

# 关于超临界流体染色的工艺基础研究

李志义 胡大鹏 张晓冬 刘学武 夏远景

(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**超临界流体染色(SFD)是一种在技术、经济和环保等方面极具优势的染色新工艺。简要分析了现有水染工艺的缺陷,重点论述了 SFD 工艺的特点、基础研究的现状及存在的问题,探讨了今后的目标、主要内容和技术路线等。

**关键词:**超临界流体;染色工艺;基础研究

中图分类号:TQ028.32;TS193

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0005-04

## Review on foundational study of supercritical fluid dyeing process

LI Zhi-yi, HU Da-peng, ZHANG Xiao-dong, LIU Xue-wu, XIA Yuan-jing

(Institute of Fluid & Powder Engineering of Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** Supercritical fluid dyeing (SFD) is a recently proposed dyeing process which is technologically, economically and environmentally of outstanding characteristics. A full analysis of the characteristics of SFD process, current situation of foundational study of the SFD process and problems with it is introduced after a brief review of the conventional water dyeing process. Some suggestions about main contents, targets and technical ways of the foundational study on the SFD process are proposed.

**Key words:** supercritical fluid; dyeing technology; foundational study

超临界流体染色(Supercritical Fluid Dyeing,简称 SFD),是近年来提出的一种染色新工艺。这种工艺会真正实现无水染色,彻底解决水污染问题,被认为是一种最有前途的“生态染色”(或称“绿色染色”)工艺。笔者在对现有水染工艺的缺陷进行简要分析之后,重点论述 SFD 工艺的特点、SFD 工艺基础研究的现状及存在的问题,并对今后 SFD 工艺基础研究的目标、主要内容和技术路线等作一探讨。

### 1 传统染色工艺的主要缺陷

染料、被染物、染色介质和染色助剂为染色四要素。作为染色介质,必须具备的功能有:①对染料有足够的溶解能力,形成染料溶液;②对被染物润湿、膨胀或增塑,加快染料在被染物中的扩散;③溶解染色助剂,使其在染色中充分发挥作用;④改善染料的染色性能,提高染色亲和力、上染速率、匀染性和染色牢度等。

传统的水染工艺以水作为染色介质。就上述各点而言,水是一种比较理想的染色介质。但是,对于分散染料来说,由于它难溶于水,需要大量的分散剂等助剂使其处于分散状态。大部分染料会以细小的晶粒悬浮分散在水中,部分则存在于分散剂等助剂胶团中,只有很少部分溶解于水中。染色时,只有被溶解的分子状态的染料可以上染纤维。因染料溶解度低,上染速率受到了限制。由于大部分染料以悬浮体存在,染液的分散稳定性不高,容易造成晶粒的凝聚、晶型转变和晶粒增长,严重时还会出现沉淀,引起染色困难或不均。分散剂虽然可以提高染料悬浮体的分散稳定性,但它不仅增加了生产成本,还会污染水质,有时还会降低染料的平衡上染量。

水染工艺的最大问题是在耗水、耗能、污染及经济性等方面。染色过程的耗水量相当可观,一个典型的印染企业的日耗水量为 7 000 ~ 8 000 t。据不完全统计,国内印染企业每天排放污水量达 300 万

~400 万 t。排放的污水中含有大量的浆料、油剂、染料和化学助剂等,具有生化需氧量高、色度高、pH 值高等特点。污水处理难度大,费用高。建成一套日处理 7 000 t 的污水处理装置需投资上千万元。对于印染企业来说,可观的水耗就意味着大量的能耗,特别是采用高温高压染色法,能耗更为可观。在淡水资源、环境保护及能源问题越来越突出的今天,采用传统水染工艺的印染企业亏损的包袱越来越沉重(水费、排污费、不合格排污罚款及高能耗等),更不用说能有余力考虑污水治理。传统水染工艺所带来的不仅仅是一个严重的经济问题,甚至是一个严重的社会问题。

