I.活性红 218 吸光度值仅减少了 19.34%,整体呈现缓慢下降的趋势。当处理温度为 80 °C 时,随着处理时间的延长,废水中 C.I.活性红 218 的吸光度值变化可分为:0~5 min、5~15 min 和 15~30 min 三个阶段。与模拟废水吸光度值 1.81 相比,在这三个阶段中,C.I.活性红 218 的吸光度值分别降低了 45.86%、26.52% 和 14.91%。对于 100 °C 而言,C.I.活性红 218 吸光度值在 1 min 时已降低到 0.39,处理 5 min 时仅剩余 0.09,残液颜色接近无色。显然,温度越高,废水吸光度值下降越明显,所需要的处理时间就越短。废水吸光度值反映的是废水中染料浓度的高低,吸光度值越小,表明废液中 C.I.活性红 218 越少,也就是助剂对 C.I.活性红 218 的去除率越高。

2.2 助剂 CR 浓度

将处理温度设定为 80 °C,助剂 CR 用量为 0%、1%、3%、5%、7%,其他条件不变的情况下,研究 30 min 时 C.I.活性红 218 废水在波长 500~600 nm 内最大吸光度值随助剂浓度的变化规律,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,当助剂 CR 用量从 0% 增加至 1% 和 3% 时,吸光度值总体呈快速降低的趋势,分别降低了 58.96%、77.87%,效果较为显著。继续增加助剂 CR 用量至 5% 和 7% 时,吸光度值虽呈下降趋势,但吸光度值差异较小。表明,助剂浓度越高,C.I.活性红 218 数量就越少,其主要原因是助剂 CR 对 C.I.活性红 218 分子结构的破坏。但同时也说明,当助剂 CR 达到一

定浓度时,继续增加助剂 CR 浓度,并不会大幅度降低 C.I.活性红 218 的数量。本着节约经济的原则,同时根据废水中色度去除情况,因此将助剂浓度确定为 3%。

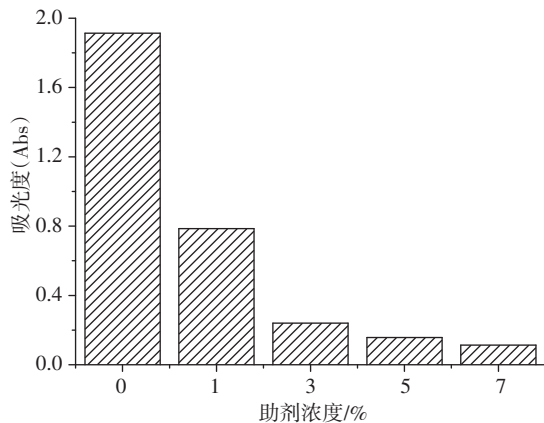


图3 助剂 CR 用量对 C.I.活性红 218 废水吸光度的影响

2.3 pH 值

为揭示废水 pH 值对吸光度的影响规律,将废水介质中 pH 值分别设定为 3、5、7、11,助剂 CR 用量为 3%,在温度为 80 °C 的条件下处理 0~30 min 后,测试 C.I.活性红 218 的吸光度值,结果如图 4 所示。

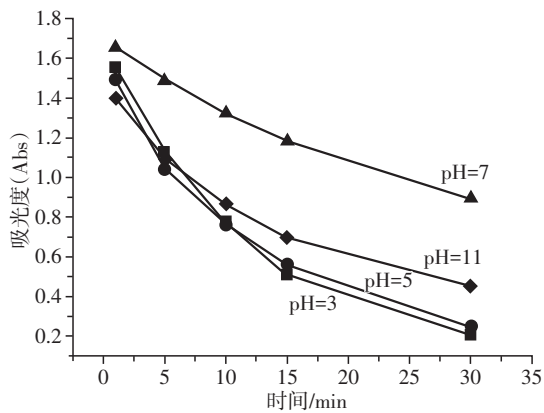


图4 pH 值对 C.I.活性红 218 废水吸光度值的影响

由图 4 可知,在调节废液 pH 值至 7 的情况下,C.I.活性红 218 的吸光度值随处理时间的延长呈现逐渐减小的趋势,吸光度值减小速率几乎相同;当调节废液至酸性(pH=3)或碱性(pH=11)时,C.I.活性红 218 吸光度值降低速率发生显著改变。具体而言,处理时间从 1 min 延长至 15 min 时,酸性和碱性介质中的 C.I.活性红 218 吸光度值降低速率明显高于中性,值得注意的是,在 pH=3 的染液中,吸光度值下降趋势最为显著。继续延长处理时间至 30 min 时,吸光度值下降趋势基本相同,但就吸光度数值而言,酸性条件所对应

