



НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАБОТКИ ТЕКСТИЛЯ, ИСКУССТВЕННЫХ И НАТУРАЛЬНЫХ КОЖ, МЕХА

УДК 677.027.33

ЗАМЕНА ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ПРОЦЕССАМИ ПРЯМОГО И НЕПРЯМОГО КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРИ КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ - ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ

Т.Бехтольд, Е.Буртшер

Описано применение прямого и непрямого электролиза для восстановления кубовых и сернистых красителей. Предложены различные обратимые восстановительные системы. Показано, что установление восстановительного потенциала при помощи регулирования тока электрохимической ячейки дает большие преимущества для управления процессом и улучшения воспроизводимости окраски. Экономические и экологические преимущества нового процесса заключаются в повторном использовании химических реагентов.

1. ВОССТАНАВЛИВАЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ В КРАШЕНИИ

Кубовые и сернистые красители, применяемые для крашения целлюлозных волокон, занимают значительную часть общего выпуска красителей для целлюлозы (табл. 1) [1,2]. Общий ежегодный объем производства составляет 300000 т, 30% этого количества - кубовые и сернистые красители.

Кубовые красители сообщают текстильным материалам окраски высокой прочности [3-5], а положение индиго в производстве джинсовых тканей уникально [6]. Сернистые красители экономичны и дают хорошую прочность окраски [7].

Применение этих красителей требует использования сильных восстановителей. В восстановленной форме частицы красителя растворяются в воде и щелочной среде и обладают большим сродством к целлюлозному волокну. После адсорбции красителя стадия окисления переводит его в нерастворимую форму, хорошо закрепляемую полимером [8].

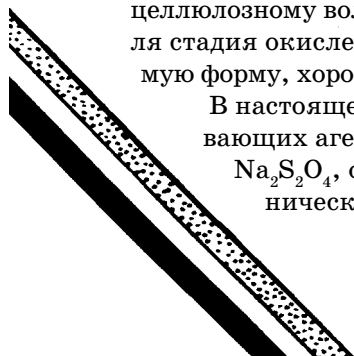
В настоящее время в качестве восстанавливающих агентов в технологии используются $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, органические сульфиды, органические кетонспирты или углеводы,

Таблица 1
Прогноз годового потребления красителей
для целлюлозы [2]

	Годовое использование (тонны)		
	1988	1992	2004
Сернистые	90000	70000	70000
Кубовые	36000	21000	22000
Индиго	12000	12000	12000
Прямые	74000	60000	68000
Азо-красители	28000	18000	13000
Активные	60000	109000	178000
Всего	300000	290000	354000

Примечание: Китай, Индия и страны Восточной Европы в таблицу не включены.

такие как глюкоза; для сернистых красителей - иногда сульфиды и полисульфиды [7-12]. Красильная ванна после истощения красителя содержит продукты окисления восстановителей, а также избыточное количество реагентов, необходимых для контроля содержания восстановленной формы красителя в процессе использования. Избыток восста-



новителей и вспомогательных веществ может вызывать серьезные проблемы при утилизации сточных вод.

2. НЕПРЯМОЕ КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ В ПРОЦЕССЕ КРАШЕНИЯ

2.1. ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ

В окисленной форме кубовые красители, индиго и сернистые красители присутствуют в растворе в виде дисперсий. Прямой перенос электронов от катода к частице неосуществим ввиду малой вероятности контакта частицы красителя с поверхностью катода. В условиях, когда в растворе присутствует только восстановленная форма красителя, например лейко-форма кубовых красителей, при отсутствии избытка восстановителей красильная ванна должна быть неустойчива к действию окислителей.

Непрямые электродные процессы (рис. 1) позволяют восстанавливать краситель, начиная с окисленного пигмента [13-15]. В противоположность прямому электролизу, где краситель должен быть восстановлен на поверхности катода, в непрямом электролизе восстанавливающая способность обратимой окислительно-восстановительной системы

(медиатора) генерируется на катоде так, что достигается непрерывное поступление восстанавливающего агента.

В литературе сообщается об экспериментах, в которых катодное разделение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в растворе приводит в сокращению его расходов, но восстанавливающая способность этого соединения не возобновляется путем электролиза [16-19].

Осуществление непрямого катодного восстановления аналогично использованию восстановителей с их непрерывной регенерацией.

Медиатор должен удовлетворять нескольким требованиям для использования в процессах крашения текстильных материалов.

Требования со стороны процесса крашения:

- отрицательный восстановительный потенциал (Ag/AgCl , 3М KCl):

450...700 мВ для сернистых красителей и серо-содержащих кубовых красителей [7,20],

700...800 мВ для индиго [9],

750...1000 мВ для кубовых красителей [8,12],

- стабильные условия для восстановления красителя в растворе;

- воспроизводимые условия и результаты крашения;

- аналогичные или улучшенные результаты крашения по сравнению с известными результатами;

- низкие концентрации и малая токсичность химических реагентов;

- низкая стоимость и малый расход химических реагентов;

- экономичная регенерация реагентов и воды, простая обработка стоков.

Требования со стороны электрохимического процесса:

- большое количество электрохимических циклов с участием медиатора без его регенерации или потерь активности;

- высокая эффективность обратимой окислительно-восстановительной системы;

- высокая скорость реакции между медиатором и окисленной формой красителя;

- необходимая электропроводность при отсутствии влияния на процесс крашения;

- дешевый материал для электродов;

- простая конструкция электрохимической ячейки и простая установка;

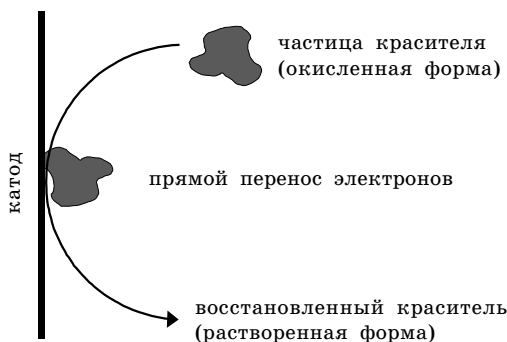
- минимальное количество побочных реакций, таких как разрушение красителя ввиду образования радикалов.

