

活性染料生物净洗工艺的设计与优化

宋庆双, 郑庆康

(四川大学 轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

摘要:设计了棉织物活性染料染色后的生物净洗工艺,考察了各工艺的洗涤效果及生态性指标。同时通过Box-Behnken试验,分析了漆酶与脂肽两步法联合净洗工艺中漆酶用量、脂肽用量、漆酶净洗时间对耐水染色牢度的影响。结果表明,漆酶与脂肽两步法联合净洗工艺用水量较少,且洗涤后织物色牢度较常规皂洗高;脂肽用量、漆酶用量、净洗时间对两步法联合净洗工艺影响均非常显著,但程度依次减小;优化后两步法联合净洗工艺条件为漆酶1.10 g/L、脂肽0.05 g/L、漆酶净洗11 min。

关键词:活性染料;生物皂洗;棉织物;漆酶;脂肽

中图分类号:TS 193.7

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2016)12-0088-04

Designed and Optimization the Biologic Washing Process for Reactive Dyes

Song Qingshuang, Zheng Qingkang

(Textile and Food College, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China)

Abstract:The washing process of the reactive dyes for dyeing cotton was designed, then the results and ecological characters of the biological rinsing was tested. And the effects of dosage of laccase, dosage of lipopeptide, and washing time on the hot-water raffinate in the two-step combined washing process were analyzed. The results show that Laccase and lipopeptide two steps combined process needs less water, and after washing the fastness of fabric is better than the usual soap washing. The dosage of lipopeptide, dosage of laccase, and washing time have significant influence on washing, but the degree decreases. The optimal process is that the dosage of laccase is 1.10 g/L, dosage of lipopeptide is 0.05 g/L, and washing time is 11 minutes.

Key words:Reactive Dyes; Biological Washing; Cotton Fabric; Laccase; Lipopeptide

棉织物活性染料染色时,通常采用皂粉进行浮色净洗,但染料在高温碱性洗涤浴会持续水解,因此生物净洗剂受到了人们的关注,目前研究较多的生物净洗剂有脂肽和漆酶。

脂肽用于活性染料染色后皂洗后织物的耐水染色牢度较低,限制了脂肽在活性染料染色中的应用。漆酶对大部分活性染料脱色效果较好,但工艺流程较长,且实践发现,织物的色光变化严重,色泽暗淡。

本文根据漆酶与脂肽单独皂洗时的特点,将漆酶与脂肽配合用于浮色净洗,以期改善织物的色牢度,降低漆酶单独皂洗后的色差,实现活性染料染色的生物净洗。另外,通过Box-Behnken响应面优化设计法对生物净洗工艺进行建模及优化,分析显著要素对响应值的交互影响。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

织物:经精练、漂白、丝光的纯棉针织布(160 g/m²,新绿洲印染厂)。

染料:活性红 BES、活性艳蓝 K-4G(工业纯,上海万德化工有限公司);脂肽(上海纤化生命科技有限公司),漆酶[诺维信(中国)生物技术有限公司],磷酸氢二钠、柠檬酸、皂片、醋酸(分析纯,成都科龙化工试剂厂),Na₂SO₄、Na₂CO₃。

仪器:全能试色机 ECO-24(厦门瑞比有限公司),Y571L 摩擦牢度仪、722 型分光光度计(上海精密科学仪器厂),Coloreye7000A 测色配色仪(美国爱丽色有限公司),Sigma703 表面张力仪(博达致诚科

作者简介:宋庆双(1986—),女,助理实验师,硕士。主要从事染料助剂的开发与应用。

技有限公司),TV2700 紫外可见分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 染色工艺

染色工艺处方及条件:

活性红 BES	3%
Na ₂ SO ₄	60.00 g/L
Na ₂ CO ₃	40.00 g/L
浴比	1:20

染色工艺曲线见图 1。

1.2.2 漆酶脱色工艺

配制不同脂肽含量的活性红 BES 染液(染料用量为 0.10 g/L),加入 2.00 g/L 漆酶,调节 pH 值至 6.50,在 60 ℃下反应 20 min^[1]。

