

纯棉织物电化学前处理技术探讨

郑成辉, 袁淑军

(盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:采用不锈钢丝网阳极氧化并制备 PbO_2 (二氧化铅) 电极, 电流密度在 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时获得的较好的 PbO_2 沉积情况。采用三电极体系研究了该不锈钢基 PbO_2 电极应用于纯棉织物前处理工艺, 发现该前处理工艺是可行的, 可以有效缩短棉织物前处理加工时间, 提高生产效率。正交试验得出棉织物前处理最佳工艺条件为无水硫酸钠 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 阳极电流密度 $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氢氧化钠 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 20°C 处理 45 min 。与传统的前处理工艺相比, 电化学法处理后织物的白度稍低, 但是断裂强力更高。

关键词:棉织物; 前处理; 退浆; 煮练; 漂白; 电化学

中图分类号:TS192.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2009)02-0028-04

传统的纺织品染整加工需要消耗大量的能源和化学助剂, 存在工艺繁杂、废水排放量较大、污染环境等缺点。近年来, 电化学技术在造纸、染整等行业中的应用引起了人们的关注。利用电化学技术可以对纺织品进行漂白, 染色, 废水脱色等, 但处理含有卤素的溶液时产生的可吸收卤化物(AOX)会对环境造成不利的影响^[1-3]。本文探讨采用一种不含卤素的电化学生加工方式对棉机织物进行前处理加工。

1 材料和方法

1.1 试验材料

棉织物 ($20^\circ \times 20^\circ$, 60×60 , $63''$)

30% 过氧化氢 (H_2O_2), 无水硫酸钠 (Na_2SO_4), 氢氧化钠 (NaOH), 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), 硅酸钠 (Na_2SiO_3) (以上试剂均为分析纯)

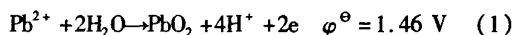
饱和甘汞电极 ($\varphi^\ominus = 0.2412 \text{ V}$), 直流稳压电源 (12 V), 不锈钢丝网 (材质 316, $20 \text{ mesh} \times 20 \text{ mesh}$, 丝径 0.40 mm , 孔径 0.87 mm), 电化学生装置 (自组装), Macbeth Color Eye 7000A 测色配色仪, HD026N+型电子织物强力仪。

1.2 试验原理^[4-5]

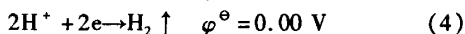
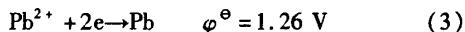
1.2.1 PbO_2 (二氧化铅) 电极制备时电极反应

电沉积制备 PbO_2 电极时电极反应:

阳极反应:



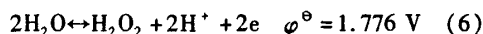
阴极反应:



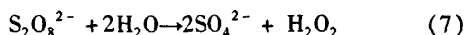
只有当阳极的电位高于沉积过程中 PbO_2 与 Pb^{2+} 平衡电位时, 才发生 PbO_2 在阳极的沉积。

1.2.2 用 PbO_2 电极对棉织物前处理

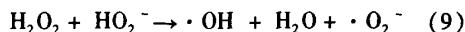
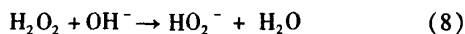
在硫酸钠溶液中, 电解时发生复杂变化, 包括如下反应:



$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 水解反应:



碱性条件下, H_2O_2 存在以下分解:



溶液中同时也存在着式(2)和式(4)的反应。

1.3 试验方法

1.3.1 不锈钢基 PbO_2 电极制备^[6-7]

参考相关文献资料, 首先将不锈钢丝网用稀

收稿日期: 2009-02-22

项目资助: 盐城市 2008 科技发展计划项目 (YK2008059)

作者简介: 郑成辉 (1975-), 男, 山东泰安人, 讲师, 硕士, 主要研究方向为纤维改性及纺织品的功能整理。

硫酸清洗 10 min,取出用去离子水冲洗后并于氢氧化钠溶液中阳极氧化一定时间,得到一层铁氧化膜,然后将该丝网置于硝酸铅溶液做阳极,阴极采用同材质不锈钢片,Pb(NO₃)₂ 浓度为 200 g·L⁻¹,用 HNO₃ 调整 pH 值至 1.6,在一定的温度和电流密度下电镀的一段时间,得到 β-PbO₂ 电极。

1.3.2 棉织物前处理

配制一定浓度的 NaOH 和 Na₂SO₄ 混合溶液,投入充分润湿的未退浆织物,置于组装的电化学装置中,β-PbO₂ 电极做阳极,不锈钢做阴极,在一定条件下进行处理。