的吸光度值最小,碱性次之,中性最大,pH=3 的吸光度变化趋势与纯染液(pH=5)最为接近。C.I.活性红 218 所对应的吸光度值越小,说明废液中残留的活性染料越少,即废液色度去除效果越好。从图 4 所示出的结果可知,助剂 CR 在酸性条件下对 C.I.活性红 218 去除效果最好。鉴于活性染料染色基本都是在碱性条件下固色,试验过程中进行其他因素试验时,没有调节废液的 pH 值。

2.4 无机盐浓度

无机盐在一定程度上会消耗废水中的自由水,影响助剂与染料分子之间的碰撞机率,为了探究无机盐在整个废水处理体系的作用,选用助剂 CR 浓度为 3%、温度为 80 °C 条件下,研究 NaCl 浓度为 0、10、20、50 g/L 时 C.I.活性红 218 废水吸光度的变化规律,如图 5 所示。

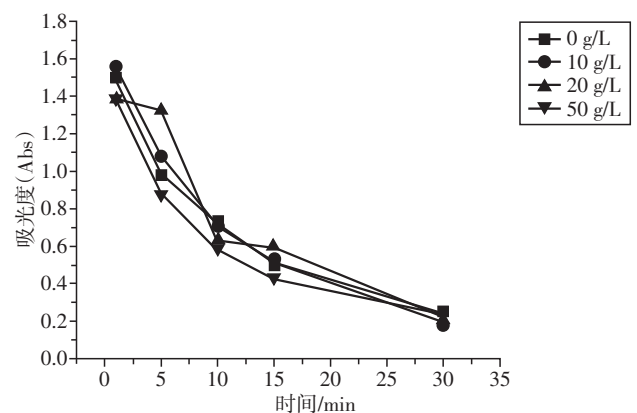


图5 NaCl 浓度对 C.I.活性红 218 废水吸光度的影响

如图 5 所示,当废液处理 1 min 时,NaCl 浓度 10 g/L 对应的废液吸光度值略高于纯染液,20 g/L 和 50 g/L 对应的吸光度值最小,表明无机盐浓度较高时,废液处理 1 min 时,吸光度值下降幅度较大。随着处理时间的延长,可明显看出,NaCl 10 g/L 所对应的吸光度值在前 10 min 略高于纯染液,10 min 之后两者几乎相同;当 NaCl 浓度提高至 20 g/L 时,废水吸光度值随处理时间延长产生了较大幅度的波动;继续提高 NaCl 浓度至 50 g/L 时,废水吸光度值始终低于纯染液。但值得注意的是,所有废液的吸光度值在处理时间为 30 min 时几乎相同,该试验表明,无机盐仅能够改变助剂 CR 对废水中染料分子的处理速率,不能改变其程度,可能的原因是无机盐溶解于废液时,消耗了废水中的自由水,改变了废液中 C.I.活性红 218 的簇集状态,以

致于助剂 CR 与其分子碰撞概率被改变。浸染时,为提高活性染料利用率,通常会加入无机盐,屏蔽纤维与染料分子之间的静电斥力,从图 5 结果可看出,助剂 CR 可用于实际染色废水的处理,这将为后续染色废水的研究奠定基础。

2.5 碱剂浓度

活性染料与纤维发生共价键合,需要添加固色碱剂,为探明固色碱剂浓度与助剂 CR 处理废水性能的关系,在助剂 CR 浓度为 3%,处理温度为 80 °C 的条件下,选取了 0~40 g/L 的 Na_2CO_3 。 Na_2CO_3 浓度对 C.I.活性红 218 吸光度的影响规律如图 6 所示。