На рис.2 показана классификация медиаторов и условия их оптимального применения для различных классов красителей.

К настоящему времени были испытаны и описаны в литературе три группы медиаторов, каждая из которых обладает определенными преимуществами в процессе непрямого катодного восстановления:

- комплексы железа с аминосоединениями, например $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$ -тетраноламин (Fe -TEA), $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$ -hedta, $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$ -bicine [21-24];

прямое электрохимическое восстановление



непрямое электрохимическое восстановление

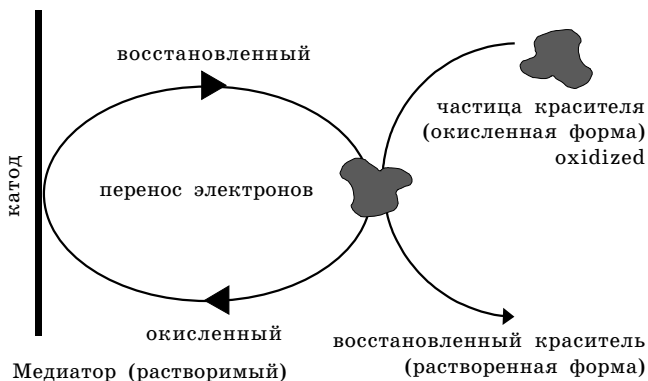


Рис.1. Основные принципы прямого и непрямого катодного восстановления красителей

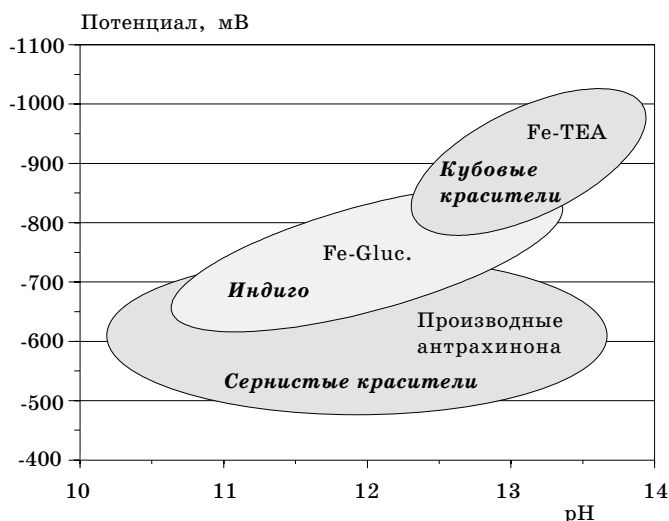


Рис.2. Окислительно-восстановительный потенциал медиаторов и важные группы красителей в зависимости от pH

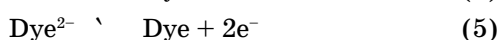
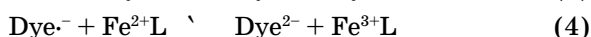
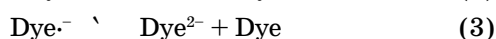
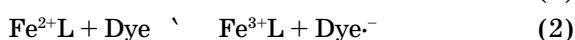
- комплексы железа и кислот сахаридов, например Fe(II/III)-глюконовая кислота (Fe-Gluc), Fe(II/III)-гаптаглюконовая кислота [25];

- производные антрахинона (AQ), например, натриевые соли 9,10-антрахинон-2-сульфоукислоты (AQS) и 9,10-антрахинон-2,5-дисульфокислоты (AQDS) [26].

2.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ МЕДИАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Реакции для одного одноэлектронного соединения комплексов Fe(II/III) представлены на схеме 1.

Схема 1



На первой стадии процесса комплекс железа восстанавливается на катоде (1). На поверхность частицы дисперсной фазы переносится один электрон (2). Поскольку красители требуют два электрона для восстановления каждой молекулы, то предполагается возникновение анион-радикала. Два анион-радикала дают полностью восстановленную молекулу и регенерируют одну молекулу своей окисленной формы (3). Механизм последующей реакции не исключает перенос второго электрона от восстановленного медиатора дальнейшей реакции, что также дает полностью восстановленную форму красителя (4). Кроме того, возможно развитие дополнительной обратимой реакции между полностью восстановленной формой красителя и его нерастворимой окисленной формой (5) [23].

Характеристика медиаторов может быть полу-

чена с использованием циклической вольтамперометрии (CV). Для обратимой окислительно-восстановительной системы, например, Fe(II/III)-триэтиноамин (Fe-TEA), необходимый восстановительный потенциал восстановленной формы определяется на основе максимума катодного потенциала (E_p) [27]. В случае отсутствия электрохимической активности диспергированного красителя генерирование окисленной формы медиатора приводит к изменению формы CV-кривых, при этом происходит возрастание пика катодного тока и уменьшение анодного пика [21]. Этот процесс подобен механизму ES_{cat} в гомогенной среде.

Электрохимическая активность выбранной системы медиаторов может быть определена на основе сравнения пика катодного тока в присутствии красителя (I_p)_c и пика в присутствии медиатора (I_p)_d. Измеренные таким образом параметры ускорения позволяют выбирать медиаторы для прикладных целей.