1.4 测试方法

参照国标,测试电化学法处理后织物的白度(WI),测定阳极与饱和甘汞参比电极间的电位差(U vs. SCE),并与过氧化氢法短流程退煮漂处理的织物进行对比。

2 试验结果与分析

2.1 PbO₂ 电极制备

NaOH 溶液中不锈钢丝网阳极氧化后,在 50 ℃的 Pb(NO₃)₂ 溶液中,阳极不同电流密度时沉积 PbO₂ 的情况,见表 1。

表 1 不同电流密度下 PbO₂ 沉积比较

Table 1 Comparison of PbO₂ depositing at different current density on anode

阳极电流密度 /mA·cm ⁻²	PbO ₂ 沉积情况
5	沉积缓慢,电极表面光滑,结实
10	沉积稍快,电极表面光滑,结实
15	沉积稍快,电极表面略粗糙,开始脱落
20	沉积快,电极表面粗糙,有脱落
40	沉积速度过快,表面相当粗糙,脱落较多

从表 1 可以看出,随着阳极电流密度的增加,PbO₂ 沉积速度加快,表面由光滑变得粗糙,镀层与阳极的结合逐渐变得不牢固。故电流密度设定为 10 mA·cm⁻²,以此制备不锈钢基 PbO₂ 电极供后续试验采用。

2.2 棉织物电化学前处理试验

在单因素试验的基础上,考虑到 PbO₂ 电极的长期稳定使用温度一般不超过 65 ℃,我们将制备的不锈钢基 PbO₂ 电极应用于棉织物进行前处理,设计了 L₁₆(4⁵) 正交试验,试验的因素和水平选取设计见表 2,试验结果和数据处理分别见表 3、表 4。

表 2 正交试验因素和水平选取

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiments

	A	B	C	D	E
水平	无水硫酸钠 /mol·L ⁻¹	电流密度 /mA·cm ⁻²	NaOH 浓度 /g·L ⁻¹	处理温度 /℃	处理时间 /min
1	0.1	20	4	20	15
2	0.2	40	6	35	30
3	0.3	60	8	50	45
4	0.4	80	10	65	60

表 4 中,从阳极与参比电极的电位差来看,对 U vs. SCE 影响最大的因素是阳极电流密度,其次是处理温度,无水硫酸钠浓度和 NaOH 浓度对电位差影响较小,影响最小的是处理时间,优方案应是 A₁B₄C₂D₁E₃。从处理后织物的 WI 指标来看,影响最大仍是电流密度,其次分别是处理温度和处理时间,无水硫酸钠的浓度影响较小,NaOH 浓度影响最小,优方案应是 A₂B₄C₂D₁E₂。

电流密度增大时,阳极和阴极间的电位差变大,阳极与参比电极的电位差随之变大,溶液电解速度加快,阳极产生的氧化性物质浓度增大,处理后织物的白度越高,但电极寿命会降低很快,电流效率降低。处理温度增加时,溶液中溶解的 H₂O₂、O₂ 以及电极反应产生的 O₃ 浓度降低^[8],降低了这些活性氧化物对织物上浆料的去除效果,结果也降低了对织物上有色物质的破坏程度,织物的白度下降。硫酸钠溶液中 SO₄²⁻ 氧化成为 S₂O₈²⁻ 后,S₂O₈²⁻ 又重新被还原成 SO₄²⁻,又开始了循环,所以其浓度对处理后织物的白度没有重要影响。NaOH 提供了反应需要的碱性环境。处理时间对织物的白度影响相对不大。综合考虑,选定最优处理方案 A₁B₄C₂D₁E₃。

2.3 电化学前处理与传统前处理比较

根据正交试验的确定的最优方案 A₁B₄C₂D₁E₃,与传统的棉织物短流程前处理(30% H₂O₂ 10 g·L⁻¹,NaOH 10 g·L⁻¹,Na₂SiO₃ 5 g·L⁻¹,95 ℃×45 min)、传统的退、煮、漂分步处理工艺比较,结果见表 5。

从表 5 可以看出,电化学前处理后的织物的白度低于传统退煮漂分步处理或者 H₂O₂ 短流程处理织物,但在断裂强力方面更具有优势。这可能是由于传统 H₂O₂ 高温处理时,性质更加活泼,与浆料、有色物质的反应更加剧烈,对纤维的损伤更严重所致。

表 3 正交试验设计与试验结果
Table 3 Design and results of orthogonal experiments

试验号	A	B	C	D	E	指标值	
	无水硫酸钠 /mol · L ⁻¹	电流密度 /mA · cm ⁻²	NaOH /g · L ⁻¹	处理温度 /℃	处理时间 /min	U vs. SCE/V	WI
1	0.1	20	4	20	15	1.96	62.2
2	0.1	40	6	35	30	2.32	69.5
3	0.1	60	8	50	45	2.01	68.6
4	0.1	80	10	65	60	1.99	74.1
5	0.2	20	6	50	60	1.15	63.7
6	0.2	40	4	65	45	1.65	66.2
7	0.2	60	10	20	30	2.42	73.1
8	0.2	80	8	35	15	2.64	76.2
9	0.3	20	8	65	30	0.99	60.8
10	0.3	40	10	50	15	1.33	62.9
11	0.3	60	4	35	60	1.99	69.6
12	0.3	80	6	20	45	3.47	78.2
13	0.4	20	10	35	45	1.11	65.6
14	0.4	40	8	20	60	1.89	68.4
15	0.4	60	6	65	15	1.55	66.3
16	0.4	80	4	50	30	2.33	77.7

