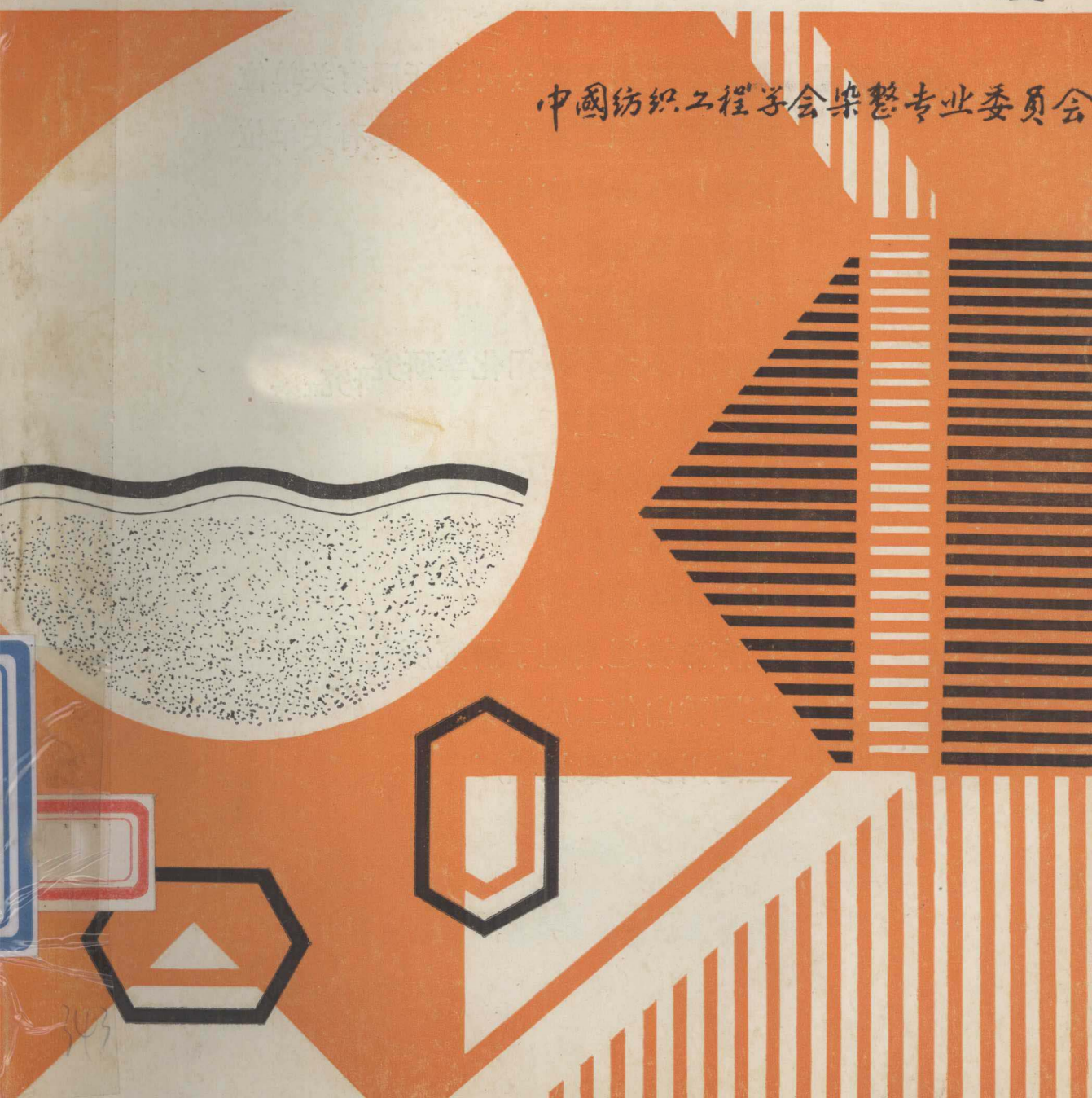


染整前处理学术资料选辑

1991 年度

中国纺织工程学会染整专业委员会



中国纺织工程学会

染整前处理学术论文、资料选辑

一九九一年十月

中国纺织工程学会染整专业委员会

前 言

近年来我国棉及其混纺织物、以及毛、丝、麻、人纤维织物的染整前处理工艺、设备、助剂等方面发展很快，为了推动印染行业染整技术的进一步迅速提高，就有必要适时地收集信息，加强交流，促进地区、企业之间的相互协作，努力推进印染行业的技术进步和技术改造。为此，中国纺织工程学会染整专业委员会于1988年和1991年分别在陕西西安市和湖北襄樊市连续二次召开了染整前处理学术讨论会，得到了各地学会的支持，发挥了广大工程技术人员的积极性，共收集到有关论文和资料154篇。这些文章无论在广度和深度上都具有相当高的水平，其中多篇论文，从理论到实践，代表了当代的国际水平，对我国染整前处理的技术发展和技术改造，具有重要的指导性意义。如果广大企业领导和有关技术人员能够精读这些文章，吸取其中经验，结合实际，加以运用，相信对于各地企业的技术进步，克服当前困难，提高经济效益，搞好技术改造，都是十分有益的。

88年会议共征集论文34篇，资料35篇；91年会议共征集论文54篇，资料31篇，合计154篇。通过讨论，从中选出55篇，汇编成《1991年度中国纺织工程学会染整前处理学术论文、资料选辑》。此次所征集的文章中好的、较好的不少，但限于篇幅，只能选刊其中一部份，其余则在附录中列出了篇名、单位和作者，以便联系与交流。

我们编辑工作难免有不足之处，谨请不吝指正。

中国纺织工程学会染整专业委员会《选辑》编辑部

1992年3月

目 录

一、前处理工艺

1. 短流程前处理工艺有关理论和工艺.....徐谷仓等 (1)
2. 在强碱中 H_2O_2 分解反应动力学的研究.....周 铤等 (9)
3. 纯棉、涤棉混纺织物高效短流程前处理新工艺的探索和应用.....张 聪等 (14)
4. 纯棉厚织物采用高效平幅连续前处理新工艺的可能性探讨.....李岩昆等 (20)