Величина предельного тока непосредственно связана с концентрацией комплекса железа в катодном пространстве. Низкая плотность тока требует использования катодов с большой активной поверхностью, поэтому необходим тщательный подбор катодного материала.

Эксперименты по электролизу при постоянном потенциале с трехмерным катодом (спираль из медной проволоки площадью 2250 см², длиной 1 см и фронтальной поверхностью 100 см²) показывают возможность достижения выхода по току от 64 до 79%. В присутствии медиатора Fe₂(SO₄)₃ 1,18·10⁻² моль/л, ТЕА 0,23·10⁻² моль/л и NaOH 0,5 моль/л можно добиться увеличения тока в ячейке приблизительно в 20 раз, что соответствует увеличению плотности тока от 50 мА/см² до 500-1000 мА/см².

Ячейка с трехмерным электродом позволяет определить характеристики выбранных медиаторов путем последовательного преобразования комплекса Fe(III) в комплекс Fe(II) с параллельным измерением потенциала электрода. Аналитическое определение концентраций комплексов Fe(II) и Fe(III) позволяет описать потенциал медиатора [25, 28, 29]. Состав электролитов представлен в табл. 2.

Система Fe-TEA позволяет достичь высокой плотности тока и высокого окислительно-восстановительного потенциала в щелочной среде при pH 13. Достижимый потенциал определяется величиной порядка -1000 мВ (Ag/AgCl, 3М KCl). К числу недостатков системы относится низкая устойчивость комплекса при pH значительно меньше 13. В процессе крашения с использованием индиго щелочность среды поддерживается на уровне pH 11,5-11,7 для достижения так называемого «кольцевого окрашивания» [30,31]. Система, основанная на кислотах сахаридов, пригодна для использования в этом диапазоне (медиатор В). Она позволяет уве-

Таблица 2

Состав использованных электролитов и параметры ячейки

Медиатор А		Медиатор В	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0,24 моль/л	FeCl ₃	0,20 моль/л
Триэтаноламин	1,52 моль/л	Глюконат натрия	0,25 моль/л
Глюконат натрия	0,01 моль/л	CaCl ₂	0,10 моль/л
NaOH	1,73 моль/л	Гексаглюконат кальция	0,05 моль/л
pH	13,5	NaOH	0,50 моль/л
Электролит анодного пространства		pH	11,4
Медиатор		Электролит анодного пространства	
Катод	0,225 м ²	NaOH	40 г/л
Анод	0,01 м ²	Катод	0,225 м ²
Плотность тока	2,0 – 2,5 А/м ²	Анод	0,01 м ²
		Плотность тока	2,0 – 2,5 А/м ²

личить стабильность комплексов в диапазоне pH 9,5...12,5 [25].

В щелочной среде перенос двух электронов от катода к производным антрахинона приводит к получению дигидроантрахинона. Достижимый восстановительный потенциал определяет основные прикладные свойства этой группы медиаторов для восстановления красителей со средним потенциалом, в особенности сернистых и азо-красителей. Вольтамперограммы, полученные в одинаковых условиях в ячейке протекания, показывают, что в области плотности тока 0,1 мА/см² проявляется плато для натриевой соли антрахинон-1,5-дисульфокислоты (AQDS-1,5) с концентрацией 1·10⁻³ моль/л ввиду лимитирующего диффузионного переноса.

3. НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРИ КРАШЕНИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1. КРАШЕНИЕ КУБОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

При крашении кубовыми красителями методом истощения красильного раствора применяется едкий натр большой концентрации. Наиболее подходящей для этого процесса является система Fe-TEA. Обработка происходит в красильном аппарате, содержащем на 1кг текстильного материала 10-20 л раствора. Раствор прокачивается через материал и проходит электрохимическую ячейку.

После смачивания материала для удаления из него воздуха происходит катодное восстановление медиатора в электрохимической ячейке. При достижении необходимого отрицательного потенциала, например, -750...-800 мВ, окисленный краситель добавляется и восстанавливается комплексом Fe(II). Большое преимущество этого метода заключается в том, что при его осуществлении непосредственная информация о процессе восстановле-

ния в растворе доступна из измерений потенциала, и процесс управляется путем изменения тока в ячейке. Традиционные восстановители, например, Na₂S₂O₄, гидроксиацетон, формальдегид-сульфоксилаты, глюкоза, не позволяют проводить такого рода наблюдения, поэтому в обычных процессах должно использоваться определенное избыточное количество восстановителей для обеспечения стабильности раствора. Однако это приводит к увеличению стоимости процесса, нежелательному перевосстановлению красителей и экологическим проблемам [8, 9, 30].

Важное достоинство комплекса Fe(II)-TEA - это высокая скорость восстановления красителя по сравнению с обычными восстановителями [15]. Даже при комнатной температуре окисленный краситель полностью восстанавливается за несколько секунд, что очень важно для устойчивости восстановленной формы красителя в растворе [15, 31, 32].

Скорость восстановления комплексов Fe(II)-TEA на несколько порядков больше, чем для Na₂S₂O₄, поэтому восстановленный краситель более стабилен, а окраска лучше воспроизводима в случае электрохимического восстановления.

Схема потоков в красильной машине, включая циркуляцию в ячейке и генерирование медиатора, показана на рис. 3.



Рис.3. Схема потоков в красильной машине, включая циркуляцию в ячейке и генерирование медиатора

Кроме простоты управления процессом, непрямое электрохимическое восстановление позволяет вернуть восстанавливающую способность красильной ванны. Если медиатор повторно используется с различными красителями, то краситель, оставшийся в ванне, может быть легко удален после окисления, потому что окислившийся краситель нерастворим в щелочной среде. Было установлено, что для такого процесса пригодны мембранные фильтры с шириной пор 1 мкм. При этом потери объема раствора составляют менее 10%. Стабильность медиатора позволяет многократно использовать раствор красителя без заметной потери электрохимической активности [15].

