

Redukcijska barvila danes in v prihodnosti

Članek obravnava razvoj barvanja z redukcijskimi barvili nekdaj in danes ter se osredotoči na najnovejši elektrokemijski barvalni postopek s temi barvili. Nakaže možnosti in nove perspektive zanje, če se bodo izpolnila vsa pričakovanja, ki jih ta postopek obljublja. Po krajšem uvodu in zgodovinskem razvoju sledi opis redukcijskih barvil, kemikalij in princip običajnega postopka barvanja, temu pa sledi opis lastnosti, pomena in uporabnosti teh barvil v ekonomskem in ekološkem smislu. Po opisu nekaterih dosedanjih inovacij in izboljšav obstoječega postopka barvanja s ciljem čim manjšega onesnaževanja odpadnih voda iz barvarn preide na podrobnejši opis principa elektrokemijskega barvanja, ki mu sledi opis tehnološkega postopka na osnovi nekaterih laboratorijskih poskusov in poskusov barvanja na pilotskih aparatih. Na koncu je opisano še elektrokemijsko barvanje žveplovih barvil ter predstavljene pričakovane prednosti, ki jih ta novi postopek obeta.

Ključne besede: redukcijska barvila, Electric Dyeing, elektrokemijsko barvanje, redukcija – oksidacija, hidrosulfit, Compress C-plus, pro VAT plus, EDV programm RAISA, ISODOS, mediator, žveplova barvila, ekologija barvanja z redukcijskimi barvili

Vat Dyes Today and Tomorrow

The article presents vat dyeing process in the past and at present with focus to the up-to-date electro-chemical vat dyeing process. The possibilities and new prospects of vat dyes, provided that all expectations promised by this process come true, are indicated. A brief introduction and historical development are followed by a description of vat dyes, chemicals and a standard (usual) dyeing process principle and then by a description of properties, significance and applicability of these dyes from the economical and ecological viewpoint. After a description of some innovations and enhancements of the existing dyeing process aiming to reduce pollution of waste waters from dye-houses the electro-chemical dyeing principle and technological process on the basis of some laboratory experiments and dyeing trials on pilot devices are described in detail. The article concludes by mentioning electro-chemical dyeing with sulphur dyes and by indicating the expected benefits promised by this new process.

Keywords: vat dyeing, electric dyeing, electro-chemical dyeing, vatting – oxidation, hydrosulphite, Compress C-plus, pro VAT plus, EDV programme RAISA, ISODOS, mediator, sulphur dyes, vat dyeing ecology

1.0 UVOD

Vsaj dve noviteti sta na razstavi ITMA'99 v Parizu barvarjem vzbudili posebno pozornost. Nanašali sta se na ekološki problem barvanja z redukcijskimi barvili. Prvo noviteto je predstavila firma Thies GmbH & Co. iz Coesfelda, Nemčija, in sicer sistem »pro VAT plus«, ki ga je razvila skupaj s firmo DyStar (prej BASF) iz Ludwigshafna, Nemčija. Pri barvanju z redukcijskimi barvili na Jet- in Overflow barvalnikih omogoča sistem avtomatsko in natančno doziranje potrebnih količin

reducenta na osnovi sprotnega merjenja redoks potenciala. S tem se izognemo nepotrebnim prebitkom reducenta. Drugo novost pa je predstavila firma Krantz Textiltechnik GmbH iz Mönchengladbacha, Nemčija, in sicer »Electric Dyeing« postopek barvanja z redukcijskimi barvili, v sodelovanju z Institutom za tekstilno kemijo in tekstilno fiziko iz Innsbrucka, Avstrija. Revolucionarna novost je v tem, da pri barvanju z redukcijskimi barvili uporablja kot elektrondonor električni tok in na ta način popolnoma izloči klasični reducent – »hidrosulfit«.^[1] (Hidrosulfit je sicer zaščiteno ime za

BASF-ov brezvodni natrijev ditionit, toda ker se v praksi običajno uporablja za reducent do trivialno ime, bomo tudi v nadaljevanju članka uporabljali trivialni pojem in ga pisali z malo začetnico.) Obe noviteti torej pomenita najnovejša prizadevanja, da bi zmanjšali porabo oziroma se popolnoma izognili uporabi ekološko obremenjujočega hidrosulfita. Ko se bo ta drugi postopek uveljavil tudi v praksi – v tem trenutku je še na razvojni stopnji, bo to pomenilo razbremenitev okolja s škodljivimi produkti razpadlega hidrosulfita, po drugi strani pa ponovno renesanso tako kakovostnih barvil. Zato je primerno, da se na tem mestu barvarji ponovno seznanimo z njimi in njihovimi bodočimi perspektivami, saj so to barvila, s katerimi dosežemo najvišjo obstojnost; zato so prav na področju določenih specialnih artiklov nenadomestljivi.

2.0 ZGODOVINSKI RAZVOJ

Barvanje z redukcijskimi barvili ima dolgo tradicijo. Do začetka 20. stoletja, točneje do začetka leta 1900 so v ročno v loncih¹ pod primitivnimi pogoji barvali z barvili živalskega (purpur iz polžjih lupin) in rastlinskega izvora (v antiki oblaist, v novejšem času naravni indigo), v prisotnosti naravnih reducentov (npr. razgradni produkti sladkorja, urin). Takrat je namreč prišlo do odkritja prvega sintetičnega redukcijskega barvila, njihova uporaba pa je dobila industrijske razsežnosti. Prvič je bilo ime Indanthren[®] omenjeno 17. januarja 1901, ko je kemik pri firmi BASF, René Bohn odkril novo redukcijsko modro barvilo. Sintetični indigo – Indanthren je dobil iz alkalne taline 2-aminoantrakinona. 6. februarja istega leta je barvilo zaščitil s patentom DRP:129845.

Prav tako pomembna je bila tudi izdelava redukcijskega sredstva, ki naj bi bilo obstojno pri skladiščenju. To je bil brezvodni natrijev ditionit, imenovan Hydrosulfit[®] konc., ki je bil s patentom zaščiteno leta 1904 (DRP: 160259 – M. Balzen, BASF) [2], [3]. Ta barvila so barvarjem poznana torej že 100 let pod trgovskim imenom Indanthren[®]. Razvoj sintetičnih vlaken in reaktivnih barvil sta v preteklosti zavrla uveljavitev redukcijskih barvil. V novejšem času, v času večje ekološke ozaveščenosti, pa se je pojavilo odklonilno stališče do

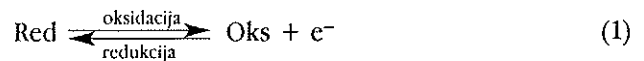
njih, saj predstavlja hidrosulfit s svojimi produkti razgradnje ekološko oporečno snov.