5. 从设备、工艺、助剂三方面配套解决纯棉紧密织物前处理(工艺研制与生产)
.....徐光跃等 (34)
6. 涤棉夫绸织物前处理短流程工艺在113平漂机上的应用.....吴春明等 (42)
7. 纯棉粗厚帆布平幅连续炼漂设备选型及工艺优选的实践.....熊淑兰 (46)
8. 冷堆工艺在印染前处理中的应用.....麻丽坤等 (54)
9. 应用回归分析法探讨碱—氧二步法炼漂工艺.....郭申鹤等 (61)
10. 棉布次氯酸钠缓冲体系漂白新工艺.....金咸稷等 (69)
11. 非硅稳定剂AR-750在针织物上的应用.....程龙瑶 (72)
12. 针织物亚氯酸钠漂白工艺与设备.....徐顺成 (77)
13. 棉毛巾布冷堆前处理工艺的优化.....杨静新等 (86)
14. 冷轧堆前处理工艺技术的探讨.....史天龙等 (92)
15. 改进65/35涤棉混纺织物丝光工艺的研究.....陶乃杰等 (96)
16. 轧堆丝光用于涤棉织物.....张 聪 (99)
17. 棉及涤棉混纺织物的退浆——各种退浆方法的述评(提要).....郭申鹤 (107)

二、前处理设备

18. 印染前处理设备的趋向兼论提高国产印染设备的途径.....余国忠 (107)
19. 对京都烧毛机的一些改进.....冯开隽 (115)
20. 圆筒针织烧毛机.....徐炜彤 (118)
21. 国产“R”蒸煮联合机的应用和实践.....徐谷仓 (123)
22. 对引进美国四单元绳状煮漂联合机的设备情况简介及分析.....李 憑 (128)
23. 英国法默尔诺顿公司Q/T4240/50型过氧化氢冷轧堆漂白联合机的测试
和应用.....艾全文 (138)
24. LMA142—140型高速布铗丝光机工艺技术探讨.....袁光熙等 (144)
25. 高速透芯丝光设备与工艺的探讨.....陈鸣宝等 (151)
26. 浅谈“上海-MONTEX”热定形机的机电一体化工作.....邱静云 (156)
27. 炼漂联合机计算机控制系统的设计.....孙燕朴 (161)