3.2. НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРИ КРАШЕНИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИГО

Индиго является классическим кубовым красителем. Его применение с химической точки зрения подобно использованию любого другого кубового красителя, в то время как необходимое оборудование и свойства окрашенных изделий в корне отличны. Внешний вид джинсовой ткани обеспечивает оптимальное кольцевое окрашивание [6, 25, 33, 34].

Предварительно смоченная и отжатая пряжа погружается в красильную ванну, содержащую восстановленный кубовый краситель. После отжатия влаги до 80-90% привеса сквозь материал пропускают воздух в течение 60-120 с, в результате чего

краситель переходит в окисленную форму. Цикл погружения - отжатия - окисления воздухом повторяется несколько раз до приобретения необходимой глубины окраски материала.

В большинстве случаев $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ должен непрерывно добавляться в ванну. Замена восстанавливающих агентов непрямой электролизом достигается несколькими путями, наиболее обещающий из которых, так называемый «замкнутый цикл», изображен на рис. 4. Представленные данные соответствуют выпуску 15000 кг хлопка в день (21 час работы, 11,9 кг в мин, 2 %-ная выкраска индиго, фиксированного на пряже).

Раствор красителя циркулирует через электрохимическую ячейку. Медиатор и индиго могут быть возвращены из промывной ванны. Вода для промывки проходит через блок ультрафильтрации для удаления нерастворимого окисленного красителя, а концентрацию медиатора в фильтрате увеличивают нанофильтрацией.

При крашении с использованием индиго могут успешно использоваться различные медиаторы. Комплекс Fe(II/III)-ТЕА пригоден к использованию при высоких рН, тогда как комплексы Fe(II/III)-глюкоза, с точки зрения стабильности, предпочтительнее при рН 11,5-11,7, что рекомендовано для достижения оптимального кольцевого окрашивания джинсовой пряжи [22, 25, 29] (для сравнения см. медиатор В в табл. 2).

При проведении полномасштабных производственных испытаний успешно окрашено 12000 м

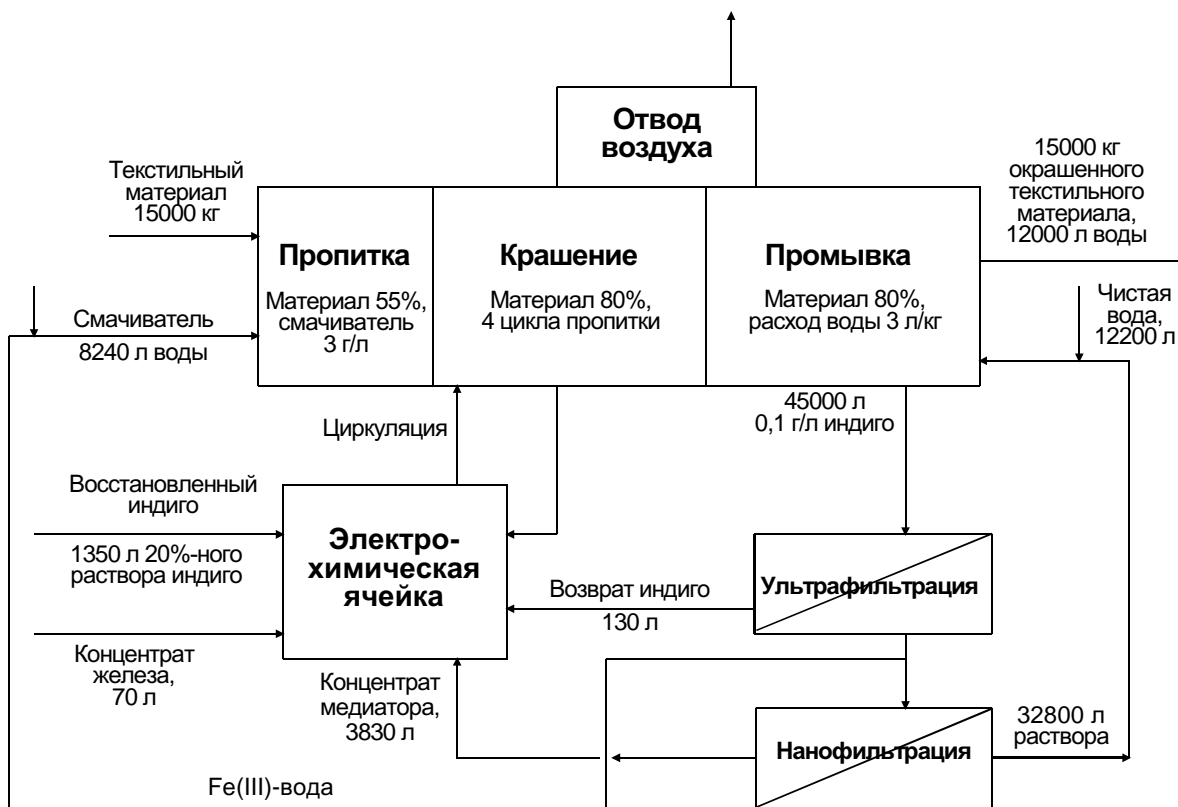


Рис. 4. Схема потока и баланс массы в «замкнутом цикле»

(4500 кг) хлопковой пряжи с использованием тока в 1000 А и комплекса Fe(II/III)-ТЕА.

Потенциал раствора красителя можно контролировать путем изменения тока электрохимической ячейки, что указывает на технические преимущества непрямого электролиза по сравнению с традиционным добавлением восстановителей.

