

文章编号:1671-6833(2013)04-0069-04

微滤/纳滤分离工艺制备数码喷墨印花高纯活性黑

张浩勤¹, 王 慧¹, 秦国胜², 黄满满¹, 张亚涛¹

(1. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州鸿盛数码科技股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘 要: 实验以国产活性黑粗染料为原料, 采用微滤膜除杂、荷电镶嵌膜恒容脱盐和纳滤膜脱水浓缩工艺制备高纯度、高浓度液体活性染料; 并通过喷雾干燥制备了高纯固体活性黑。实验结果表明: 针对染料含量为 61.5 g/L 的原料液, 在操作压力 1.0 MPa 条件下, 脱盐 8 h 染料纯度达到要求, 染料损失率为 0.62%; 脱盐过程中荷电镶嵌膜的平均透过通量约为 $18.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。在 1.4~1.8 MPa 下, 可将高纯染料脱水浓缩, 使活性黑浓度达到 250 g/L。实验采用喷雾干燥法制备固体染料, 经分析该产品的无机盐含量低于企业目前所用的进口产品, 具有良好的应用前景。

关键词: 数码喷墨印花; 高纯活性黑; 微滤/纳滤工艺

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.04.016

0 引言

国内数码喷墨印花墨水生产企业所使用的高纯染料, 主要从国外进口^[1], 价格很高。将国产商品染料提纯, 制备数码喷墨印花用高纯染料替代进口品, 对于促进国内数码喷墨印花行业的发展具有重要意义。染料中杂质的脱除方法主要有溶剂提纯法、色谱分离法、膜分离提纯法等。利用膜分离技术提纯染料是目前研究的热点^[2]。冯晖等^[3]选用 DK 纳滤膜对宜兴某染料厂生产的活性黑粗制染料液进行了脱盐浓缩渗滤实验, 经间歇恒容操作, 染料纯度从 76% 上升到 97%, 染料浓度从 5% 上升到 15%。Irena Petrinic 等^[4]采用 NF-50 纳滤膜对 4 种粗染料溶液考察了染料脱盐效果。Yi He 等人^[5]采用 CA 膜比较了浓缩-恒容脱盐和恒容脱盐-浓缩两种模式。Sanchuan Yu 等人^[6]采用 CA 纳滤膜和聚酰胺纳滤膜分别考察了两种膜对染料和 NaCl 混合溶液的分离性能。从文献的研究结果来看, 纳滤技术在染料纯化方面有良好的前景, 但是针对数码喷墨印花所需高纯染料制备方面还未见文献报道。利用本实验室开发的荷电镶嵌膜分离技术^[7], 笔者以国产活性黑染料为原料, 采用微滤/纳滤组合工艺, 制备了数码印花用高纯度、高浓度活性黑, 实验制备的产品已经用于数码喷墨印花墨水的生产^[8-9]。

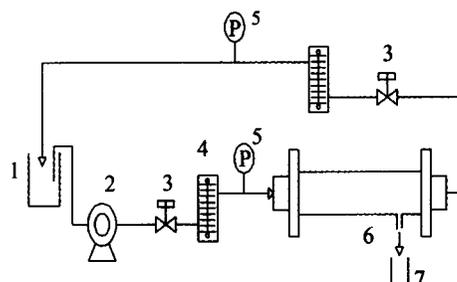
1 实验部分

1.1 实验原料

本实验所用活性黑粗染料由国内某染料生产企业提供。

1.2 工艺流程和实验设备

实验采用微滤除杂、恒容脱盐、纳滤浓缩三部分制备高纯度、高浓度液体活性染料, 具体工艺流程如下: ①染料水溶液经过微滤设备预处理去除大颗粒杂质; ②预处理后的染料水溶液进入第一级膜分离设备中进行提纯, 脱除染料中的杂质。该过程保持恒容, 染料中无机盐和未反应的中间体随水溶液排出, 使染料的纯度不断提高, 直至纯度达到要求, 图 1 为脱盐装置流程图; ③纯度达到要



1 - 原料槽; 2 - 泵; 3 - 阀门; 4 - 流量计; 5 - 压力计;
6 - 复合超滤膜组件; 7 - 透过液槽

图 1 脱盐装置流程图

Fig. 1 Scheme of the experimental apparatus

收稿日期: 2013-03-20; 修订日期: 2013-05-20

基金项目: 国家高新技术研究发展(863)计划资助项目(2008AA06Z330); 科技部科技人员服务企业项目(2009GJD00048)。

作者简介: 张浩勤(1958-), 男, 河南偃师人, 郑州大学教授, 博士, 研究方向为膜分离技术, E-mail: zhanghaoqin@zzu.edu.cn.