表 4 棉织物电化学前处理正交试验结果分析
Table 4 Analysis of orthogonal experiments of pretreatment of
cotton fabrics by electrochemical methods

		A	B	C	D	E
U vs. SCE	k ₁	2.07	1.30	1.98	2.44	1.87
	k ₂	1.97	1.80	2.12	2.02	2.02
	k ₃	1.95	1.99	1.88	1.71	2.06
	k ₄	1.72	2.61	1.71	1.55	1.76
	极差	0.35	1.31	0.41	0.89	0.30
	优方案	A ₁	B ₄	C ₂	D ₁	E ₃
WI	k ₁	68.6	63.1	68.9	70.5	66.9
	k ₂	69.8	66.8	69.4	70.2	70.3
	k ₃	67.9	69.4	68.5	68.2	69.7
	k ₄	69.5	76.6	68.9	66.9	69.0
	极差	1.9	13.5	0.9	3.6	3.4
	优方案	A ₂	B ₄	C ₂	D ₁	E ₂

表 5 棉织物电化学前处理与传统前处理比较
Table 5 Comparison of cotton fabrics pretreated by
traditional methods and electrochemical methods

织物	WI	断裂强力/N
坯布	40.6	490
传统退煮漂分步处理织物	93.1	430
H ₂ O ₂ 短流程处理织物	86.8	440
电化学处理织物	81.2	456

3 结论

(1) 制备不锈钢基 PbO₂ 电极并应用于棉织物前处理工艺是可行的,可以有效缩短棉织物前处理加工时间,提高生产效率。电流密度为 10 mA · cm⁻²时 PbO₂ 沉积情况较好。

(2)通过正交试验得出的棉织物前处理最佳工艺条件:无水硫酸钠 0.1 mol · L⁻¹,阳极电流密度 80 mA · cm⁻²,NaOH 6 g · L⁻¹,处理温度 20 ℃,

处理时间 45 min。

织物的白度稍低,但是断裂强力更高。

(3)与传统的前处理相比,电化学法处理后

参考文献:

- [1] 李晓萍,林海波,吴岩,等. Ti/PbO_2 阳极在氯化钠溶液中电解生成活性氯的研究[J]. 吉林大学学报:理学版,2005, 43(3):358-362.
- [2] Agladze G R, Tsursumia G S, Jung B -I, et, al. Comparative study of hydrogen peroxide electro-generation on gas-diffusion electrodes in undivided and membrane cells[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007,37(3):375-383.
- [3] 罗青枝,王德松. 电化学法制备氯漂液在纺织染整中的应用研究[J]. 河北化工,1999(2):15-16.
- [4] Christopher M A Brett, Ana Maria Oliveira Brett. Electrochemistry.. principles, methods, and applications[M]. Oxford: Oxford University Press, 1993:137-140.
- [5] Zeronian S H, Inglesby M K. Bleaching of cellulose by hydrogen peroxide[J]. Cellulose,1995(2):265-272.
- [6] 宋曰海,魏刚,熊蓉春. 不锈钢基催化电极的制备及应用[J]. 现代化工,2006(s1):221-223.
- [7] 陈雅娴,牟显庆,陈咏梅,等. 抗脱落铁基二氧化铅电极的研究[J]. 北京化工大学学报,2007,34(5):490-494.
- [8] 刘蕊,何秋星. 铁基二氧化铅电极电解法制臭氧研究[J]. 韶关学院学报:自然科学版,2002,23(3):74-78.

Preliminary Study on Pretreatment of Cotton Fabrics by Electrochemical Methods

ZHENG Cheng-hui, YUAN Shu-jun

(School of Textiles and Clothing, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: A lead dioxide electrode was prepared via anode oxidizing technique of stainless steel mesh with better deposition of PbO_2 at optimum current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Three electrode method was adopted to investigate the stainless steel based lead dioxide electrode in the pretreatment of cotton fabrics. The technique was feasible with shorter process time and higher efficiency. Results of orthogonal experiments showed that the most optimum combination was anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, current density $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, sodium hydroxide (NaOH) $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, temperature of 20 centigrade degree for 45 minutes. Compared with traditional pretreatment processes of cotton fabrics, higher tensile strength with lower whiteness could be achieved by the electrochemical pretreatment method.

Keywords: cotton fabrics; pretreatment; desizing; scouring; bleaching; electrochemistry

(责任编辑:沈建新;校对:范大和)