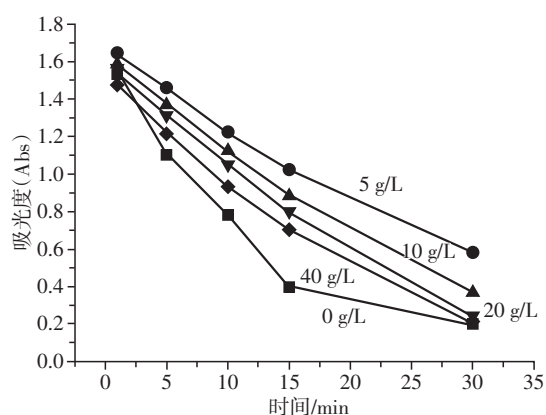


图 6 Na_2CO_3 浓度对 C.I.活性红 218 废水吸光度的影响

如图 6 所示,当处理时间在前 15 min 时,所有废液的吸光度值均随处理时间延长呈现减小的趋势,加入碱剂的下降幅度介于 37%~50% 之间,明显低于纯染液的 74.7%。值得注意的是,在处理时间相同的情况下, Na_2CO_3 浓度越高,废液中 C.I.活性红 218 的吸光度值越小,但都高于纯染液的吸光度值,表明加入碱剂会减缓废液中 C.I.活性红 218 的去除率,但这种趋势会随 Na_2CO_3 浓度升高而降低。当处理时间继续延长至 30 min 时,所有废液所对应的吸光度值继续下降,但纯染液下降幅度明显降低,加入碱剂废液吸光度降幅与前 15 min 基本一致。从 30 min 时废液的吸光度值可以看出, Na_2CO_3 浓度为 40 g/L 时废液吸光度值与纯染液相同, Na_2CO_3 浓度低于 40 g/L 时废液的吸光度值均高于纯染液处理后的吸光度值,意味着在碱性条件下会影响助剂 CR 对 C.I.活性红 218 的去除效果,该结果与图 4 所呈现的规律相吻合。

3 结论

(1)对于 C.I.活性红 218 废水而言,处理温度和助剂浓度是影响废水色度的关键因素,在其他条件不变的情况下,温度和助剂浓度越高,废水色度值下降越明显,所需要的处理时间就越短。

(2)废水介质中 pH 值也会影响 C.I.活性红 218 废水色度,pH=3 时废水色度去除效果最好,pH=7 时最差。

(3)添加 NaCl 仅能够改变废水色度去除速率,不能改变其作用程度;废液中加入 Na_2CO_3 会减缓废液中 C.I.活性红 218 的去除速率,但这种趋势会随 Na_2CO_3 浓度升高而降低。

参考文献:

- [1] ANDRADE R S, TORRES D, RIBEIRO F R, et al. Sustainable cotton dyeing in nonaqueous medium applying protic ionic liquids [J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2017, 5 (10): 8756-8765.
- [2] 赵赛雨,徐建林,舒大武,等. 灯芯绒织物活性染料连续轧-蒸染色[J]. 针织工业, 2021(8):63-66.
- [3] 舒大武,房宽峻,刘秀明,等. 活性染料无盐连续轧-蒸与冷轧堆染色效果的比较[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 77-81.
- [4] SHU D, FANG K, LIU X, et al. High dye fixation pad-steam dyeing of cotton fabrics with reactive dyes based on hydrophobic effect[J]. Journal of Natural Fibers, 2018, 17(5):665-675.
- [5] KHATRI A, PEERZADA M H, MOHSIN M, et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution [J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 87:50-57.
- [6] 卢莱雅,秦嘉玲,杨圩. 关于印染废水处理方法的综述[J]. 山东化工, 2020, 49(15):67-68.
- [7] 何晨曦,房浩亮,古丽加衣娜尔·巴合提,等. 印染废水处理研究进展[J]. 轻纺工业与技术, 2021, 50(8):130-131.
- [8] 康素娟,黄玲. Fenton-絮凝法对活性红 B-4BD 染色废水的降解探讨[J]. 印染助剂, 2015, 32(8):25-28.
- [9] 桂澄,贾凡,王赏,等. 萃取法处理模拟活性染料废水[J]. 印染, 2018, 44(18):40-44.