求的染料水溶液进入第二级膜分离装置进行脱水浓缩,得到高浓度的液体活性染料,以达到配制数码喷墨印花墨水的要求.实验采用孔径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的陶瓷微滤膜,膜面积 $1\ \text{m}^2$,操作压力 $0.2\ \text{MPa}$;脱盐用荷电镶嵌膜和浓缩纳滤膜均为卷式膜,由郑州大学提供,膜面积 $3\ \text{m}^2$,操作压力为 $0.8\sim 2.5\ \text{MPa}$.实验对膜分离法制得的液体活性染料,采用喷雾干燥器制备固体染料.

1.3 分析方法

实验采用 UV2450 紫外分光光度计(日本岛津公司)测定溶液中染料的含量;采用意大利哈纳仪器公司)测量溶液的电导率;用 IC 离子色谱(上海戴安分析仪器有限公司)测定 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的含量;用 ICPS-7500(日本岛津公司)测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子含量.

1.4 原料处理和对照品制备

经分析原料中活性黑、 NaCl 和 Na_2SO_4 的质量分数分别为 87.7% 、 3.9% 和 6.7% ,有机杂质含量为 1.7% .实验采用溶剂提纯法制备高纯染料作为对照品:取一定量的染料溶解于 DMF 中,配成 6% 的溶液,充分搅拌溶解后减压过滤得滤液,向滤液中加入 2 倍的丙酮,在 $3\sim 4\ ^\circ\text{C}$ 下静置 2 h,过滤后并用适量丙酮对滤饼进行洗涤,烘干即得一次提纯染料样品.重复上述过程,可得高纯染料.图 2 为粗染料与溶剂提纯染料吸光度对比.图 2 结果表明,在 $595\ \text{nm}$ 处,经过二次提纯后的染料吸光度较粗染料明显增大,说明染料纯度有很大提高.所以实验采用二次提纯后的染料作为对照品.

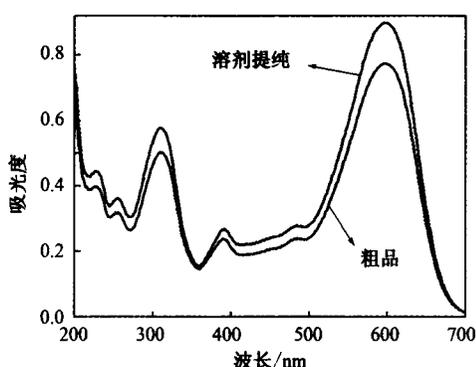


图 2 粗染料与溶剂提纯染料吸光度对比
Fig. 2 Absorbency contrast of material and purified by DMF solvent

对有机溶剂纯化得到的对照品,进行能谱分析和红外分析.能谱分析表明染料中含有 C、N、O、Na、S 5 种元素,由红外图谱(见图 3)可知该物质中含有苯环、羟基、氨基、乙烯砷基和磺酸基.上述分析表明染料属于 KN 型活性染料,活性基团为乙烯砷基硫酸酯.

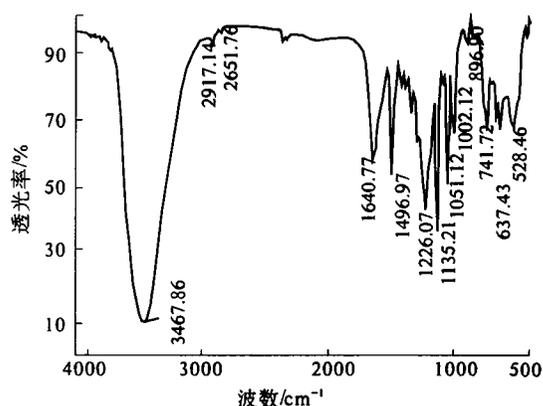


图 3 活性黑染料的红外图谱

Fig. 3 IR spectrum of reactive black

2 结果与讨论

2.1 微滤

在 $0.2\ \text{MPa}$ 下,将实验配制的粗染料溶液进行微滤,膜的透过通量为 $88\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

2.2 提纯

对于微滤除杂后的染料溶液,通过恒容脱盐过程进行提纯,实验在 $1.0\ \text{MPa}$ 下进行.由于活性黑的活性基团为乙烯砷基硫酸钠,所以,粗染料溶液的电导率为纯染料、氯化钠和硫酸钠的电导率之和.

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (1)$$

式中: λ_0 为混合溶液的总电导率; λ_1 、 λ_2 、 λ_3 分别为混合溶液中染料、 NaCl 和 Na_2SO_4 贡献的电导率值.

在实际分离过程中,无机盐不可能完全被脱除,所以实验实际控制指标为在相同染料含量下,截留液电导率小于对照品的电导率.