## 2 SFD 工艺的主要特点

SFD 是以超临界流体(超临界二氧化碳)代替水作为染色介质。超临界流体的密度为气体的数百倍,接近于液体,因而具有很强的溶解能力;其黏度与气体相当,扩散系数比液体大数百倍,接近于气体,因而溶解分散在超临界流体中的物质扩散容易,渗透能力很强。在临界点附近,超临界流体的密度随温度、压力的变化很大(因而其溶解能力随温度、特别是压力变化很大),可达数百甚至数千倍之多。超临界流体的这些独特的平衡性能和传递性能以及这些性能的可调性(因而称为“可调变液体”),作为一种新型溶剂,可以开发出许多新型高效的化工过程。特别是超临界二氧化碳,无毒、无味、不燃、便宜易得,且临界压力(7.39 MPa)和临界温度(31.1℃)不很高,是“绿色化学工程”的一种理想溶剂。超临界 CO<sub>2</sub> 作为染色介质,由于它是非极性分子,对分散染料的溶解能力比水高得多。在超临界 CO<sub>2</sub> 中,分散染料一般处于单分子分散状态,因此无需加入大量的离子型分散剂。染料溶解度高,不仅可提高上染速率,还可提高匀染和移染性、避免分散染料在水中由于分散稳定性降低所引起的各种问题。

超临界 CO<sub>2</sub> 作为染色介质,对纤维具有明显的膨化增塑作用。在传统的染色体系中,由于涤纶的吸湿性差,故在水中纤维膨化性差,分子链段难运动,玻璃化转变温度  $T_g$  较高。而在超临界 CO<sub>2</sub> 体系中,分子链段运动比水中容易得多,从而使  $T_g$  明显下降。超临界 CO<sub>2</sub> 对合成纤维具有较强的增塑作用,可以增加纤维分子链段运动和扩散自由体积,加快染料扩散,可大大提高上染速率及透染和匀染程度。

在超临界 CO<sub>2</sub> 体系中,当温度较低时,染料的溶

解度大,但在纤维中的扩散速率较小。而在较高温度下,扩散速率大大加快,染料很快进入纤维,又由于 CO<sub>2</sub> 分子与纤维分子间作用力小,进入纤维的染料分子与纤维分子结合后,则不易解析,所以只要合理地控制染色温度和压力,便可获得很高的上染率。

在超临界 CO<sub>2</sub> 体系中,染料以单分子状态溶解,在纤维和分散液中无染料粒子聚集,其扩散完全均匀,因而一般可不进行后处理,被染纤维色牢度也十分理想。但对某些染料,染色后仍可能有未固着的游离染料留在纤维表面,这时可用超临界 CO<sub>2</sub> 在较低温度( $T_g$  以下)进行清洗,以代替常规的还原清洗,这部分被 CO<sub>2</sub> 洗下的染料,经减压会以粉末状沉淀,可重复使用。因此,超临界染色可以省去常规染色时的还原水洗和烘干工序。

为获得良好的染色效果,传统水染工艺,需要较长的染色时间。而在超临界 CO<sub>2</sub> 染色体系中,由于染料具有较高的溶解度和扩散速率,染色时间可大大缩短,上染速率可以提高数倍甚至数十倍。传统的涤纶高温高压法染色一般需要 3~4 h,而超临界 CO<sub>2</sub> 染色一般只需 1~2 h。

与传统水染工艺相比(见图 1),SFD 工艺很简单,通常染色在 20~30 MPa 高压下进行,染色温度根据被染物而定,一般在 80~160℃,染色结束后,就可得到干燥被染物,省去了漂洗和烘干工序(因而节水节能),且 CO<sub>2</sub> 气体和未上染的染料会通过减压自动分离,回收再用。整个操作封闭进行,CO<sub>2</sub> 也可回收再用。