Расширенные возможности контроля процесса. Точное измерение окислительно-восстановительного потенциала дает информацию о восстановительной способности раствора. При крашении с использованием $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ или гидроксиацетона в качестве восстановителей нельзя получить разностороннюю информацию на основе измерения окислительно-восстановительного потенциала.

На рис. 5 указаны важные параметры, необходимые для оптимального управления процессом крашения с использованием индиго.

Оптимальные условия управления процессом достигаются при условии изменения потенциала от потенциала красителя до потенциала медиатора, часть которого теперь присутствует в восстановленной форме, например комплекс Fe(II).

Если количество восстановителя, т.е. медиатора в форме комплекса Fe^{2+} , уже больше не противодействует окислению, то будут наблюдаться случайные изменения в конечном оттенке окраски.

На плоской части кривой, для которой характерна повышенная концентрация медиатора, потенциал в значительной мере зависит от комплексообразующего агента и pH раствора.

Баланс массы при постоянной концентрации красителя. Использование дитионита натрия позволяет применять широкий диапазон концентрации ионов OH^- . Соединения Na_2SO_3 и Na_2SO_4 как продукты окисления $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ накапливаются в ванне. Это приводит к изменению сродства индиго к целлюлозному волокну и соответствующим изменениям глубины и оттенка окраски.

При использовании непрямого электролиза на основе кислотных электролитов не происходит изменения концентрации химикатов. В этом случае образуется только незначительное количество воды в катодном пространстве ванны. Вода является результатом взаимодействия ионов H^+ , которые переносятся через катионообменную мембрану, с ионами OH^- , образующимися за счет восстановления O_2 во время пропускания воздуха и на поверхности раствора. При использовании NaOH в качестве элект-

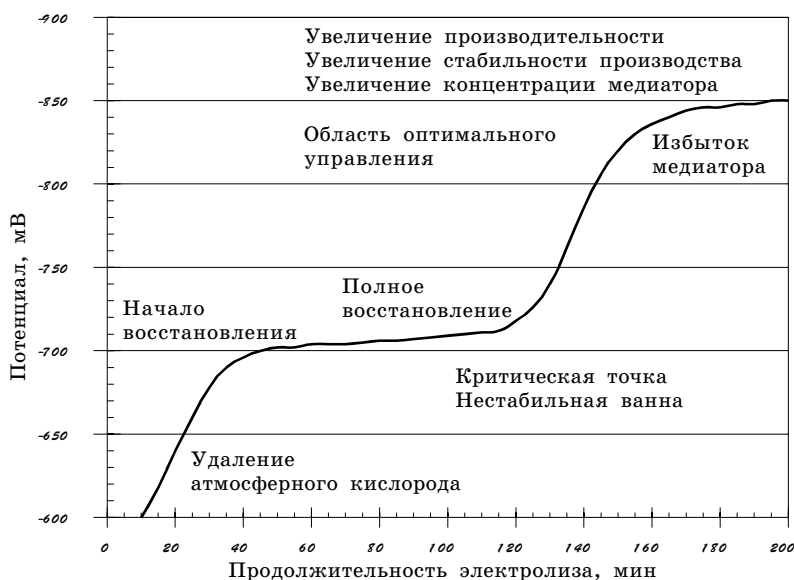


Рис. 5. Основные стадии электрохимического восстановления красителей

Таблица 3

Сравнение непрямого катодного восстановления с дитионитом- экономия в день и за год

Экономия химикатов и воды	в день	за год
Дитионит	200 кг	70 т
Едкий натр	80 кг	28 т
Индиго	7 кг	2,5 т
Вода	72 м ³	25000 м ³
Вспомогательные вещества	10 – 40 кг	3,5 – 14 т
Издержки электрохимического процесса		
Расход медиатора	100 л	35 т
Электричество (на установку 60 кВт)	1260 кВт·ч	441000 кВт·ч

ролита анодного пространства этот же электролит образуется в катодном пространстве; этот процесс необходимо иметь в виду при регенерации красильного раствора.

Преимущества для окружающей среды. В настоящее время используемые восстановители затрудняют очистку сточных вод. Эта проблема особенно актуальна в районах, где действуют ограничения на концентрацию сульфатов, сульфитов и COD.

Стоимость. В табл. 3 приведены возможная экономия для типичного процесса крашения (производительность 35 м/мин или 15000 кг в день, линейная плотность материала 350 г/м). Ввиду изменения цен на химикаты и обработку воды экономия выражена в единицах кг/день и кг/год.

3.3. НЕПРЯМОЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ПРИ КРАШЕНИИ СЕРНИСТЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Благодаря менее отрицательному восстановительному потенциалу сернистых красителей для них подходит целый ряд обратимых окислительно-восстановительных систем в качестве медиаторов.

Однако определенными преимуществами обладают производные антрахинона ввиду исключения осаждения соединений железа и серы, наблюдаемого в определенных условиях на катоде в присутствии комплексов Fe - глюконовая кислота [26]. Реакции для непрямого электролиза с использованием производных антрахинона или комплексов железа изображены на схеме 2.

Схема 2

Реакции, протекающие во время непрямого восстановления красителей

Производные антрахинона:

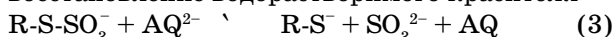
катодное восстановление AQ



восстановление диспергированного красителя

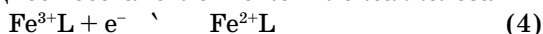


восстановление водорастворимого красителя



Комплексы железа:

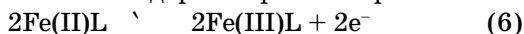
катодное восстановление комплекса железа



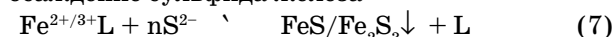
восстановление диспергированного красителя



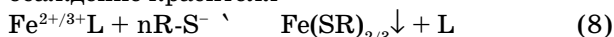
восстановление водорастворимого красителя



осаждение сульфида железа



осаждение красителя



Примерами подходящих соединений являются натриевая соль антрахинон-2-сульфоновой кислоты (AQS-2), натриевая соль антрахинон-1,5-дисульфоновой кислоты (AQDS-1,5) или 1,2-дигидрокси-антрахинон (DNAQ-1,2). Соединение ячейки и раствора красителя подобно используемому при крашении кубовыми красителями или индиго, где поддерживается циркуляция части раствора через ячейку.