28. 旋风予混喷射式火口应用实践(提要)	徐卫国(166)
-----------------------------	----------

三、前处理助剂

29. 印染前处理助剂和工艺的新发展	张 良等(166)
30. 高分子型氧漂稳定剂水解聚丙烯酰胺 HPAM 稳定机理的探讨	周 铨(173)
31. AR750耐强碱稳定剂的研究	杨文琳等(179)
32. 新型双氧水稳定剂的合成和应用	陆利冰等(183)
33. 精炼助剂的合理选用	姜 玲等(192)
34. 酰胺类漂白活化剂与过氧化氢的反应动力学研究	蒲宗耀等(196)
35. 弱碱性条件下涤/棉混纺织物退煮漂一浴法的研究	罗巨涛等(202)
36. 新型炭化助剂F-1的研制和应用	钱忠尧等(206)
37. 过氧乙酸在腈纶漂白中的应用	刘昌龄(211)
38. 棉织物低温漂白新工艺(提要)	罗巨涛(214)
39. 高效精炼剂Miltopan SE的应用研究(提要)	唐 薇等(214)
40. 过氧化氢存在下过酸及潜在过酸测定法的间苯二胺分光光度法(提要)	江亦李等(215)

四、麻类织物和其他非棉织物的前处理和特种处理方法

41. 麻、麻棉交织、麻棉混纺织物前处理工艺探讨	杨本涛等(215)
42. 试论苧麻混纺织物在染整加工中关键问题的解决	徐谷仓(219)
43. 苧麻织物中温炼漂工艺探讨	达渔卫等(224)
44. 稀土在苧麻及其混纺织物前处理工艺中的应用研究	郑光洪等(228)
45. 苧麻漂白后损伤情况的研究(提要)	王慧娟等(236)
46. 碱处理后苧麻的微结晶及物理性能的研究(提要)	王慧娟等(236)
47. 麻棉混纺织物丝光工艺探讨(提要)	曾庆福等(237)
48. 亚麻棉混纺织物前处理工艺探讨(提要)	董炳生等(237)
49. 涤/富混纺织物前处理工艺探讨	周海森等(238)
50. 真丝绸星形架精炼技术探讨	曹月珍等(243)
51. 丝棉绸的平幅炼漂	陈友联等(248)
52. 动物纤维的前处理(改性处理)及其产品在毛纺工业上的开发应用	钱曙华(255)
53. 如何看待液氨处理和碱丝光	王吉华等(258)
54. 液氨处理中去氨方式对棉纤维结构及染料吸收性能的影响研究	范嘉琪等(263)
55. 等离子体表面处理在织物前处理工艺上的应用	王慧娟等(270)

附录: 1991年和1988年中国纺织工程学会染整前处理学术讨论会文章中未

列入本《选辑》的目录	(275)
------------------	-------

短流程前处理工艺有关理论和工艺

江苏昆山印染厂

徐谷仓

江苏南通纺织工学院

金咸穰

提 要

本文广泛系统地对目前国内外所采用的短流程前处理工艺进行了论述、分析和比较。对所用的设备和助剂进行了分析、评价。对生产成本和经济效益作了对比,并结合生产实践提出了结论性意见。

一、前 言

短流程前处理工艺是对传统前处理退浆、煮炼、漂白三步工艺合理缩减成二步或一步工艺的总称。早在50年代国外期刊上已有所报导,当时称为单程法连续漂白,最早工艺是将坯布烧毛后轧4%以下碱液堆放一定时间后水洗,再轧碱氧液进入J形箱汽蒸,这种短流程工艺的优点当时已经发现,但在整个60年代并未得到发展,直到70年代后期才重新被重视。有关这方面的研究和试验在期刊上陆续出现,其原因估计是50年代原油价格便宜,能源并不紧张,同时助剂和设备也较落后,不适应这种短流程工艺的要求。70年代中期爆发中东石油危机,促使西方工业界重视节能,而随着石油和电子技术的发展,高效助剂和精密自动测控仪器的不断涌现,正是在这种背景下,促使短流程工艺的迅速发展。

国内短流程工艺的研究始于84年,当时以涤/棉细纺为坯布,烧毛后直接浸轧碱氧浴,进入履带箱、80℃汽蒸60分钟,然后水洗,烘干。从报导材料中可以看出,该时期对提高双氧水在强碱浴中稳定性的研究做了

大量工作,但对助剂和设备的研究不多,客观上当时也没有更多可供选择的高效助剂,并且还都是在原有设备上加工,受到设备上的限制。早期短流程前处理工艺半制品质量不够稳定,长期投产的不多,有少数几家工厂使用一步法冷堆工艺,所用助剂也都来自国外。