2.2.1 截留液与透过液电导率随时间变化规律

图 4 为截留液与透过液电导率随时间的变化关系.由图 4 结果可知,随着脱盐时间的增长,截留液的电导率逐渐减小,说明料液中无机盐含量

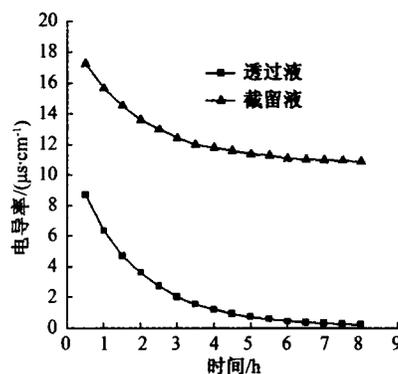


图 4 电导率随时间的变化
Fig. 4 Variation of conductivity with operating time

逐渐降低.在实验进行到7 h时,截留液的电导率已经满足要求,所以实验继续进行1 h后结束脱盐实验.

在实验初期,料液中无机盐含量高,传质推动力大,所以透过液中无机盐含量高,透过液电导率较大.随着操作的进行,料液中无机盐含量逐渐降低,透过液中无机盐含量也必然随之降低,电导率减小.图4中截留液和透过液中电导率都逐渐减小并趋于稳定,说明随实验的进行,截留液中无机盐含量越来越少.

2.2.2 染料纯度随脱盐时间变化规律

截留液中染料纯度随时间的变化规律见图5.图5结果表明:随着脱盐时间的延长,截留液中染料纯度逐渐提高,当实验进行到6 h左右截留液中染料的纯度已达99%以上,继续脱盐2 h进一步降低染料中的杂质含量.

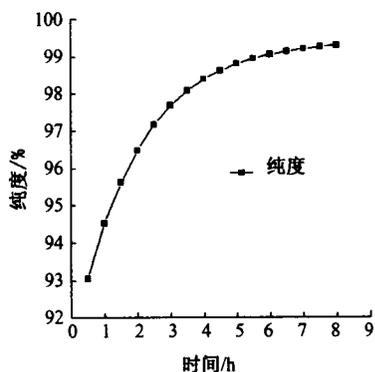


图5 染料纯度随时间的变化

Fig.5 Variation of dye purity with operating time

2.2.3 膜透过通量和透过液中染料含量随时间变化规律

图6为膜透过通量和透过液中染料含量随时间的变化规律.图6结果表明:在恒定操作压力下,初始膜的透过通量为 $19.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,实验进行到1.5 h时,膜的透过通量降低到 $17.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 后趋于稳定.该阶段透过液通量较大,有利于工业化的实现.

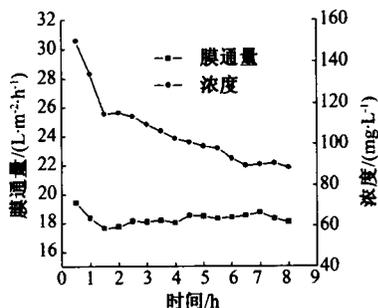


图6 膜透过通量和透过液中染料含量随时间的变化

Fig.6 Variation of permeation flux and dye concentration with operating time

图6透过液中染料含量变化结果表明,透过液染料含量从 149 mg/L 降至 90 mg/L 后保持稳定.整个过程中,膜对染料截留率保持在99.0%以上.经分析知,整个脱盐过程染料损失率为0.62%.

2.2.4 无机盐浓度随时间变化规律

图7为染料提纯过程中NaCl含量随操作时间的变化规律.在膜分离过程中,溶质截留率的计算公式为

$$R = 1 - C_p / C_b \quad (2)$$

式中: R 为截留率%; C_p 为透过液中溶质浓度 mmol/L ; C_b 为截留液中溶质浓度 mmol/L .

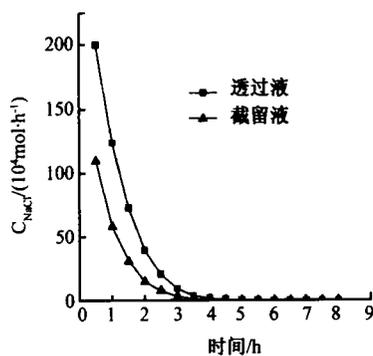


图7 NaCl浓度随时间的变化

Fig.7 Variations of NaCl concentration with operating time

从图7中可以看出,前4 h内透过液NaCl浓度高于截留液NaCl浓度,即 $C_p > C_b$.依据方程(2)计算可知,此阶段膜对NaCl的截留率为负值,即膜分离过程为负截留过程.

实验结果表明,在整个膜分离过程中,膜对染料的截留率始终保持在99%以上而对无机盐的截留率很低,甚至在实验前期出现了负截留现象,说明实验用膜对染料和无机盐分离具有很好的选择性.