Kadar pa se je pojavila zahteva kupcev po visoki kakovosti celuloznih artiklov, posebno po visokih obstojnostih specialnih oblačil, se redukcijskim barvilom ni bilo mogoče izogniti oziroma se jim odpovedati. Nikdar pa niso nehali iskati novih možnosti, da bi omejeno ekološko pomanjkljivost zmanjšali ali jo celo popolnoma odpravili. To se je posrečilo po 100 letih, torej v jubilejnem letu njihovega obstoja z novim postopkom elektrokemijskega barvanja.

3.0 POSTOPEK BARVANJA Z REDUKCIJSKIMI BARVILI

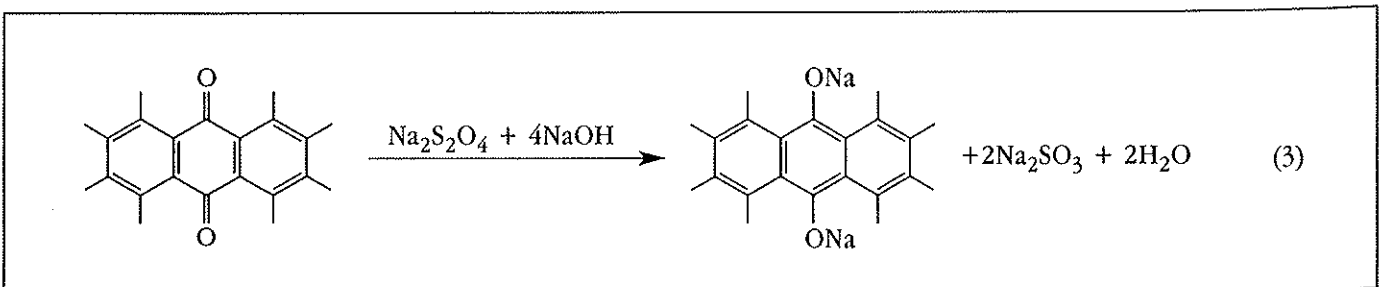
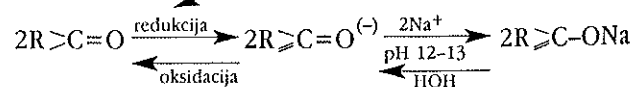
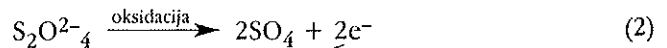
3.1 Princip barvanja

Bistvo je v tem, da v vodi netopni pigment redukcijskega barvila, ki praktično nima do vlaken nobene afinitete, reduciramo v vodotopno levko obliko, ki ima do vlaken afiniteto. Barvanje poteče z vodotopno obliko barvila, ki pa jo s ponovno oksidacijo pretvorimo v prvotno netopno obliko. Redukcija poteče v alkalnem mediju, kot reducent se uporablja večinoma hidrosulfit (tehnični natrijev ditionit, prirejen in stabiliziran za industrijsko uporabo). Kemična sprememba poteka po načelu redukcije in oksidacije:



Kemična sprememba se šteje danes torej kot prehod elektronov iz zgornje enačbe (1) na karbonilno skupino $>C=O$ barvila. Ta kromofor je kot nosilec obarvljivosti (sposobnosti, da obarva) značilen za redukcijsko barvilo. [4]

Redukcija barvila v prisotnosti reducenta hidrosulfita $Na_2S_2O_4$ in alkalije $NaOH$ poteka torej sledeče:



Enačba (3)

Netopno redukcijsko barvilo po prejetju elektronov preide v levko obliko, ta pa v prisotnosti NaOH preide v vodotopno natrijevo sol levko oblike redukcijskega barvila. V taki obliki se barvilo iz kopeli izčrpa na vlakna v medmicelarne prostore in se tam kasneje po reoksidaciji in vrnitvi v prvotno netopno obliko trdno zasidra. Od tod izvirajo tudi njegove visoke obstojnosti. Med procesom barvanja poteka redukcija od leve proti desni, med postopkom povratne oksidacije pa v obratni smeri, od desne proti levi. Pri redukciji nekega barvila z dvema karbonilnima (keto) skupinama se teoretično porabi za vsak mol natrijevega ditionita 4 mole NaOH po enačbi (3)^[2].

Po razpadu natrijevega ditionita nastanejo produkti razgradnje, in sicer sulfati in sulfiti, ki predstavljajo glavno breme odpadnih vod, zato so glavni argument, ki redukcijskim barvilom jemlje njihovo veljavo. Na hitrost redukcije fino dispergiranih trdnih delcev barvila vpliva predvsem potek difuzije in transporta delcev, kar pa je nadalje odvisno od višine temperature kopele, pH vrednosti do pH 12, razmerja koncentracij barvila in reducenta ter od kristaliničnosti in velikosti delcev pigmenta barvila.

3.2 Redukcijska barvila

Po kemični zgradbi delimo redukcijska barvila v 3 skupine, in sicer v indigoidna barvila, katerih levko spojine so topne v slabih alkalijah, v tioindigoidna barvila ter v antrakinonska barvila, katerih levko spojine so topne v močnih alkalijah. Antrakinonska barvila imajo tudi boljše obstojnosti, njihova levko oblika je bolj substantivna, obe vrsti pa se razlikujeta tudi po postopku barvanja.^[4]

Vse vrste redukcijskih barvil imajo eno ali več karbonilnih skupin (enačba (4) in (5)).

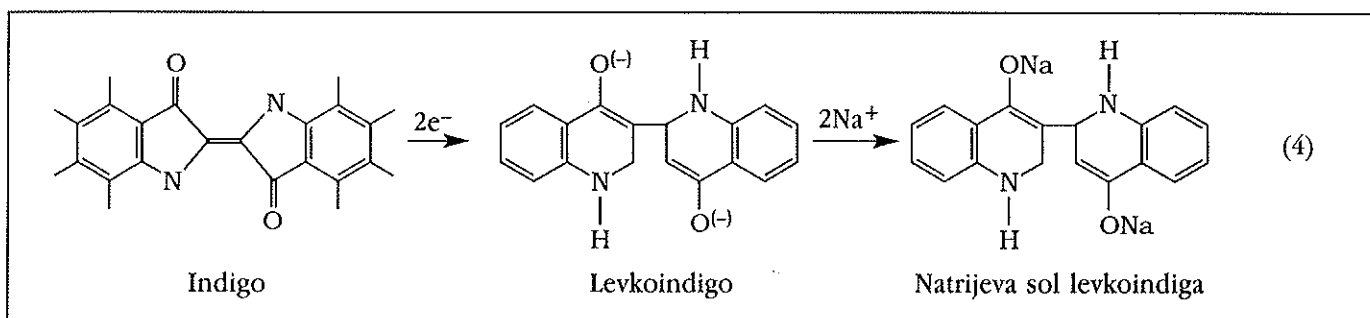
Za sintezo redukcijskih barvil pridejo v poštev poleg obeh zgoraj naštetih tudi razni drugi derivati višje kondenziranih aromatskih cikličnih organskih spojin. Nekatera redukcijska barvila so občutljiva na prevelike količine reducenta in se pri tem čezmerno reducirajo. Te oblike ni mogoče ponovno oksidirati.^[2]

Med redukcijska barvila pa poleg indiga spadajo tudi žveplova barvila, ki se kot netopna barvila reducirajo v prisotnosti natrijevega sulfita Na₂S, hidrosulfita itd. v alkalnem mediju^[4].