87年前后,纺织部和上海市科委分别下达了二个有关短流程前处理工艺、设备和助剂研究的课题,88年纺织工程学会在西安召开的前处理学术会议上对短流程前处理工艺作了专门介绍,大会交流了几篇有关论文,引起了各地工厂代表的兴趣,当时对这种工艺还知之不多。接着江苏省纺织工程学会印染专业委员会在89、90年二次学术年会,以及以后的多次学术讨论会上,着重介绍并讨论了短流程前处理工艺,受到江苏省印染界的重视。

纺织工业部于90年9月和11月先后在郑州和上海二地举办新产品、新技术、新工艺高级研究班,专题之一就是短流程前处理工艺和有关理论问题。自此以后国内对短流程前处理工艺的认识逐步深入,工厂不仅重视工艺处方和条件优化,也注意高效稳定剂的选

用,及适应工艺特点单元设备的合理组合,特别注意强化水洗提高洗涤效率。目前江苏省已有昆山印染厂、吴江铜罗印染厂、海门毛巾厂等十多个工厂采用一步法工艺正常投产,试产的工厂更多,质量逐步稳定,工艺逐步成熟,该项工艺成为当前染整生产中的一项重要新发展,它的价值正引起人们的日益重视。

二、双氧水漂白的有关理论

(一) 在短流程前处理工艺中漂白剂的选择, 尽管资料上报导次氯酸钠, 亚氯酸钠都可使用, 但效果都不如双氧水。从理论上讲双氧水对纤维素氧化产物, 主要使葡萄糖基上羟基氧化成酮, 即所谓酮纤维素, 而次氯酸钠则主要使葡萄糖基氧化成醛, 醛基的存在有可使纤维素的降解连续进行, 造成纤维较大损伤。研究表明, 从使纤维素分子断链所需的耗氧量比较, 双氧水大于次氯酸钠和亚溴酸钠, 这也是双氧水对纤维素氧化损伤程度较轻的一个原因; 此外醛基的存在是导致漂白织物泛黄的原因, 这点说明了氯漂织物易泛黄, 而氧漂织物白度稳定, 不易泛黄。由于双氧水去杂能力强, 在几种漂白剂中只有双氧水可以实行煮漂一浴工艺, 而且可从高温汽蒸到低温堆置运用于各种方法和不同设备。双氧水分解产物无污染、无毒、不腐蚀设备, 这些都使双氧水成为短流程工艺中漂白剂的最佳选择。

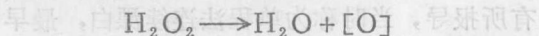
(二) 尽管有关双氧水性质及其漂白的理论研究已过半个多世纪, 但有些问题并未完全弄清, 目前的漂白工艺仍然是以实际经验为主, 但明确双氧水性质的基本点, 及其漂白、特别是短流程前处理工艺的基本规律, 对于指导加工正确进行有其重要意义。

曾有资料认为: 双氧水是一只温和的氧化剂。这种说法不够确切。从氧化电位来看, 双氧水的标准电位 $E^0 = 1.776$ 伏表明是一个强氧化剂, 由于 $[\text{OH}^-]$ 参与半电池反应, 从Nernst式中可以算出, 它的实际电

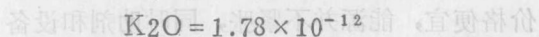
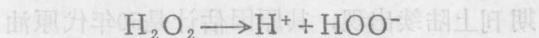
位随pH值的增高而下降, 在碱性介质中氧化电位约在1伏以下, 但即使这样, 在常规的双氧水漂白工艺和短流程工艺中, 从热力学的角度, 其实际电位强度仍足以氧化纤维素造成织物损伤。

另一方面从动力学角度, 双氧水在酸性介质中很稳定, 分解速率极低, 在碱性介质中开始分解, 但速率也不高, 因此双氧水漂白的速率也不高, 除了必须用碱活化, 还得用高温汽蒸以加快漂白速率, 如在常温下漂白采用冷堆工艺要10小时以上, 才能完成漂白作用, 从这个意义上说可以认为双氧水的漂白作用是缓和的。但是如漂液中或织物上存在催化性物质, 如重金属离子、酶、甚至尘土, 又都能极大地加速双氧水的分解, 发生剧烈氧化, 造成织物强力下降, 或局部破洞。在这种情况下, 双氧水作用就不再温和了。