1.2.3 净洗工艺

a. 常规皂洗工艺

冷水洗(5 min)→冷水洗(5 min)→酸洗(1.00 g/L HAc,60 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)→皂洗(2.00 g/L 皂片,95 ℃,15 min)→冷水洗(5 min)→热水洗(80 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)。

b. 漆酶净洗工艺

冷水洗(5 min)→酸洗(1.00 g/L HAc,60 ℃,10 min)→酶洗(1.50 g/L 的漆酶,pH 值为 6.50,60 ℃,15 min)→热水洗(80 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)。

c. 脂肽净洗工艺

冷水洗(5 min)→冷水洗(5 min)→生物净洗(0.05 g/L 脂肽,15 min)→热水洗(80 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)。

d. 一步法联合净洗工艺

酸洗(1.00 g/L HAc,60 ℃,10 min)→生物净洗(0.05 g/L 脂肽,1.25 g/L 漆酶,pH 值为 6.50,60 ℃,20 min)→冷水洗(5 min)→热水洗(80 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)。

e. 两步法联合净洗工艺

酸洗(1.00 g/L HAc,60 ℃,10 min)→生物净洗(0.05 g/L 脂肽,95

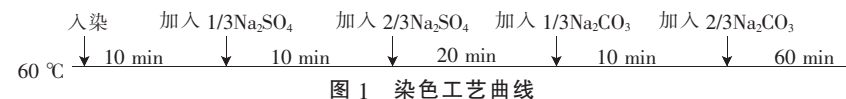


图 1 染色工艺曲线

℃,10 min)→酶洗(1.25 g/L 漆酶,pH 值为 6.50,60 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)→热水洗(80 ℃,10 min)→冷水洗(5 min)。

以上 5 种净洗工艺中每一步骤浴比均为 1:20。

1.3 测试方法

1.3.1 残液吸光度 $A_{\text{总}}$ 与漆酶脱色率

测量净洗工艺每一步骤洗涤后的残液在 λ_{max} 下的吸光度值,相加后得到皂洗工艺废液的吸光度总和 $A_{\text{总}}$ 。

在分光光度计上测量染液在 λ_{max} 下的吸光度,按式(1)计算染料脱色率。

$$\text{脱色率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为降解前染液吸光度; A_1 为降解后染液吸光度。

1.3.2 K/S 值及色差

采用 Coloreye7000A 测色配色仪在 D₆₅ 光源下测定 K/S 值与色差 ΔE , ΔE 测试以常规皂洗试样作标准样。

1.3.3 耐水烫色牢度

参照 GB/T 7066—2015《纺织品 色牢度试验 耐沸煮色牢度》的试验方法,取 5 cm×5 cm 布样,以 1:20 的浴比沸煮 20 min,测定残液在 λ_{max} 下的吸光度值,避免人为评级引起误差。

1.3.4 耐摩擦色牢度

参照 GB 3920—2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦色牢度》测定。

1.3.5 废液化学需氧量

参照 GB/T 22597—2015《再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法》测定。

2 结果与讨论

2.1 脂肽对漆酶脱色效果的影响

参照 1.2.2,单独改变脂肽用量,研究脂肽用量对漆酶脱色效果的影响,结果见图 2。

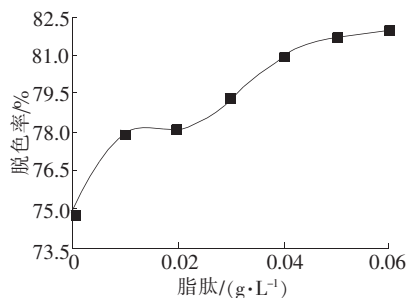


图 2 脂肽对漆酶降解活性红 BES 脱色率的影响

由图 2 可知,漆酶对活性红 BES 的脱色率随脂肽浓度的增加而增加,说明漆酶与脂肽生物相容性较好,当超过 0.05 g/L 后,增加程度减小。可能是因为脂肽既含有亲水基又含疏水基,在水溶液中因浓度的不同呈单体或胶束状态。随着脂肽浓度的提高,脂肽在溶液中形成胶束,染料及氧化降解产物吸附到胶束疏水端,降低了染料浓度对漆酶活性及稳定性的影响^[1],减轻了酶及其氧化产物之间的相互作用对酶的钝化;也可能是因为脂肽与漆酶间的相互作用提高了漆酶的活性和稳定性。因此,将脂肽和漆酶联合用于活性染料棉织物染色后的皂洗是合理有效的。