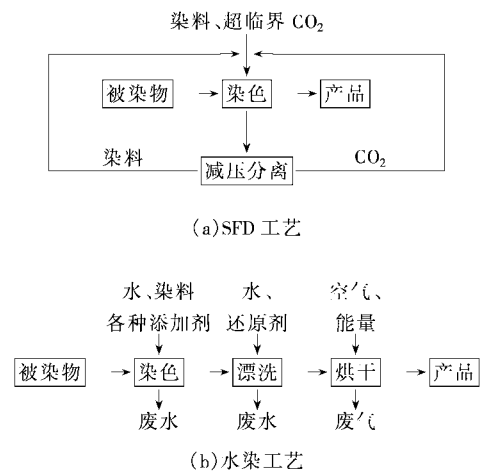


图 1 SFD 工艺与水染工艺的比较

综上所述,超临界 CO<sub>2</sub> 染色有如下特点:①可真正实现无水染色,从源头上解决水污染问题,保护环境,节约淡水资源;②可降低能耗,尤其是可省去染

色后的烘干过程;③染色过程中,无需采用助剂,如涤纶染色中能省去分散剂、匀染剂、净洗剂等表面活性剂及 pH 缓冲剂;④CO<sub>2</sub> 无害,因此染色过程中无有害气体排放,且 CO<sub>2</sub> 可循环使用;⑤具有高的上染率和良好的匀染性;⑥残余染料可回用,无染料浪费;⑦染色时间非常短,且染后一般不必进行还原漂洗,可大大缩短生产周期,提高生产效率。因此,SFD 是一种环保、节能、节水、经济、高效的染色工艺,开发 SFD 工艺,经济效益和社会效益十分显著。

### 3 SFD 工艺研究现状及存在的主要问题

SFD 工艺是有德国西北纺织研究中心的 Schollmeyer 教授及合作者于 1993 年首次提出的<sup>[1]</sup>。他们后来的研究报告<sup>[2-6]</sup>向人们展示了 SFD 工艺的可行性及其诱人的应用前景。

对于超临界流体染色过程的定量描述,目前可供参考的东西太少,在超临界状态下的平衡和传递性能数据也十分缺乏。尽管研究者针对分散染料与超临界 CO<sub>2</sub> 二元体系的相平衡数据(溶解度)在较宽的压力(7~35 MPa)和温度(30~150℃)范围内进行了实验测定。然而,这些数据用于过程描述,却远远不够。仅借助这样的数据,尚无法进行过程设计计算,更谈不上优化设计。目前所报道的相平衡数据,基本上是针对“染料—超临界流体”二元体系的,染色过程是“染料—被染物—超临界流体”三元体系中进行,前者的平衡数据很难直接用来判断后者的性质。另外,高压相平衡数据的实验测定是很费时费力,如果涉及三元体系的平衡,其实验工作量甚为可观。显然,单纯用实验方法解决 SFD 工艺过程的相平衡描述问题是不太现实的。因此建立一种能够关联实验数据,且在足够的范围内能给出预测结果的相平衡模型,对开发 SFD 工艺十分必要。

平衡性质给出了过程的限度,但实用的 SFD 工艺过程一般不能达到这个限度。另一方面,染料在被染物中的相平衡浓度(平衡上染量)高,其扩散速率(上染速率)并不一定就高。过程设计时,必须考虑速率问题,以便提高生产效率。然而,目前对染料在超临界流体环境下,在被染物中的扩散(传质)特性的研究报道却很少。在低压水染工艺中,用双模吸收模型可以很好地描述染料在被染物的扩散过程,该模型已成功地应用于工艺设计。然而,Shibusawa 曾指出<sup>[7]</sup>,水染系统双模吸收模型中的朗格缪尔(Langmuir)吸收的贡献,随压力的升高而减弱。对超临界 CO<sub>2</sub> 系统中的初步实验表明,吸收曲线基本