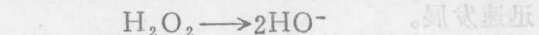
(三) 关于双氧水漂白过程中起作用的物质是什么, 历来有多种说法, 最早认为是双氧水分解产生初生态氧:



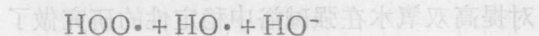
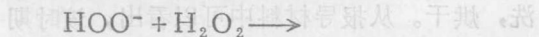
现在确认氧, 特别在强碱、高温下能氧化纤维素造成织物损伤, 但对漂白有多大作用, 并无确凿证明。另一种是认为 $[\text{HOO}^-]$ 的作用, 这是由双氧水离解而产生 $[\text{HOO}^-]$:

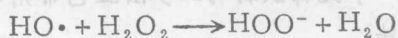


从上式可以看出 $[\text{HOO}^-]$ 的量随溶液pH值增加而增加, 而漂白是在碱性条件下进行, 支持了这种看法。五十年代有人根据双氧水和其它过氧化物能生成游离基的可能性提出了游离基理论, H_2O_2 的均裂式如下:



均裂需要相当大的活化能(50kcal/mol), 一般条件下很难进行, 但碱及催化性物质都能导致游离基的产生:





Me是供电子物质，作为催化剂使反应活化能降低，经链式反应加速双氧水分解，在分解过程中产生具有氧化性的HO·及HOO·游离基，由于游离基极大的活泼性加速了氧化反应，易使纤维损伤。目前游离基理论更多地为人们所接受。各种学说的不一致，说明了双氧水漂白理论尚不成熟。从实际出发，人们都知道在织物用双氧水漂白的过程中，纤维素或多或少会受到损伤，在漂白液中添加有效的稳定剂，以抑制由于催化分解产生过量的游离基，保持纤维最低的损伤，达到生产和应用上可接受的水平，应该说是双氧水漂白中的一个重要问题。

(四) 在无织物情况下，双氧水分解最终产物为O₂和H₂O，加入织物后，双氧水可分解成三个组分：即O₂、消耗于化学反应部分和残留部分（剩余H₂O₂和H₂O），研究双氧水在不同条件下分解过程中三个组成比例的变化，对稳定剂的选用及其用量的选择，将具有参考价值。

一般的规律是：(1) 在一般漂白过程中，双氧水有效的耗用于反应部分（即织物漂白和去杂）是很少的，而大部分成为氧气而无效消耗。(2) 当织物在低碱浓液中漂白，双氧水的分解率较低，而其中参与反应部分也很少，这时可解释为双氧水的反应主要耗用于织物漂白。(3) 当碱浓提高时（如NaOH，10~36克/升），也即相当于短流程碱氧一浴工艺，双氧水总的分解率提高并不很多，但其分解参与反应部分的比例却趋向增大，这可认为是耗用于织物上浆料、糖类、木质素以及纤维素的氧化反应。(4) 当碱浓继续增高（如NaOH，50~60克/升）时，分解率略有下降，而其中的耗用于反应部分却略有增高，这种现象某些学者解释为，在漂液中均匀分散的重金属化合物，在高浓碱

液中重新溶解而使双氧水分解率下降。(5) 不同稳定剂在碱性介质漂白过程中不仅分解率不同，而且分解成O₂和参与反应二部分的比例也不相同。(6) 稳定剂的用量不仅影响双氧水的分解率，也同时影响上述二部分的比例。如以水玻璃为例，冷堆20小时，双氧水分解率中参与反应部分的百分率，当用量为10毫升时为4%，而30毫升时为30%。而分解率却从98%降至86%。

遗憾的是这种测定双氧水分解率的容量方法，只适用于冷堆工艺，热浸或汽蒸漂白，由于蒸汽体积的影响，以及氧受热体积的变化，都无法得到可靠的数据。

目前人们尚无法改变双氧水的分解途径，如能抑制无效氧的分解而增加其参与反应部分的比例，则双氧水用量可以大大地降低，将是技术上的一项新的突破。

(五) 从理论上分析，短流程前处理工艺是把常规的退、煮、漂三步工艺各自的作用原理、和去除对象，合并在一歩或二歩中完成。如碱的作用，除煮练外，在退煮一浴中尚有退浆；在碱氧一浴中为双氧水提供碱剂；在一歩法中兼具三方面的作用。双氧水也不仅是漂白剂，在退煮一浴中可作为氧化退浆剂；在一歩法中兼具对浆料、木质素及其它杂质的氧化作用。除上述各种化学反应外，添加助剂所发生的乳化、分散、萃取等物理及物理化学反应，类型之多，不下数十以至上百种，因此短流程工艺的特点表现为参与反应物质的多样性、及反应类型的复杂性。