2.2 生物净洗工艺的洗涤效果

按照 1.2.3 所示工艺洗涤活性红 BES 染色后织物,结果见表 1。

由表 1 可知,漆酶与脂肽两步法联合净洗洗涤后织物色牢度优于单独生物酶净洗工艺。与常规皂洗效果相比,色差小,织物的水烫残液吸光度降低了 35.29%,耐皂

洗白布沾色 K/S 值降低了 0.022, 表明织物的耐水烫色牢度及耐皂洗色牢度变好; 干摩提高 1 级, 湿摩提高半级, 可能是因为脂肽在最优条件下净洗 10 min, 去除了部分浮色, 为漆酶催化脱色提供了较优的底物浓度; 一步法联合净洗洗涤后与常规皂洗织物相比色差较大, 色牢度低于两步法, 是由于在漆酶的较优使用温度 60 ℃ 下浮色染料分子不易从织物上解吸, 限制了浮色的去除, 也可能是在弱酸条件下, 脂肽的表面活性减弱。

2.3 生物净洗工艺的生态指标

不同净洗工艺的生态指标见表 2。

由表 2 可知, 脂肽单独净洗时废液的 COD 值最小, 但废液色度较高。漆酶单独净洗工艺的废液色度较低, COD 值高。这是由于联合净洗工艺漆酶用量低于单独洗涤工艺, 所以 COD 值略低。两步法联合净洗残液吸光度低于一步法, 是因为一步法净洗洗涤浴中浮色染料浓度过高, 抑制了漆酶的催化活性。漆酶与脂肽两步法联合净洗耗水量、工艺耗时少, 只使用了醋酸一种无机物用于中和少量从织物上洗下的固色碱, 对环境无害, 且洗涤后织物色牢度较好, 可作为一种较优的选择。

2.4 净洗工艺对织物耐水烫色牢度的响应面回归分析

2.4.1 两步法联合净洗工艺

采用 Design-Expert8.05b 软件的 Box-Behnken 设计法, 根据许晓峰等人对漆酶降解活性染料的探索^[1], 以漆酶用量、脂肽用量、漆酶净洗时间为变量, 选择染色织物的水烫残液吸光度为响应值, 试验方案及结果见表 3。

通过 Design-Expert 软件对织物的耐水烫残液吸光度进行二次

回归拟合得到方程如式(2)所示。

$$R=0.204\ 670-0.074\ 583\times a-2.445\ 830\times b-0.006\ 358\times c-0.175\ 000\times a\times b-0.001\ 000\times a\times c+0.012\ 500\times b\times c+0.035\ 667\times a^2+22.916\ 670\times b^2+0.000\ 300\times c^2\quad (2)$$

式中: R 为水烫残液吸光度; a 为漆酶用量, g/L; b 为脂肽用量, g/L; c 为漆酶净洗时间, min。

响应面回归方程的方差分析结果见表 4。

由表 4 可知, 因素漆酶(A)、脂肽(B)、漆酶净洗时间(C)的 P 值均小于 0.000 1, 均达到极为显著水平, 表明漆酶用量、脂肽用量、漆酶净洗时间对净洗后织物的耐水烫色牢度影响极大。而 F 值, 因素大小依次为 B、A、C, 表明因素对织物皂洗效果的影响程度依次为脂肽