2.3 染料溶液浓缩

对于提纯后的高纯染料溶液,通过脱水浓缩使其达到企业要求的浓度.实验采用变浓缩法逐步提高料液的浓度,即在 1.4 MPa 下运行60 min后,提高至 1.8 MPa 下继续脱水,当料液中染料浓度达到 250 g/L 以上时,停止浓缩.

2.4 喷雾干燥

对染料浓度为 250 g/L 染料溶液,采用喷雾干燥的方法制备固体染料.喷雾干燥器的进口热风温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$,出口热风温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 产品质量检验

表1为实验所得固体染料与企业所用进口产品的比较.表1数据表明:膜分离方法提纯的染料产品中,无机离子含量低于同类进口产品数值.将

该产品用于数码喷墨印花墨水的制备,也取得了良好的效果。

表1 固体染料中各种无机离子含量

产品	Cl	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}
进口产品	223.3	340.09	1 240.0	252.0	78.5
实验产品	144.02	271.27	570.3	112.1	60.2

3 结论

实验采用微滤/纳滤组合工艺,以国产活性黑为原料制备了数码喷墨印花用高纯度、高浓度液体活性黑染料.实验详细考察了工艺参数,荷电镶嵌膜对染料的截留率达99%以上而对无机盐的截留率很低,甚至在分离过程前期呈现出负截留现象.实验所得染料纯度在99%以上,无机盐含量很低,浓缩后活性黑浓度达到250 g/L,满足配制喷墨打印墨水的要求.实验采用喷雾干燥法制备固体染料,经分析该产品的无机盐含量低于企业目前所用的进口产品,具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1] 张伟,张艳. 喷墨印花墨水及其发展[J]. 针织工业, 2009(6):63-68.
 [2] 母继荣. 膜分离技术在染料行业中的应用[J]. 染料与染色, 2010, 47(1):57-62.

- [3] 冯晖,吴沪宁,沙文博,等. 活性黑染纳滤脱盐浓缩的研究[J]. 化工时刊, 2004, 18(7):46-47.
 [4] PETRINIC I, ANDERSEN N P R, OSTAR-TURK S, et al. The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration [J]. *Dyes and Pigments*, 2007, 74: 512-518.
 [5] HE Yi, LI Guang-ming, WANG Hua, et al. Experiment Study on the rejection of salt and dye with cellulose acetate nanofiltration membrane [J]. *Journal of TaiWan institute of Chemical Engineers*, 2009, 40: 289-295.
 [6] YU San-chuan, LIU Mei-hong, MA Miao, et al. Impacts of membrane properties on reactive dye removal from dye/salt mixtures by asymmetric cellulose acetate and composite polyamide nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350:83-91.
 [7] ZHANG Jing-ya, ZHANG Yan-wu, ZHANG Hao-qin, et al. Preparation and Characterization of A Novel Polyamide Charged Mosaic Membrane [J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2010, 18(4):569-576.
 [8] 张浩勤,秦国胜,白雪,等. 数码喷墨印花用高纯活性黑的制备方法:中国, 201010572732x [P]. 2010-12-04.
 [9] Bai Xue, Qin Guo-sheng, Zhang Ya-tao, et al. Hydrolytic stability of reactive black 5 and the preparation of ink [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 356-360: 2250-2255.

Preparation of High-purity Reactive Black for Digital Printing with MF/NF Separation Technology

ZHANG Hao-qin¹, WANG Hui¹, QIN Guo-sheng², HUANG Man-man¹, ZHANG Ya-tao¹

(1. School of Chemistry Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Zhengzhou Hongsheng Digital Technology Co. Ltd., Zhengzhou 450007, China)

Abstract: In this paper, the high purity liquid reactive black was prepared by using the membrane separation technology, including the microfiltration (MF) membrane for removing particulate, the Charged-mosaic membrane (CMM) for desalination in the constant-volume filtration and the nanofiltration (NF) membrane for dehydration. The solid reactive black with high purity was prepared by spray drying. The experimental results show that with the $61.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ raw material liquid, under the pressure of 1.0 MPa, the salts were removed after 8 hours desalination. The purity of dye could meet the requirement and the loss rate of the dye was 0.62%. The average permeation flux of the charged-mosaic membrane was $18.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ during the desalination process, which illustrated that the fouling of membrane was not so serious. Under the pressure of 1.4-1.8 MPa, the reactive black concentration can achieve $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ by dehydration. The solid dye was prepared by the spray drying. It was analysed that the inorganic salt in the product was lower than the imported product used by the enterprise. To sum up, the product prepared in the experiment has a good application prospect.

Key words: digital ink-jet printing; high-purity reactive black; microfiltration/nanofiltration technology