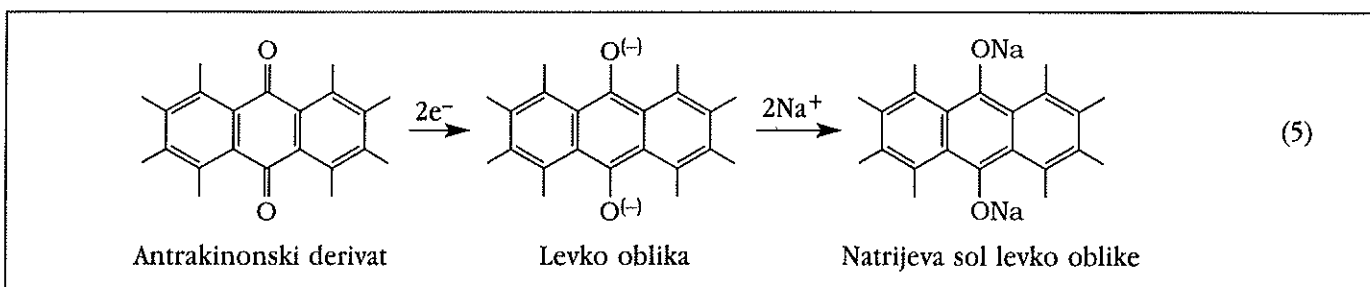
Odpadne vode so pri tem enako kot pri redukcijskih barvilih obremenjene z enakimi ali podobnimi produkti razgradnje uporabljenih reductentov.

3.3 Reducenti

Poleg ostalih reductentov: formaldehidsulfoksilata (Rongalit), glukoze, hidroksiacetona in natrijevega sulfida je najbolj uporaben klasični reductent natrijev ditionit, s trivialnim imenom natrijev hidrosulfit s formulo Na₂S₂O₄ · 2 H₂O^[2], kot je bilo omenjeno v prvem poglavju. Ker je močan reductent in v taki obliki hitro razpade, je na tržišču na voljo brezvodni tehnični produkt, ki je obstojen pri skladiščenju v suhem in hladnem prostoru. V suhem stanju je stabilen, v vodni raztopini pa se hitro razgradi zaradi delovanja zračnega kisika na površini raztopine. Zato priporočajo za pravo raztopino hidrosulfita uporabo ozke in visoke posode. V prisotnosti NaOH pri pH 12–13 je raztopina, če ni zraka, precej stabilna tudi pri višjih temperaturah. V primeru barvanja na fularju (npr. pri barvanju osnovnih niti z indigom za izdelavo denima), kjer je



Enačba (4)



Enačba (5)

površina, ki prihaja v stik z zrakom, izjemno velika, poteka oksidacija hidrosulfita zelo hitro, v 30–60 sek, zato mora biti zračna pasaža za fularjem čim krajša.

Hidrosulfit je torej klasični reducent, ki ga odlikujejo primerna cena, dobra procesna stabilnost, srednje dobra možnost regulacije procesa, je pa ekološko nesprejemljiv. [5] Pri redukciji barvila hidrosulfit namreč razpade na natrijev hidrogensulfit, nadaljnja reakcija v kislem mediju pa vodi do tvorbe sulfidov, žveplovodika, žveplovega dioksida in žvepla. Vse te spojine predstavljajo precejšnjo obremenitev odpadnih vod, ki jih pred izpustom v odplake ne moremo enostavno odstraniti.

3.4 Alkalije

Za vzpostavitev ustrezne pH vrednosti kopeli v alkalnem območju (pH 12–13) se običajno uporablja NaOH 38° Bé. Osnovna količina alkalije je tista količina NaOH, ki je potrebna, da se tvori vodotopna natrijeva sol levko oblike barvila in da nevtralizira kisle razpadne produkte hidrosulfita. Potrebna količina alkalije je tem večja, čim večja je količina hidrosulfita, ta pa je odvisna od števila karbonskih skupin, ki jih ima barvilo in ki jih je potrebno reducirati. Večina redukcijskih barvil ni občutljiva na manjša nihanja koncentracije alkalije v kopeli, je pa od nje odvisna globina barvnega tona. Če je količina alkalije prenizka, če torej pH kopeli pade pod pH 12, nastanejo pri nekaterih barvilih težko topne levko spojine brez afinitete do vlaken [2]. Prenizka koncentracija alkalije pa lahko vpliva tudi na spremembo enolne v keto obliko barvila, ki jo težko oksidiramo [4]. Izjemoma pa lahko pri nekaterih redukcijskih barvilih namesto alkalije uporabimo tudi sodo. Previsoke količine alkalije pa povzročijo umiljenje barvila, ki ima zato slabšo afiniteto do vlaken ali celo spremeni svoj osnovni barvni ton.

3.5 Oksidanti

Oksidacija vodotopne oblike redukcijskega barvila v vlaknih v netopno začetno obliko poteče praviloma že z zračnim kisikom. Uporabimo lahko tudi druge oksidante, kot npr. vodikov peroksid, natrijev perborat, kalijev bikromat, natrijev persulfat, natrijev hipoklorit (šok oksidacija). Oksidacija barvila v netopno obliko poteče najhitreje pri pH 10–11. Sledi miljenje in izpiranje, pri čemer preide barvilo iz amorfnе v kristalinično obliko, s čimer se dokončno izoblikuje barvna niansa [4].