上是线性的,这与朗格缪尔的收敛型曲线不符,说明二者在传质机理上存在着一定差异。显然,有必要对 SFD 工艺的传递过程(即动力学过程)进行研究。

对于合成纤维,均存在一个玻璃化温度  $T_g$ 。在  $T_g$  之下,纤维处于玻璃态,此时纤维分子链段的热运动不足以克服主链内旋转位垒,链段的运动处于“冻结”状态,只有侧基、链节、链长、链角等的局部运动。在  $T_g$  之上,纤维处于橡胶态,此时纤维分子链段运动被“解冻”,大分子链构象开始改变、进行伸缩,分子自由体积增加,纤维表现出宏观膨胀。由于纤维分子热运动的加剧和自由体积的增加,使染料分子的扩散阻力大为减小,导致平衡浓度和扩散速率增大。作为 SFD 工艺基础,这也是一个很重要的问题。一方面,从实用角度出发,我们要使 SFD 工艺操作在橡胶态( $T_g$  以上);另一方面,从理论上讲,在  $T_g$  之上和之下,传质(扩散)机理存在差别。人们已经认识到了超临界 CO<sub>2</sub> 对聚合物独特的增塑作用,但对合成纤维在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中的塑性化(玻璃化转变特性)的研究,尚无报道。

### 4 对 SFD 工艺研究的一些建议

#### 4.1 关于研究目标和主要研究内容

通过对 SFD 工艺过程的相平衡特性研究,建立关联和预测分散染料在超临界 CO<sub>2</sub> 中溶解度的热力学关系,以及分散染料在超临界 CO<sub>2</sub> 和合成纤维中的平衡浓度分配关系;通过对 SFD 工艺过程传递特性研究,建立描述在超临界 CO<sub>2</sub> 气氛中,分散染料在合成纤维中扩散特性的传质模型,揭示过程的传质机理;通过对合成纤维在超临界 CO<sub>2</sub> 中的塑性化特性研究,确定出 SFD 工艺操作条件的选择范围,为工艺优化提供依据。通过上述研究,对过程的平衡和传递特性进行模型化描述,丰富染色理论,形成 SFD 工艺的理论基础,为合成纤维的超临界 CO<sub>2</sub> 染色提供设计计算和工艺优化方法,推进 SFD 工艺工业化应用进程。基于上述研究目标,应主要针对下述内容进行研究:①合成纤维在超临界流体中的塑性化特性。主要针对超临界 CO<sub>2</sub> 环境对合成纤维的玻璃化转变特性的影响进行研究,重点建立合成纤维玻璃化转变温度与 CO<sub>2</sub> 含量间的定量关系。②SFD 工艺过程的相平衡特性。主要研究“合成纤维—分散染料—超临界 CO<sub>2</sub>”三元体系及相关的二元体系的相平衡问题,重点解决分散染料在超临界 CO<sub>2</sub> 中的溶解度,以及分散染料在合成纤维和超临界 CO<sub>2</sub> 中的平衡浓度分配关系。③SFD 工艺过程传

递特性。主要针对在超临界 CO<sub>2</sub> 环境中,分散染料在合成纤维中的扩散特性进行研究,重点解决扩散系数问题。

#### 4.2 关于研究的总体思路及技术路线

作为 SFD 工艺的基础,最主要的是过程的平衡和传递特性。前者是热力学问题,它给出了过程进行的限度;后者为动力学问题,它给出了过程进行的速率。被染纤维的塑性化特性是研究传质机理的基础。因此,抓住了上述平衡、传递及塑性化特性就抓住了 SFD 工艺基础的关键,因为它们是确定工艺条件、生产效率、能源消耗和生产成本的基础,也是进行工艺过程设计计算和优化分析的基础。上述三大特性的核心是溶解度、分配系数、扩散系数和玻璃化转变温度这四大热力学、动力学及热性能参数。这四大参数可由实验来确定,但单纯用实验数据很难对过程进行全面描述,且高压下的热力学、动力学和热分析实验都比较困难。因此,SFD 工艺基础研究可通过热力学和动力学分析,建立描述平衡和传递过程的理论求解模型,通过必要的实验以及实验数据的拟合寻优,确定模型参数,并对模型进行求解,从而给出预测上述四大参数的定量关系式。