В начале процесса раствор окисленного красителя восстанавливается с использованием медиатора, и окислительно-восстановительный потенциал поднимается до -500 мВ. Затем в ванну добавляется краситель. На стадии истощения красителя потенциал устанавливается на определенном уровне за счет изменения тока в системе. По истечении 50 мин крашения истощение восстановленной формы красителя стимулируется путем добавления соли. После окончания крашения образцы прополаскиваются и окисляются обычным образом [26].

4. ПРЯМОЕ КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Сернистые красители обладают большой молекулярной массой и множеством центров, способных к восстановлению. Эти красители содержат по крайней мере две восстанавливающиеся группы: дисульфидные и хиноиминные. Эксперименты с хорошо

восстанавливающимся сернистым черным 1 доказывают возможность дальнейшего восстановления с использованием восстанавливающих агентов [35]. В этом заключается их важное отличие от кубовых красителей и индиго, в процессе восстановления которых участвует определенное количество электронов (обычно два). В противоположность кубовым красителям частичное окисление сернистых красителей не вызывает соответствующего появления нерастворимых продуктов, и результат зависит от степени восстановления красителя, оставшегося в растворе.

Полученные вольтамперограммы для сернистого черного 1 с использованием электрохимической ячейки протекания показывают, что красители могут принимать электрон катода. Возможность достижения прямого катодного восстановления при высоких концентрациях дисперсии красителя описана в литературе [36]. Однако следует опасаться переокисления красителя при добавлении определенного количества восстановителя.

Проведенный электролиз ванны с мультикатодной ячейкой доказывает возможность дополнительного электрохимического восстановления красителя (рис.6). Даже в случае использования окисленной формы сернистого черного 1, не содержащей сульфидов, в присутствии Na_2SO_4 или NaOH может быть получен хороший выход по току (80%). После завершения начальной стадии, на которой достигается определенная степень восстановления в катодном пространстве, катодному восстановлению красителя в диспергированной окисленной форме способствует присутствие небольшого количества образующихся молекул восстановленного красителя, действующего как растворимый медиатор. В

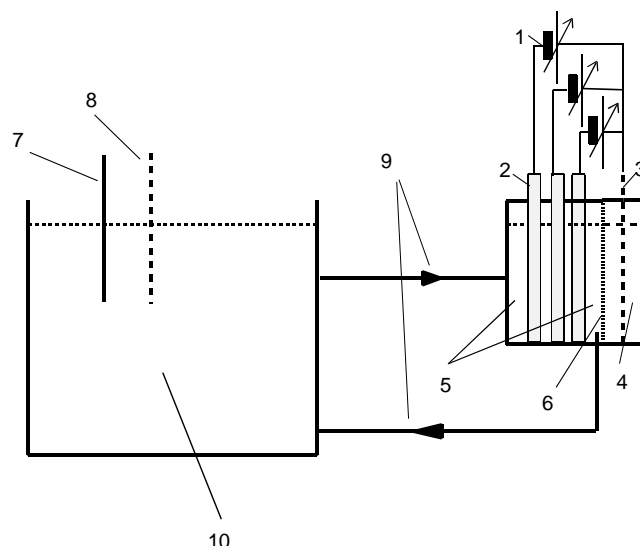


Рис.6. Экспериментальная установка для прямого катодного восстановления сернистого черного 1: 1 - блок питания, 2 - катод, 3 - анод, 4 - анодное пространство, 5 - катодное пространство, 6 - разделительная мембрана, 7 - электрод для измерения окислительно-восстановительного потенциала, 8 - электрод для измерения pH, 9 - циркуляция катодной жидкости, 10 - красильная ванна

зависимости от условий реакции эффективность по току достигает 80% при концентрации 200 мг/л сернистого черного 1 и температуре 60°C [35]. На схеме 3 представлены реакции, сопровождающие прямое восстановление сернистых красителей.

Наблюдение за электролизом проводится путем измерения потенциала в катодном пространстве и окислительно-восстановительным титрованием проб катодного раствора. Потенциал увеличивается как функция перенесенного заряда от -350 мВ до -800 мВ.

Растворимая и нерастворимая формы сернистого черного 1 в результате электролиза растворов способны аккумулировать восстановительный эквивалент, достигаемый за счет действия химических реагентов. Восстановленная форма, полученная путем катодного восстановления, обладает свойствами окислительно-восстановительного буфера или антиоксидантов.

В начале процесса краситель обладает низкой степенью восстановления и поэтому не полностью растворен в катодном пространстве. По мере увеличения восстановительного эквивалента пигмент сернистого черного 1 восстанавливается и достигается состояние, близкое к лейко-форме красителя. Результаты титрования указывают на возможность увеличения степени восстановления красителя путем передачи электрона катоду. Степень восстановления определяется концентрацией красителя в ванне, поэтому более предпочтительным является использование сравнительно высокой концентрации красителя, как, например, в однованных плюсовочно-запарных процессах.

Прямое электрохимическое восстановление кра-

сителя несет в себе экономические и экологические выгоды, поскольку создаются условия для производства и применения сернистых красителей без добавок нерегенерируемых восстановителей.