4.0 UPORABNOST IN POMEN REDUKCIJSKIH BARVIL

4.1 Uporabnost

Bombaž in ostala celulozna vlakna so po podatkih iz leta 1998 po uporabi danes v svetu količinsko na pr-

vem mestu s 44 %, sledijo pa jim sintetična vlakna. Temu ustreza tudi poraba barvil [7], pri čemer so na prvem mestu reaktivna barvila, redukcijska barvila pa so na tretjem mestu, takoj za direktnimi barvili. Poraba barvil za celulozna vlakna je vrednostno sledeča [6]:

Reaktivna barvila	46,6 %	(količinsko 44 %)
Direktna barvila	16,6 %	
Redukcijska barvila	14,8 %	(količinsko 8 %)
Žveplova barvila	10,0 %	
Naftoli	6,4 %	
Indigo	5,6 %	

Redukcijska barvila pridejo v poštev predvsem za barvanje specialnih artiklov z visokimi obstojnostmi in iz tega izhajajočimi posebnimi lastnostmi. Med te artikle spadajo klasična delovna zaščitna oblačila, vojaške in policijske uniforme, moderna poklicna oblačila z reklamno funkcijo (»Corporate identity«), ki podjetjem določajo njihov imidž (podobo), sodobna oblačila s tipično modno funkcijo (»Corporate fashion«), medicinski artikli, namizno perilo, artikli za opremo stanovanj, športna oblačila in trikotaja višjega cenovnega razreda [7], sukanci za šivanje in ročna dela itd. Pri medicinskih artiklih se zahteva posebno dobra obstojnost na klor, ki se uporablja za dezinfekcijo. Pri vojaških uniformah se poleg splošnih obstojnosti dodatno zahtevajo še ustrezne predpisane IR remisijске vrednosti, ki jih praviloma lahko dosegamo le z redukcijskimi barvili, izjemoma pa tudi z nekaterimi redkimi anorganskimi pigmenti. Artikle s področja zgoraj naštetih poklicnih oblačil in druge artikle podjetja večinoma kupujejo na osnovi leasinga, ki vključuje tudi industrijsko negovanje in jih zato perejo v obrtnih pralnicah in čistilnicah. Te pa uporabljajo agresivna pralna sredstva, ki vsebujejo natrijev perborat, aktivatorje, kot je TAED, in encime, in so zato zahteve po odličnih obstojnostih toliko višje. [6]

4.2 Ekonomski pomen

Današnje tržišče je prenasičeno s tekstilom in tekstilnimi barvili. Tu je opaziti velik pritisk s strani izvenevropskih tekmecev, ki s svojo masovno proizvodnjo in poceni delovno silo ustvarjajo cenovni dumping. Temu se je mogoče izogniti z osredotočenjem na izdelke, ki so jih zaradi visoke kakovosti kupci pripravljani dražje kupovati, s hitrejšimi dobavami, s posredovanjem znanja (know-how) ter z inovacijami in izboljšavami na področju ekologije zaradi vedno strožje zakonodaje glede ohranjanja okolja. S temi ukrepi je mogoče pridobiti prednost pred cenejšo konkurenco.

Izhodišče za potrebno izboljševanje barvanja z redukcijskimi barvili je celovita presoja treh dejavnikov: stroškov, kakovosti in ekoloških parametrov z upoštevanjem celotnega tekstilnega izdelavnega procesa. Po

enaki zasnovi potekajo tudi proizvodnja redukcijskih barvil in vsa prizadevanja za doseganje razvojnih ciljev na področju ekologije barvanja. Eno od takih prizadevanj je tudi trajna naloga zmanjšati oziroma popolnoma odstraniti ekološko nedopustne kemikalije, kot je v našem primeru hidrosulfit.

4.3 Ekološki pomen

Redukcijska barvila kot taka v svoji osnovni obliki, t.j. v obliki v vodi netopnega pigmenta, ekološko sicer niso oporečna, saj so biološko razgradljiva, toda obarvajo pa odpadne vode [6]. Moderna redukcijska barvila vsebujejo tudi manj aditivov, predvsem pa so brez prostih težkih kovin [3]. Ekološko sporne pa so kemikalije, ki jih rabimo pri barvanju z redukcijskimi barvili, kot so reducenti, alkalije, oksidanti, dispergirna sredstva, aditivi in ostala tekstilna pomožna sredstva. Ker je glavni krivec za obremenjevanje odpadnih vod reducent, torej hidrosulfit s svojimi razgradnimi produkti, so vse dosedanje inovacije usmerjene k temu problemu. Nekdaj, ko še ni bilo govora o varovanju narave, so namreč tehnologi svetovali pri barvanju uporabo prebitka hidrosulfita zaradi zanesljivejše redukcije barvila. Danes pa ni več tako, zato potekajo vse dejavnosti ravno v nasprotni smeri, torej v smeri čim nižje, a še zadostne uporabe hidrosulfita. Najnovejše raziskave kažejo na popolno ukinitve tega reducenta.

5.0 EKOLOŠKE INOVACIJE

5.1 EDV – Program RAISA

Program RAISA (*Rezeptberechnung und Anwendungstechnik für Indanthren® Farbstoffe in Systematischer Aufbereitung*) temelji na podatkih, ki omogočajo točen izračun potrebnih količin hidrosulfita in alkalije pri barvanju z določenim redukcijskim barvilom. Informacijski sistem s številčnimi podatki je v obliki tabel priložen vzorčnim kartam, na osnovi katerih lahko barvar sam poišče za določeno barvilo ustrezno količino hidrosulfita in alkalije. Sistem je uporaben za aparate, ki so delno ali popolnoma napolnjeni s kopeljo.

Za vsako barvilo je mogoče na osnovi števila karbonilnih skupin v molekuli, ki jih je treba reducirati, stehiometrično izračunati teoretično potrebno količino reducenta, ki v levko obliko pretvori 1 kg barvila. Teoretično količino je treba z ustreznim dejavnikom povečati glede na barvalni postopek, različne tehnološke parametre barvanja in morebitne nepredvidljive, nezaželene stranske reakcije. Teoretično se na eno utežno enoto hidrosulfita (konkretno Hydrosulfit konc. BASF) porabi dve utežni enoti NaOH 38°Bé [2]. Medtem ko je količina praktično potrebnega hidrosulfita sestavljena iz dveh delov, stehiometričnega in tehnološkega (postopek, temperatura, kopelno razmerje

itd.), je količina alkalije sestavljena iz 4 delov: stehiometrični del, ki je odvisen od vrste barvila, del, ki je odvisen od količine hidrosulfita, ter dela, ki sta odvisna od kopelnega razmerja in od globine barvnega tona. V preglednicah se torej nahajajo za vsako konkretno redukcijsko barvilo številčni podatki za potrebne količine NaOH 38°Bé, hidrosulfita in kuhinjske oziroma Glauberjeve soli za tri koncentracijska območja (0,1–1,0 %, 1,0–3,0 %, 3,0–5,0 %), za štiri različna temperaturna območja oziroma barvalne postopke (IK = 20–25 °C, IW = 45–50 °C, IN = 50–60 °C in IN_{spez.} = 50–60 °C) in za tri različna kopelna razmerja (1 : 5, 1 : 10, 1 : 20) za vsako temperaturno območje. Na ta način je bil problem previsoko odmerjenih kemikalij izključen oziroma poraba kemikalij zmanjšana na najnižjo potrebno količino. S tem je bil takrat narejen velik korak v smeri zmanjšanja emisije nevarnih snovi v odpadne vode [2].