表 1 不同净洗工艺对活性红 BES 的洗涤效果

净洗工艺	洗后织物 K/S 值	ΔE	$A_{\text{水烫}}$	洗后贴衬织物 沾色 K/S 值	耐摩擦色牢度等级/级	
					干摩	湿摩
常规皂洗	12.483	—	0.085	0.087	4	3
漆酶净洗	13.518	0.859	0.172	0.124	4	2~3
脂肽净洗	13.006	0.562	0.138	0.089	4	2~3
一步法联合净洗	13.807	0.781	0.103	0.091	4	2~3
两步法联合净洗	12.662	0.355	0.055	0.065	5	3~4

表 2 不同净洗工艺的生态指标

净洗工艺	$A_{\text{总}}$	废液量/t	残液 COD 值	时长/ (min·缸 ⁻¹)	化学试剂/ kg	生物试剂/ kg	废液 pH 值
常规皂洗	3.460	160	1 365	60	60.0	0	7.49
漆酶净洗	2.312	100	1 490	50	20.0	25.0	6.53
脂肽净洗	2.973	100	891	45	20.0	1.0	7.66
一步法联合净洗	2.197	80	1 244	45	20.0	27.0	6.62
两步法联合净洗	2.017	100	1 259	45	20.0	27.0	6.74

注: 废液量、化学试剂、生物试剂以 1 t 织物为基准。

表 3 生物净洗工艺 Box-Behnken 设计方案与结果

试验编号	漆酶/(g·L ⁻¹)	脂肽/(g·L ⁻¹)	时间/min	$A_{\text{水烫}}$
1	0.50	0.02	10	0.098
2	1.50	0.02	10	0.081
3	0.50	0.06	10	0.076
4	1.50	0.06	10	0.052
5	0.50	0.04	5	0.087
6	1.50	0.04	5	0.072
7	0.50	0.04	15	0.083
8	1.50	0.04	15	0.058
9	1.00	0.02	5	0.095
10	1.00	0.06	5	0.065
11	1.00	0.02	15	0.083
12	1.00	0.06	15	0.058
13	1.00	0.04	10	0.060
14	1.00	0.04	10	0.057
15	1.00	0.04	10	0.059

表4 响应面回归方程的方差分析结果

方差来源	自由度	平方和	F值	P值	显著性
模型	9	3.489×10^{-4}	252.21	<0.000 1	极显著
A	1	8.201×10^{-4}	592.86	<0.000 1	极显著
B	1	1.405×10^{-3}	1 015.30	<0.000 1	极显著
C	1	1.711×10^{-4}	123.70	0.000 1	极显著
AB	1	1.225×10^{-5}	8.86	0.030 9	显著
AC	1	2.500×10^{-5}	18.07	0.008 1	显著
BC	1	6.250×10^{-6}	4.52	0.0869	不显著
A ²	1	2.936×10^{-4}	212.22	<0.000 1	显著
B ²	1	3.103×10^{-4}	214.28	<0.000 1	极显著
C ²	1	2.031×10^{-4}	146.82	<0.000 1	显著
失拟项	3	7.500×10^{-7}	0.32	0.814 5	不显著

注: P 小于 0.01 为极显著水平, P 大于 0.05 为不显著水平。

用量、漆酶用量、漆酶净洗时间。交互项和二次项 AB、AC、A²、B²、C² 的 P 值均小于 0.05, 达到显著水平, 说明 AB、AC 之间的相互影响显著, F 值 AC 大于 AB, 表明漆酶用量和漆酶净洗时间之间的交互性更大, 影响更显著。失拟项的 P 值为 0.814 5, 影响极不显著, 回归方程中预测值与实测值的拟合效果较好。模型的复相相关系数 R^2 为 0.997 8, 大于 0.800 0, 变异系数为 1.63, 说明该回归方程可以准确预测不同工艺条件下净洗后织物的水烫残液吸光度值。

2.4.2 响应面图、等高线图分析与结果验证

因素 AB、AC、BC 对织物水烫残液吸光度的影响见图 3—图 5。

由图 3 可知, 随着漆酶和脂肽用量增加, 织物水烫残液的吸光度值逐渐减小。漆酶与脂肽用量对净洗后织物的耐水烫色牢度影响极显著, 当漆酶用量在 0.50~1.10 g/L, 脂肽用量 0.02~0.04 g/L 时, 等高线密度较高, 表明二者用量增加, 织物水烫残液吸光度降低较多; 当漆酶用量 1.10~1.50 g/L, 脂肽用量 0.04~0.06 g/L 时, 生物工艺洗涤后的织物水烫残液吸光度较小。