5. УСТРОЙСТВО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С НИЗКОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ТОКА

5.1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И ТРЕБОВАНИЯ К ЯЧЕЙКЕ

Как показано в табл. 3, современный аппарат для непрерывного крашения хлопковой ткани с использованием индиго требует около 200 кг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в день. Можно подсчитать затраты электрической энергии на электрохимическую ячейку для замены дитионита эквивалентным количеством комплекса Fe(II).

Для периодического процесса, о котором шла речь выше, величина тока зависит от объема аппарата. Типичные значения колеблются от 200 до 2000 А.

Успешное внедрение электрохимического процесса в промышленность определяется эффективностью электрохимической ячейки с большой площадью электродов [37-41].

В зависимости от предельной плотности тока, определяемой рецептурой композиции медиаторов (табл.3), площадь катода должна достигать 1000 м² для непрерывно работающего оборудования. Таким образом, возникает необходимость тщательной оптимизации ячейки с тем, чтобы снизить производственные расходы.

Необходимо принять во внимание несколько проблем при рассмотрении непрямого электрохимического восстановления:

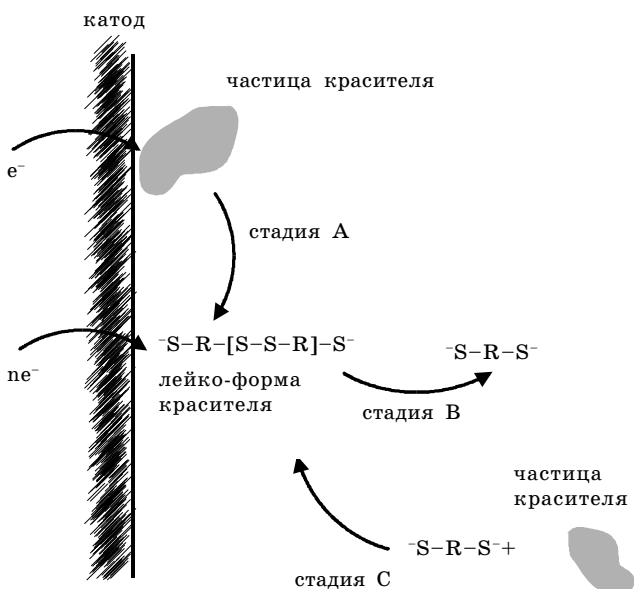
- электролитическая ячейка и блок для крашения должны быть сконструированы как отдельные блоки, чтобы их можно было использовать в составе существующего оборудования фабрик;
- электролитический реактор должен работать как ячейка протекания, чтобы восполнять восстановительную способность красильного раствора;
- ячейка должна обладать максимальной удельной поверхностью электрода для обеспечения высокой эффективности по затратам времени и объема;
- ячейка с минимальной поверхностью разделительной мембраны необходима для сокращения затрат на ее изготовление и на процесс окисления (связанных, например, с ее повреждением или окислением кислородом).

Комбинация электродов протекания с мультикатодной ячейкой позволяет увеличить ток до разумных по стоимости пределов, при этом необходима тщательная оптимизация всех параметров, оказывающих влияние на конструкцию ячейки.

Эффективность по току оптимизированной ячейки определяется величиной общего тока и изменя-

Схема 3

Реакции катодного восстановления диспергированного сернистого черного 1 и растворимой лейко-формы этого красителя



ется в пределах 70-80% [41]. Оптимизированная ячейка на 10 А была успешно апробирована при проведении полномасштабных производственных испытаний, где нить длиной 12000 м (около 4500 кг хлопковой пряжи) была окрашена с использованием индиго.