5.2 Sistem »pro VAT plus«

Sistem je nastal v sodelovanju firme Thies GmbH in DyStar, prikazan pa je bil, kot je bilo že uvodoma povedano, na ITMA '99 v Parizu. Tudi ta sistem omogoča nadzorovano odmerjanje najmanjših potrebnih količin kemikalij. Krmiljenje celotnega postopka barvanja je v celoti avtomatično in sloni na kontinuirnem on-line merjenju sprememb redoks potenciala pri reduciranju redukcijskih barvil, njihovem izčrpanju na material ter med procesom izpiranja. V določenem času proces izpiranja prekinejo in dodajo oksidacijsko sredstvo. Na ta način dosežejo optimalno zmanjšanje količin dodatnih kemikalij in pomožnih sredstev, ki so minimalno potrebne. Ta način se je posebno izkazal pri popolnoma avtomatskem barvanju z redukcijskimi barvili na Jet- in Overflow barvalnikih [6].

5.3 Compress C-plus, Caledon SF fl postopek

Postopek je razvila firma BASF, pri njem pa uporabljajo posebno obdelana tekoča redukcijska barvila (Caledon®SF fl.) ob istočasni uporabi doma razvitega večfunkcionalnega sistema pomožnih sredstev (Zetex®CCP₁, Zetex®CCP₂ + Glauberjeva sol + sredstvo za zamreženje + katalizator), ki naj bi popolnoma nadomestil hidrosulfit. Postopek je primeren za barvanje z redukcijskimi barvili na sušilno-razpenjalnem kot tudi na termosol stroju z vmesnim sušenjem pri 100–140 °C, ter termofiksiranjem 20–30 sek. pri 170–190 °C. Postopek je ekonomičen, enostaven, brez bistvenega obremenjevanja odpadnih vod, primeren za barvanje izdelkov iz celuloznih vlaken ter mešanic s poliestrom ton v tonu, vendar z omejitvijo; po tem postopku lahko barvamo le pastelne barvne nianse [6]. Pri tem postopku odpade naknadna obdelava, tako da pralnega stroja ne potrebujemo.

5.4 Ro-Dos postopek (Rongal – Dozirni sistem)

Tudi tej inovaciji je botrovala firma BASF [6], [7]. Postopek je preizkušen v praksi, in sicer pri barvanju križnih navitkov po HT postopku, v vseh niansah, od svetlih do temnih. Postopek barvanja se prične s pigmentiranjem materiala z disperzijo netopnega redukcijskega barvila (10 minut). Sledi mu počasno linearno odmerjanje tekočega organskega reducenta na bazi hidroksi acetona (Rongal®5242) in alkalijske, ki traja 20 minut. S takim zadrževanjem procesa redukcije dosežejo počasno izčrpavanje barvila na vlakno ter odlično egaliziranje. Ko se izčrpa približno 80 % barvila, sledi dodatek manjše količine hidrosulfita, s čimer dosežemo popolno redukcijo barvila ob minimalni porabi hidrosulfita in dokončno izčrpanje kopeli. Na ta način dosežemo dobro egalnost, zaščito občutljivih barvil pred čezmerno redukcijo, predvsem pa minimalno obremenitev odpadnih vod z razgradnimi produkti hidrosulfita. S sprotnim merjenjem redoks potenciala in regulirno tehniko, postopek barvanja avtomatsko krmilimo in nadziramo.

5.5 Ostali sistemi

Kakovost in uspeh barvanja z redukcijskimi barvili ter s tem povezana optimalna poraba kemikalij so neposredno odvisni tudi od zanesljivosti in ponovljivosti obarvanj, ki sta funkciji mehanskega delovanja stroja. Tudi na ta način je mogoče odpadne vode razbremeniti odvečnih nepotrebnih razpadlih produktov hidrosulfita. Firma Then GmbH iz Schwäbisch Hall-a, Nemčija, je razvila aerodinamični sistem, ki pomeni odločilen napredek glede gospodarnosti in prednosti šobnih barvalnikov in predstavlja bistveno tehnično spremembo dosedanjih hidravličnih konvencionalnih šobnih in Overflow aparatov. Barvila, kemikalije in pomožna sredstva so pri tem postopku v optimalnih potrebnih količinah raztopljeni v kopeli, ki jo injicirajo neposredno v zračni tok barvalnika. Kopel se na ta način fino, brez nepotrebnega prebitka razprši in se enakomerno porazdeli na blago. Blago se med postopkom ves čas giblje skozi vlažen zrak oziroma skozi mešanico zrak-para, s čimer se doseže potrebna enakomernost in egalnost. Pri izračunu celotne količine potrebne kopeli in s tem tudi kopelnega razmerja ter količin dodanih kemikalij so uporabili dejavnik vmesnih prostorov pri določenem materialu, npr. 0,78–0,83 pri neki pletenini, kar pomeni prostornino vmesnih prostorov (78–83 %) in je bistven parameter, ki določa potreben delež kopeli, ki ga tekstilno blago lahko sprejme [7]. Tak stroj – Then Airflow® je firma Then prikazala že na ITMA '91 v Hannoveru [8].

Pri barvanju z redukcijskimi barvili je mogoče uporabiti tudi t.i. ISODOS® postopek firme BASF. Postopek je primeren za barvanje na diskontinuirnih barvalni-

kih. Barvanje samo poteka v inertni plinski atmosferi, v mešanici pare in dušika pri 60 °C, oksidacija pa poteka med ohlajevanjem med 60 °C in 30 °C, enakomerno s pomočjo vodikovega superoksida H₂O₂ in z dodatkom Ludigola®. Sledi miljenje, izpiranje in po potrebi mehčanje. Počasna in enakomerna oksidacija ter kratkotrajno in učinkovito izpiranje z močnim brizganjem sveže vode skozi šobo je odločilnega pomena za kakovostno barvanje. Dinamični nadzor kakovosti (DQC – *Dynamic Quality Control*) z avtomatskim krmiljenjem postopka, ki skrbi za pravočasen začetek in trajanje posameznih tehnoloških faz – redukcije, oksidacije, izpiranja itd., močno izboljša gospodarnost postopka in preprečuje pretirano potrošnjo kemikalij, predvsem hidrosulfita [7].

6.0 ELEKTROKEMIJSKO BARVANJE

Cilj najnovejših raziskav, ki so sicer bolj ali manj še na stopnji laboratorijskih in pilotskih preizkušanj, je poiskati način barvanja z redukcijskimi barvili s popolno izključitvijo konvencionalnega reducenta – hidrosulfita zaradi vse ostrejših ekoloških zahtev. Firma BASF (danes DyStar) je tako razvila postopek elektrokemijskega barvanja, kjer so kemični reducent nadomestili z električnim tokom. Postopek je kot sistem prihodnosti na ITMA '99 v Parizu prikazala firma Krantz pod imenom »*Electric Dyeing*«. Po tem postopku je možno barvanje z vsemi redukcijskimi barvili, vključno z indigom in žveplovimi barvili. Postopek so patentirali ter skupaj z Institutom za tekstilno kemijo in tekstilno fiziko iz Innsbrucka ter firmo De Nora iz Nemčije, ki izdeluje elektrolizne celice, metodo preizkusili v Dornbirnu, Avstrija, na 10 kg aparatu za barvanje križnih navitkov firme Thies [7].