## 5 结语

SFD 工艺是一种在技术、经济和环保等方面均具有明显优势的染色新工艺。用超临界 CO<sub>2</sub> 代替

水,从根本上解决了水染工艺的污染问题。同时由于封闭式操作,且流程短、效率高、能耗低,大大提高了该工艺的经济性。发展该工艺,对提高我国印染行业的经济效益和社会效益具有重要意义。

由于缺乏用来描述和预计超临界状态下平衡和传递性能的数据和模型,目前难以对该工艺过程进行设计计算,更谈不上优化设计。要使该工艺研究有突破性进展,推进其工业化进程,必须重视工艺基础研究。要抓住工艺过程的平衡、传递和塑性化三个关键性的基础问题开展研究,从而形成该工艺的理论基础。

### 参考文献

- [1] Saus Knittel D, Shollmeyer E. [J]. *Textile Res J*, 1993, 63(1): 135 - 141.
- [2] Gebert B, Saus W, Knittel D, et al. [J]. *Textile Res J*, 1994, 64(3): 371 - 378.
- [3] Knittel W, Schollmeyer E. [J]. *Melliand Textilber*, 1995, 76(6): 1092 - 1096.
- [4] Bach E, Clee E, Schollmeyer E. Dyeing of poly(ethylene terephthalate) fibers in supercritical carbon dioxide[A]. In: *High Pressure Chemical Engineering[M]*. Amsterdam: Elsevier Science, 1996, 581 - 586.
- [5] Bach E, Cleve E, Schollmeyer E. Proceedings of the 5th Meeting on Supercritical Fluids, Material and Natural Product Process: Tome 1, Materials[C]. NICE, 1998, 343 - 347.
- [6] Cleve E, Bach E, Schollmeyer E. [J]. *Textilberichte*, 2001, 89(2): 311 - 318.
- [7] Shibusawa. [J]. *Textile Res J*, 1996, 66(7): 421 - 428. ■

(上接第 4 页)

化法生产钛白的重要中间产物,也是生产海绵钛的重要过程。提出的顺流串联快速流化床是气固并流向上的快速流化床和半稀相的湍流床交替串联的结构,采用上排渣等新方法有望解决高钙镁带来的粘结问题,这为攀枝花钛资源综合利用提供了新思路。开发适合攀枝花钛资源高钙镁特点的快速流化床氯化制取 TiCl<sub>4</sub> 原始创新技术与氧化炉等技术,将形成具有我国自主知识产权的氯化法钛白产业技术,最终实现氯化法钛白的产业化。

### 参考文献

- [1] Yuan Z, Zhou J, Liao D, et al. [J]. *Steel Research*, 2002, 73(5): 175 - 179.

- [2] 李东英. [J]. *有色冶炼*, 2000, 29(3): 1 - 6.
- [3] Yuan Z, Huang W, Zhu S, et al. [J]. *Steel Research*, 2002, 73(10): 428 - 432.
- [4] 周廉. [J]. *钛工业进展*, 2002, 107(4): 7 - 12.
- [5] Chen Z, Fray D J, Farthing T W. [J]. *Nature*, 2000, 407(21): 361 - 364.
- [6] Harvey F. [J]. *Nature*, 2000, 407(21): 305 - 306.
- [7] Uda T, Jacob K W, Hirasawa M. [J]. *Science*, 2000, 289(29): 2326 - 2329.
- [8] Fray D J. [J]. *Science*, 2000, 289(29): 2295 - 2296.
- [9] 冈部敏, 二上爱, 小野胜敏. [J]. *ふえらむ*, 2002, 7(1): 39 - 45.
- [10] 邹建新, 王刚, 王荣凯, 等. [J]. *钛工业进展*, 2003, 110(1): 5 - 11.
- [11] 王贻谦, 刘长河, 张清. [J]. *钛工业进展*, 2002, 109(2): 1 - 6.
- [12] Yang F, Hlavacek V, et al. [J]. *AIChE J*, 2000, 46(12): 2499 - 2503.
- [13] 李文兵, 袁章福, 朱胜友, 等. [J]. *化工科技*, 2003, (5): 15 - 19.

■