由图 4 可知, 漆酶净洗时间对

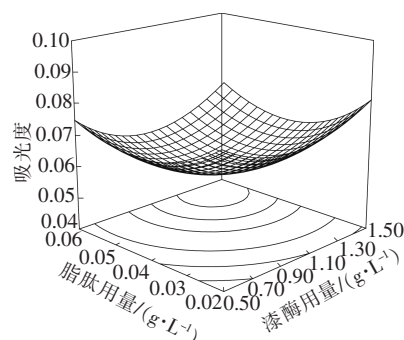


图3 漆酶用量和脂肽用量对织物水烫残液吸光度的影响(漆酶净洗时间 10 min)

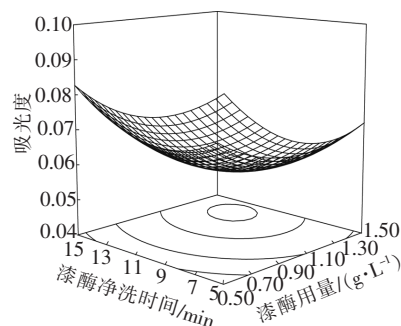


图4 漆酶用量和漆酶净洗时间对织物水烫残液吸光度的影响(脂肽用量 0.04 g/L)

织物水烫残液吸光度影响较小。当漆酶净洗时间为 7 min 时, 等高线密度高, 随着漆酶用量增加, 织物的水烫残液吸光度迅速降低。

由图 5 可知, 漆酶净洗时间 7 min 时, 随着脂肽用量增加, 织物水烫残液吸光度明显下降, 可能是因为脂肽用量增加, 降低了洗涤浴表

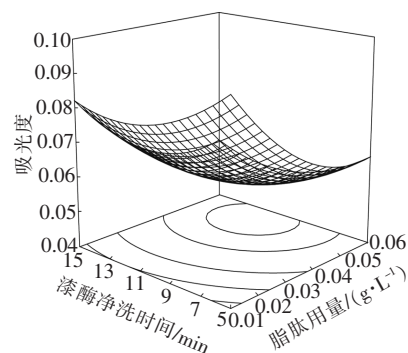


图5 脂肽用量和漆酶净洗时间对织物水烫残液吸光度的影响(漆酶用量 1.00 g/L)

面张力, 洗掉织物表面浮色增加, 降低了漆酶净洗的浮色量。

通过 Design-Expert 软件对生物净洗工艺进行响应面分析, 得出最佳条件为漆酶 1.10 g/L, 脂肽 0.05 g/L, 漆酶处理时间约为 11 min, 处理后织物水烫残液的吸光度预测值为 0.052, 得到试验值为 0.054, 表明拟合方程与试验结果吻合度较高。

3 结论

3.1 两步法联合净洗工艺处理后的布样, 与常规皂洗相比, 色差较小, 颜色鲜艳, 耐水烫色牢度提高了 35.29%, 耐皂洗色牢度较好, 干摩提高 1 级达到 5 级, 湿摩提高半级达到 3~4 级。且两步法联合净洗工艺省时、省水, 废液色度较低, 是活性染料高效生物净洗的选择之一。

3.2 两步法联合净洗工艺洗涤织物时, 对织物的水烫残液吸光度影响显著性由大到小依次为脂肽用量、漆酶用量、漆酶净洗时间; 净洗最佳条件为漆酶 1.10 g/L、脂肽 0.05 g/L、漆酶净洗时间 11 min, 此时水烫残液吸光度为 0.054。

参考文献

[1] 许晓峰, 郑庆康, 宋庆双, 等. 影响漆酶对活性染料皂洗废液脱色活性的因素[J]. 针织工业, 2013(3): 48-51.

收稿日期 2016年5月14日