6.1 Princip elektrokemijskega barvanja

Pri tej metodi igra vlogo donatorja elektronov, potrebnih za redukcijo barvil, namesto hidrosulfita istosmerni električni tok, dobljen iz elektrolizne celice – baterije. Elektroni, ki nastajajo na njeni katodi, potujejo v barvno kopel, se kopičijo na netopnih delcih barvila in ga pri tem reducirajo v topno levko obliko. Obstajata dve metodi [6].

Pri direktni metodi elektroni pridejo na delce barvila neposredno, kar omogoča kemična zgradba barvila. Ta metoda je uporabna pri barvanju z žveplovimi barvili.

Pri indirektni metodi pa za prenos elektronov iz katode do barvnih delcev skrbi poseben posrednik – prenašalec, t.i. mediator, ki je alkalno stabilen in ga je mogoče regenerirati – obnovljati in ga ponovno uporabiti.

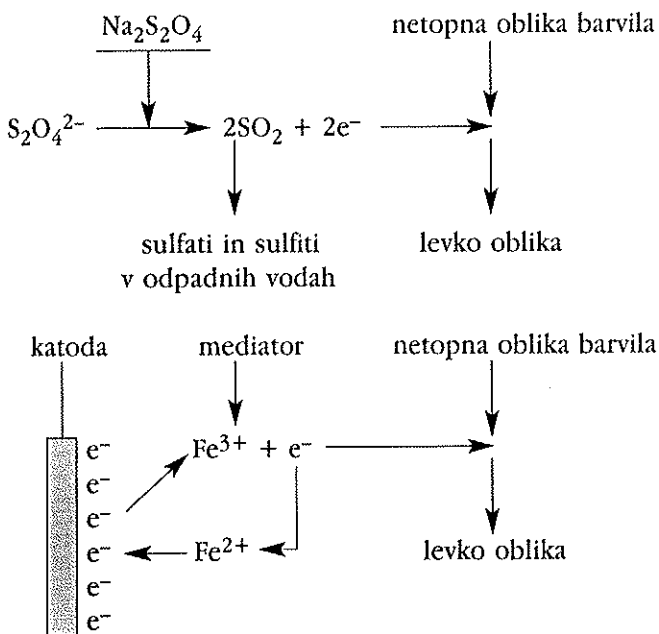
Elektrokemijski postopek torej temelji na prenosu elektronov, ki nastajajo na katodi. Posrednik oz. mediator sestavlja različne organske spojine, ki imajo

kompleksno vezano železo, torej organski železovi kompleksi ter vodotopni antrakinoni [5]. Pri disociaciji nastane v vodi dobro topen trivalentni železov kompleks, ki iz katode sprejme elektron ter preide v dvovalentno obliko. Ko ta naleti na barvni delec, prenese nanj elektron, pri čemer se barvilo reducira v levko obliko, železo pa se povrne zopet v prvotno trivalentno obliko. Reakcija je enaka reakciji, prikazani s formulo (2), le da tukaj namesto hidrosulfita kot prinašalec elektrona služi železo:



Soli dvovalentnega železa so bolj bazične in delujejo kot reducent. Sam se pri tem ob oddaji elektrona oksidira v Fe^{3+} . Soli trivalentnega železa močnejše hidrolizirajo in delujejo kot oksidant, pri čemer se same reducira v Fe^{2+} [9].

Mediator po opravljeni nalogi ponovno prevzame vlogo prenašalca elektronov, ker trivalentno železo ob dotiku s katodo ponovno preide v dvovalentno obliko in postopek se ponovi. Mediator se na ta način sprti regenerira, ostaja v barvni kopeli nespremenjen in na ta način ne obremenjuje odpadnih vod. Shematska primerjava kemične (hidrosulfit) in elektrokemijske (mediator) redukcije:



Z uravnavanjem jakosti baterijskega toka vplivamo na spremembe oziroma višino redoks potenciala v barvni kopeli, s čimer lahko natančno naravnamo ustrezni redukcijski ekvivalent, potreben za popolno redukcijo barvila.

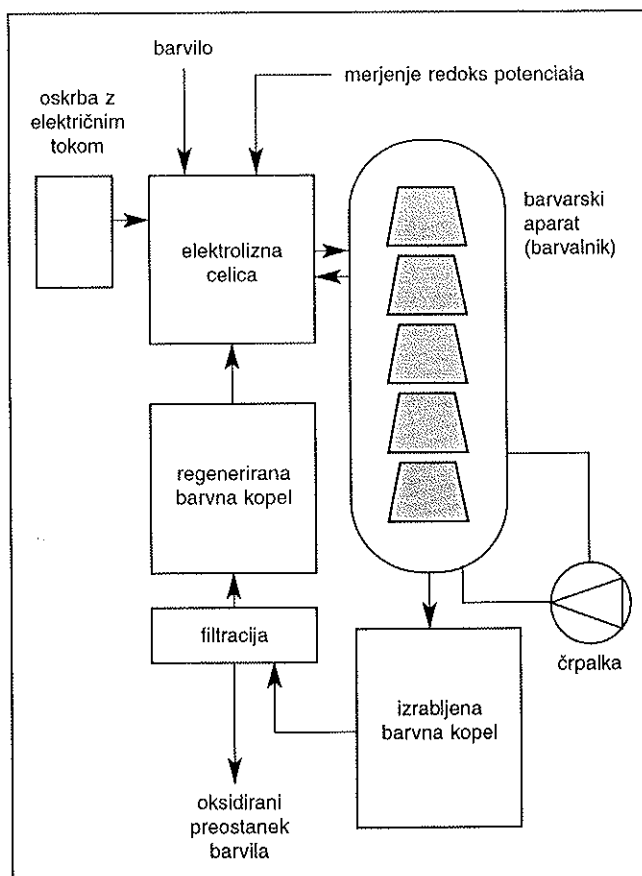
Mediator je potreben zato, ker so antrakinonska redukcijska barvila in indigo za razliko od žveplovih barvil take konstrukcije, da s katodo nimajo nobenega

medsebojnega učinkovanja. Izdatna koncentracija mediatorja v barvni kopeli štiti barvila pred prezgodnjo oksidacijo, po drugi strani pa varuje občutljiva barvila pred morebitno čezmerno redukcijo. Ker je mogoče uporabljeni mediator v kopeli kot redukcijsko/oksidacijski sistem regenerirati, lahko preostalo neizčrpano barvilo v kopeli z oksidacijo in filtriranjem odstranimo, kopel pa se na ta način regenerirana vrne ponovno v uporabo. Nadomestiti je treba le okoli 15 % izgubljene kopeli, ki jo je material odnesel s seboj v postopek izpiranja.