Авторы благодарят фонд Förderung der Wissenschaftlichen Forschung (Австрия) за финансовую поддержку (P 7957-СНЕ, P 12096-РНУ). Мы благодарим фирму Heraeus Elektrochemie (Роденбах, Германия) и BASF (Людвигсхафен, Германия) за дискуссию и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Christen M., Horstmann G., Melliand Textilber. 1987 (68) 50.
2. Duncan P., J. Soc. Dyers Color. 1996 (112) 183.
3. Schlyter H., Melliand Textilber. 1995 (76) 143.
4. Schlyter H., Textilveredlung. 1990 (25) 218.
5. Aspland J.R., Text. Chem. Color. 1992 (24) 22, 27.
6. Kramrisch B., Am. Dyest. Rep. 1980 (69) 34.
7. Aspland J.R., Text. Chem. Color. 1992 (24) 21.
8. Baumgarte U., Rev. Prog. Coloration 1987 (17) 29.
9. Baumgarte U., Melliand Textilber. 1987 (68) 176, 189.
10. Marte W., International Textil Bulletin Veredlung 1995 (41) 33.
11. Ндhnke M., Schuster C., Textilveredlung 1995 (30) 414.
12. Semet B., Grьninger G.E., Melliand Textilber. 1995 (76) 161.
13. Bechtold T., 1994, AT Pat. 398316 B, 1993, US 005244549A.
14. Bechtold T., Burtscher E., Gmeiner D., Bobleter O., Textilveredlung 1990 (25) 221.
15. Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., J. Soc. Dyers Color. 1994 (110) 14.
16. Daruwalla E.H., Colourage 1976/1, 21.
17. Daruwalla E.H., Textile Asia 1975/9, 165.
18. anon., textil praxis international 1975/8, 998.
19. Nair G.P., Text. Chem. Color. 1970/7, 239.
20. Nowack N., Brocher H., Gering U., Stockhorst T., Melliand Textilber. 1982 (63) 134.
21. Bechtold T., Burtscher E., Gmeiner D., Bobleter O., J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 1991 (306) 169.
22. Bechtold T., Burtscher E., Amann A., Bobleter O., Angew. Chem. 1992 (104) 1046; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992 (31) 1068.
23. Bechtold T., Burtscher E., Amann A., Bobleter O., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993 (89) 2451.
24. Bechtold T., Burtscher E., Gmeiner D., Bobleter O., Melliand Textilber. 1991 (72) 50.
25. Bechtold T., Burtscher E., Kьhnel G., Bobleter O., J.Soc.Dyers Color. 1997 (113) 135.
26. Bechtold T., Turcanu A., Burtscher E., Bobleter O., Textilveredlung 1997 (32) 204.
27. Nicholson R.S., Shain I., Anal. Chem. 1964 (34) 706.
28. Bechtold T., Burtscher E. Turcanu A., Bobleter O., J. Electrochem. Soc. 1996 (143) 2411.
29. Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., Tex. Res. J. 1997 (67) 635.
30. Jahr M., Textilveredlung 1982 (17) 279.
31. Bechtold T., Burtscher E., 1996, US-Pat. 5,443,599; 1995, Europ. Pat. 0513291.
32. Bechtold T., Burtscher E., Bobleter O., textil praxis international 1992, 44.
33. Eitters J.N., Text. Chem. Color. 1995 (27) 17.
34. Eitters J.N., Am. Dyest. Rep. 1994 (83) 26.
35. Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., Textile Chem. Color. 1998 (30) 8, 72
36. Frind H., Held C., Aman H., 1969, Ger.Offen. 1 906 083.
37. Mayr M., Blatt W., Heinke H., 1991, WO 91/14026, PCT/EP91/00079.
38. Gerhardt W., Gehlert W., Gьlck E., 1988, US Pat. 4,786,384.
39. Bechtold T., Burtscher E., Turcanu A., Bobleter O., J. Appl. Electrochem. 1997 (27) 1021.
40. Bechtold T., Burtscher E., Bobleter O., 1994, PCT/AT94/00125; 1995, WO 95/07374.
41. Bechtold T., Burtscher E., Bobleter O., Blatt W., Schneider L., Chem. Ing. Techn. 1997 (69) 1453.

*Institute for Textile Chemistry and Textile Physics
of the University Innsbruck, Austria*

Получено 28.12.98 г.

SUBSTITUTION OF REDUCING AGENTS IN TEXTILE DYEING BY DIRECT AND INDIRECT CATHODIC REDUCTION PROCESSES - BASIC CHEMICAL PROCESSES AND TECHNICAL CONCEPTS

Bechtold T. and Burtscher E.

The application of direct and indirect electrolysis as a reduction technique in vat and sulfur dyeing is described. Various reversible redox systems were tested. The adjustment of the redox potential in the dyebath by an adjustment of the applied cell current offers enormous advantages in view of easy process control and improved reproducibility of the dyeing results. Economic and ecological advantages result from the reuse of the chemicals dissolved in the dyebath.

УДК 541.183:677

ДИФФУЗИОННО-СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КРАШЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

С.Ю.Вавилова, Н.П.Пророкова, Ю.А.Калинников

Изучено влияние ряда соединений на сорбцию дисперсных красителей полиэфирным волокном. Методами «миграции» и «многослойных мембран» определены диффузионно-сорбционные характеристики дисперсного красителя в присутствии поверхностно-активных веществ. На основании полученных результатов даны рекомендации по выбору текстильно-вспомогательных веществ в качестве компонентов нового комплексного интенсификатора-выравнивателя для периодического крашения полиэфира.

Основной задачей ранее созданных в ИХР РАН аммиачных технологий крашения полиэфира [1, 2] было увеличение выхода красителя на волокно при использовании простого состава для крашения. В работах [3, 4] было показано, что применение водно-аммиачно-электролитных систем позволяет повысить растворимость дисперсных красителей и весьма эффективно при периодических способах крашения по методу «контролируемой сорбции» (технологии с постепенным подъемом температуры).

При крашении полиэфирных текстурированных нитей по высокотемпературной изотермической технологии «Рapid колор», отличительной чертой которой является подача на текстильный материал красильного раствора, разогретого до температуры крашения, возникает угроза неравномерного прокрашивания паковок. Во избежание этого негативного эффекта, как правило, используют разнообразные ТВВ, каждое из которых обладает индивидуальным действием. Так, например, красильный состав для способа «Рapid колор» одновременно содержит [5]:

- диспергатор красителя, увеличивающий растворимость дисперсных красителей;
- выравниватель, снижающий скорость сорбции красителей;
- переносчик, пластифицирующий полиэфир и облегчающий диффузию красителей в нем, а также

способствующий выравниванию концентрации красителя в полимере;

диспергатор олигомеров, удаляющий с поверхности волокна циклические олигомеры, высокое содержание которых на поверхности окрашиваемых нитей обусловлено также и применением переносчика.

Целью настоящей работы являлось создание нового препарата комплексного действия, выполняющего одновременно функции выравнивателя, интенсификатора, диспергатора красителей и олигомеров и обеспечивающего качественное крашение лавсана при низких материальных затратах.

Согласно работам [1, 2] интенсификатором в процессе крашения полиэфира может быть аммиак. В качестве выравнивателя в аммиачной среде опробовались ПАВ или их композиции (как это принято в традиционном крашении).

Вместе с тем использование водного аммиака в качестве составляющей полифункционального многокомпонентного препарата неудобно и нерационально из-за его летучести. В настоящей работе предпринята попытка создания такого препарата, в результате применения которого аммиак должен выделяться непосредственно в ходе крашения.

Исходя из изложенной концепции создания препарата, нами были подобраны соединения, при термическом разложении растворов которых выделя-