(下转第 37 页)

组织),而以另一种或数种不同组织在其上显现提花图案,花型肌理丰富、层次鲜明。同时利用不同原料的经纬纱后整理着色性不同,使得大提花面料更具有色织立体感效果,运用石墨烯天然的润肤养颜、内暖养生、抗菌、防静电特点结合布面优美的花型设计图案和淡雅的色彩搭配,彰显高贵典雅的质感,为居室生活增添温馨与雅致。产品柔顺爽滑,丰厚轻柔,精致大方,新颖别致,风格独特,产品附加值档次高。

7 结 论

(1)石墨烯纤维金属质发涩,必须进行纺前加湿加柔软剂预处理工艺,闷仓 24 h 以上,并严格控制车间温湿度。

(2)针对石墨烯纤维颜色浅灰、单强偏低、纤度较粗的问题,采用柔和梳理、轻柔纺纱、紧赛纺成纱技术,加装上蜡,减低摩擦,关闭异纤开关,成功开发保健系列功能性纱线。

(3)染纱通过改变纱线卷绕密度、慢速升温、控制升温速率、自动称量,解决了染色过程中产生的色花、色差、色饱和度低、色牢度差等技术难题。

(4)织造时采用环保上浆技术,采用小张力、低后梁、早开口、晚引纬的工艺措施,在织轴上加蜡,提高织造环境的相对湿度,提高开口清晰度,防止经纱起毛,保证了布面风格的饱满,成功织造出产品。

参考文献:

- [1] 孙楠. 石墨烯及其功能纺织品的研究进展[J]. 天津纺织科技, 2019(3):60-64.
- [2] 梁小玲. 高性能石墨烯材料在纺织领域的应用进展[J]. 纺织科技进展, 2020(7):26-29.
- [3] 郁兰. 天丝粘胶长丝交织提花床品面料设计[J]. 上海纺织科技, 2019, 47(1):50-51.
- [4] 张永林, 李梅. 纯棉超柔床品面料的研制[J]. 棉纺织技术, 2020, 48(1):44-48.

Production Practice of a New Type of Graphene Jacquard Fabric

MA Chunfeng¹, LIU Lianjun¹, GUO Huan^{2,*}

(1. Dezhou Xingde Cotton Weaving Co., Ltd., Dezhou 253000, China;

2. Rehabilitation Technical Aids Quality Supervision & Test Center, National Research Center for Rehabilitation Technical Aids, Beijing 100000, China)

Abstract: In view of the low single strength and coarse fiber size of graphene fiber, the cotton fiber and graphene fiber blended yarn was successfully developed by using soft carding and compact spinning technology. During weaving, the environment-friendly sizing technology, the weaving process measures of small tension, low back beam, early opening and late filling insertion were adopted. Wax was added to the weaving shaft to increase the relative humidity of the weaving environment, improve the clarity of the opening, and prevent the warp from fuzzing. The fullness of the fabric style was ensured, and the product was woven successfully.

Key words: graphene fiber; organic cotton; jacquard fabric; environmental protection

(上接第 27 页)

Study on the Treatment of C.I. Reactive Red 218 Wastewater by Assistant CR

LI Hairui¹, SHU Dawu^{1,2,*}, PAN Peng³, ZHU Boxuan¹, BAI Saihao¹, SHAN Juchuan¹

(1. College of Textile and Garments, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China;

2. Hebei Green Textile Technology Innovation Center, Ningjin 055550, China;

3. Shaanxi Cotton Textile Technology Journal, Xi'an 710038, China)

Abstract: In order to solve the problems of large discharge, deep chromaticity and serious environmental pollution of reactive dye dyeing wastewater, C.I. Reactive Red 218 wastewater was used as the research object. The influence of wastewater treatment process on wastewater chromaticity was studied by measuring the absorbance. The results showed that when CR was used to treat the wastewater of C.I. Reactive Red 218, the appropriate temperature, time and CR concentration were 80 °C, 30 min and 3%, respectively. The higher the CR concentration and temperature, the more significant the reduction of wastewater absorbance and the shorter the treatment time. When the treatment time exceeded 15 min, the absorbance corresponding to acidic conditions was the smallest, alkaline was the second, and neutral was the largest. The absorbance change trend of pH=3 was closest to that of dye solution (pH=5). NaCl concentration only affected the color removal efficiency of wastewater, but Na₂CO₃ can slow down the color removal effect of wastewater.

Key words: reactive dye; wastewater; color; inorganic salt; absorbance