6.2 Postopek barvanja v zaprtem aparatu

Poskuse barvanja so izvajali v 10 kg zaprtem aparatu za barvanje križnih navitkov firme Thies. Aparat je ostal tehnično nespremenjen, dodani so mu bili le posoda za elektrolizo, sistem za avtomatsko krmiljenje postopka barvanja proVATplus (opisanega v pogl. 5.3.) ter zbirna posoda za neizčrpano barvno kopel, v kateri poteka povratna oksidacija preostalega barvila in filter za odstranjevanje barvila. Shematsko je barvalnik prikazan na sliki 1.

Da bi zagotovili ponovljive barvarske rezultate, je pomembno, da obdržimo vedno enake in čim bolj točno definirane pogoje tako pri redukciji kot tudi pri povratni



Slika 1: Shematski prikaz tehničnega osnutka barvalnika za izvedbo elektrokemijskega postopka barvanja z redukcijskimi barvili

oksidaciji. Zelo pomembno je, da iz materiala in barvne kopeli odstranimo zračni kisik, še posebno če barvamo v aparatu, delno napolnjenem z barvalno kopeljo.

Barvamo lahko po postopku enakomernega odmerjanja ali po pigmentirnem postopku. Pri prvem postopku barvilo v netopni obliki sproti enakomerno odmerjamo v reducirano barvno kopel. Redukcija barvila iz pigmentne oblike v levko obliko poteče namreč trenutno. Pri pigmentirnem postopku najprej barvilo enakomerno nanesimo na material in ga za tem reduciramo. Celoten barvalni postopek, od polnjenja aparata, odzračevanja, reduciranja barvila in barvanja, egaliziranja, do redukcijskega izpiranja in oksidacije, je krmiljen z nastavitvijo definiranih in stabilnih pogojev delovanja ter z avtomatsko regulacijo parametrov, kot npr. redoks potenciala [mV], električnega toka [A] in temperature [°C], kar prikazuje slika 2. [5]

Trajanje nekega takega elektrokemijskega barvanja je v glavnem primerljivo s trajanjem običajnega postopka barvanja z redukcijskimi barvili.

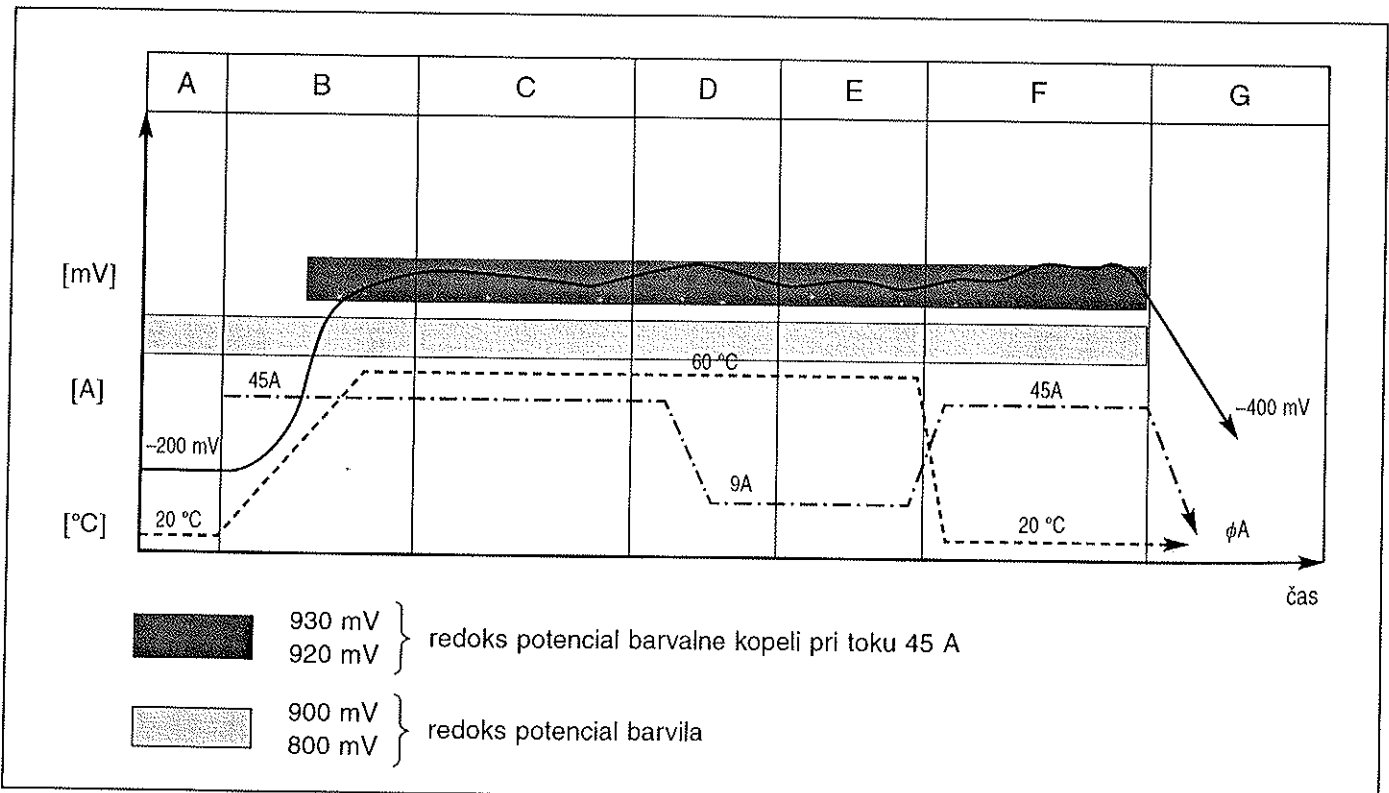
Po barvanju lahko barvno kopel, ki še vsebuje preostalo, neizčrpano barvilo spodrinemo z reducirano ko-

peljo brez barvila – podobno kot pri izpiranju s slepo redukcijsko kopeljo. Koncentracija mediatorja ostane nespremenjena, nadoknaditi je potrebno le stopnjo elektronov. Izpiranje, oksidiranje, miljenje in morebitno mehčanje poteka enako kot pri običajnem načinu barvanja. Pričakujejo, da bo prihranek kemikalij in vode znašal med 50 in 75 % [5].

Podobne poskuse elektrokemijskega načina barvanja z redukcijskimi barvili so izvajali tudi na Tekstilnem inštitutu v Dornbirnu, Avstrija, na 10 kg barvalniku firme Krantz. V teku pa so tudi že prvi poskusi pri kupcih, medtem ko poskusi barvanja z indigom po tem postopku potekajo v industriji že nekaj časa [6].

6.3 Barvanje z žveplovimi barvili

Načeloma je barvanje z žveplovimi barvili po elektrokemijski metodi enako kot barvanje z redukcijskimi barvili [5]. Zaradi različne kemijske sestave pa se ta barvila obnašajo drugače tudi pri katodni redukciji. Kemična struktura žveplovih barvil namreč dovoljuje tudi neposredni katodni prenos elektronov, tako da lahko re-



Slika 2: Diagram poteka elektrokemijskega barvalnega postopka z redukcijskim barvilom

[°C] = temperatura kopeli

[A] = jakost električnega – celičnega toka

[mV] = redoks potencial

A: Polnjenje aparata z barvalno kopeljo

B: Odzračevanje – priprava atmosfere brez kisika, naravnanje redukcijske kapacitete

C: Reduciranje barvila

D: Barvalno ravnotežje, izenačenje, faza egaliziranja

E: Območje regulacije

F: Redukcijsko izpiranje

G: Priprava za oksidacijo, zaključek barvanja

dukcija poteka brez prisotnosti mediatorja. Vzrok je v tem, da ta barvila pri redukciji lahko sprejmejo tudi več kot 2 elektrona na eno molekulo barvila. Posebna prednost je, da lahko s temi barvili barvamo tudi v temnih niansah in po kontinuirnem postopku prav zaradi sposobnosti neposrednega reduciranja. Da pa v razmeroma dolgi zračni pasaji med fularjem in parilnikom ne pride do delne oziroma prezgodnje ponovne oksidacije barvila in s tem tudi do poslabšanja obstojnosti proti drgnjenju, reducirani kopeli dodamo še 5–10 g/l glukoze. Posebnost žveplovih barvil je tudi v tem, da jih je mogoče elektrokemijsko reducirati tudi že v obliki surovega produkta, torej v obliki filtrnega kolača, brez kakršnekoli posebne prejšnje obdelave [5]. Če bo namreč uspelo izdelati elektrokemijsko reducirano barvilo v dovolj stabilni obliki trgovskega prodajnega izdelka, bo mogoče z žveplovimi barvili barvati po normalnem postopku izčrpavanja brez uporabe natrijevega sulfida Na₂S in torej brez bojzani glede obremenjevanja odpadnih vod s sulfidi oziroma brez povečevanja KPK vrednosti v odpadnih vodah.

7.0 SKLEPI

V zaključku lahko strnemo prednosti, ki nam jih ponuja oziroma obljublja najnovejši postopek elektrokemijskega barvanja z redukcijskimi barvili, v tri glavna področja:

1. Tehnološke prednosti: nadzor in on-line uravnavanje barvalnega procesa na osnovi kontinuirnega merjenja redoks potenciala ter ostalih barvarsko tehnoloških parametrov sta enostavna. Z uravnavanjem jakosti električnega toka natančno nadzorujemo in krmilimo redoks potencial ter s tem potek redukcije barvila. Tako je mogoče točno definirati barvalne pogoje in s tem zagotoviti ponovljivost obarvanj, kot so točnost nianse, konstantno izčrpavanje barvila, odlična egalnost, zagotovitev zahtevanih obstojnosti itd.
2. Ekonomske prednosti: velik prihranek kemikalij, energije in vode zaradi nepotrebnih razsipnih količin kemikalij, ki bi bile sicer potrebne za doseganje tehnične in tehnološke zanesljivosti postopka. Nadzor masnih bilanc je točnejši, ker sprememba količine reducenta, v tem primeru elektronov iz elektrolize oziroma električnega toka v povezavi s posrednikom še ne pomeni spremembe koncentracij kemikalij, ki so prisotne v mediatorju in ki jih je mogoče regenerirati.
3. Ekološke prednosti: izboljšanje ekološke bilance redukcijskih barvil, indiga in žveplovih barvil, ker pri tem postopku ne nastajajo za odpadne vode bistvene obremenjujoče snovi, na katere sicer razpade klasični reducent. Iz tega sledi enostavnejša obdelava

va ostalih odpadnih vod, kar pomeni znižanje stroškov zaradi lastne, interne obdelave oziroma čiščenja odpadnih vod pred izpustom v vodovje ter manjše davke, ki jih oblasti zaračunavajo za obratovanje in vzdrževanje centralnih komunalnih čistilnih naprav.

Preden pa bo novi postopek zanesljivo uporaben za masovno industrijsko proizvodnjo, bo potrebno rešiti še nekaj tehnično tehnoloških detajlov, kot je npr. ekološki problem mediatorja v odpadnih vodah po izpiranju, morebitna ponovna uporaba ponovno oksidiranega neizčrpanega barvila po filtriranju itd.

Širok spekter naštetih pričakovanih prednosti kaže, da bo elektrokemijski barvalni postopek z redukcijskimi barvili postal ekološko sprejemljiv in ekonomsko donosen, kar bo tem barvilom zdaj povrnilo ugled in atraktivnost. Po 100 letih njihovega obstoja jih bo označilo kot okolju prijazna barvila. Tako se jim odpirajo nove perspektive pri njihovi uporabi na področju zahtevnejših modnih, poklicnih in športnih artiklov.

Opombe:

- 1 Angleži še sedaj imenujejo redukcijska barvila »vat dyes« po načinu barvanja v loncih

Viri:

- [1] Prospekti in poročila iz ITMA '99, Pariz.
- [2] NAHR, U. in BISTRAM VON, W. Grundlagen für die EDV – geschützte Chemikalien – berechnung zum Färben mit Indanthren®- Farbstoffen in teil – und vollgefluteten, geschlossenen Apparaten. *Textilpraxis International*, 1991, vol. 46, no. 9, p. 978 – 983.
- [3] 100 Jahre Indanthren® – Farbstoffe. *Maschen – Industrie*, 2001, no. 2, p. 85.
- [4] *Tekstilni priročnik*. Maribor : Zveza inženirjev in tehnikov tekstilcev Slovenije, 1986, str. 477 – 478.
- [5] BECHTOLD, T., BURTSCHER, E., TURCANU, A. in BERKTOLD, F. Elektrochemie in der Küpenfärberei und bei Färben mit Schwefelfarbstoffe. *Melliand Textilberichte*, 2000, vol. 55, no. 3, p. 195 – 200.
- [6] SCHROTT, W., LAWS, R., HIEBSCH, W. in WILDER, G. Zukunftsperspektiven für die Küpenfärbung. *International Textile Bulletin*, 2000, no. 5, p. 66 – 74.
- [7] Küpenfärbung – Gegenwart und Zukunft. Neue verfahren und Maschinen mit höherer Effizienz. *Maschen – Industrie*, 2000, no. 10, p. 38 – 40.
- [8] Firma :Then Maschinen – und Apparatebau GmbH. *Textilveredlung*, 1991, vol. 26, no. 9, p. 289.
- [9] WIBERG, E. *Anorganische chemie*, Zagreb, 1952, p. 570.

Prispelo/Received: 10-2001; sprejeto/accepted: 02-2002