前处理工艺理论是建立在动力学的基础上的，它包含了二方面的含义。(1) 去除杂质的程度，是以达到半制品质量（如白度，毛效，强力等）为目的，半制品质量指标，是根据坯布后加工要求和成品质量要求而制定的。一般来说，杂质并不要求去尽，从化学的角度就是说，各类反应并不要求完成、或可逆反应达到平衡。因此在一定的加工时间

内(这往往是由设备的类型所决定)控制反应速率,就可以控制各类反应进行的程度,也就是各种杂质分解或去除的程度。生产上的工艺参数如浓度、温度、甚至pH值都与反应速率有关,控制这些参数也就是控制反应速率。(2)织物上各类杂质以及纤维素本身的反应速率并不相同,一般无机物、低分子物的反应速率远小于高分子物,被反应物存在位置不同也影响反应速率。以棉纤维为例,蜡状物质、果胶物质、矿物质、含氮物质大部附着于纤维内外表面,纤维主体纤维素高分子物则被杂质所包复,浆料虽也属于高分子物,但包复于纱线表面,较易去除。因此根据这种特点,利用各类反应速率的不同,在规定的加工时间内,使杂质的去除程度达到半制品质量指标,而同时又使纤维素本身的损伤保持在较低的程度,即达到半制品的强力(或流度)指标,从理论上是可以实现的。半制品质量指标体现了对去杂和保持织物强力之间的平衡,生产中就是通过对各项工艺参数的控制,来控制反应速率,使在加工结束时,上述二类反应达到最佳的平衡点,平衡点的移动将造成加工失误,或者是杂质保存过多,退浆率、毛效、白度不足;或者是纤维本身受损,强力偏低或是流度过高。

三、短流程前处理工艺分析

目前国内前处理生产的实际情况,是纯棉织物大多仍沿用传统的三步工艺,而涤/棉混纺织物已大部改为二步工艺,少数工厂对涤/棉轻薄织物进行冷轧堆一步工艺。因此谈到前处理短流程工艺的发展,主要的问题是纯棉织物能不能采用二步法工艺,和涤/棉中厚织物能不能采用一步法工艺。这个问题的解决不仅是一个工艺问题,它和加工所用设备条件、可供选用助剂的性能、被加工坯布的规格和纤维质量,都密切相关,现综合分析如下:

(一) 纯棉织物的二步法工艺常用的有三种方法

(1) 纯棉织物先经退浆再经碱氧一浴进行煮漂。这是国外不少学者所推荐的方法,由于碱氧一浴中双氧水不够稳定,因此这种工艺的关键是退浆以及随后的洗涤要彻底,要最大限度地除去浆料和部分杂质,特别是有害的金属离子,从而减轻碱氧浴的负担并使双氧水稳定地分解。做到这一点,常能得到良好的效果。

按所用设备不同可分液下履带箱、和履带式汽蒸箱二种类型,上海三印和天津国印引进西德Küster公司的液下履带箱 Steepmaster。织物先经退浆(酶退浆或氧化剂退浆),水洗后,浸轧碱氧浴,即进入液下履带箱,推荐的处方是:

H_2O_2	35毫升/升
NaOH(36°Be')	26毫升/升
稳定剂Lastabil U	11毫升/升
润湿剂	5毫升/升

Lastabil U是由多元磷酸盐为基础的8种有机和无机物复配物,适用于强碱大浴比的双氧水稳定剂,履带箱存液量可达4000—6000升,织物在液下浸渍20分钟,温度为60℃,再经2分钟短蒸使织物留存的双氧水进一步分解,以提高白度。这种方法的特点是:(1)采用较低温度,保持双氧水在浸漂中的稳定性;(2)采用大浴比以提高在较低温度时的煮炼效果。加上有效的稳定剂使双氧水在浸渍时分解很慢,以致出履带箱时还有相当浓度足以在短蒸中进一步分解起漂白作用。它的优点是在加工过程中织物松弛,布面无折痕、擦伤等疵病,手感较好,白度、毛效较高,加以温度低、时间短、对纤维本身几无损伤,但存在问题是:1. 国内尚不能生产这种自动化程度很高的设备;2. 正在研制和试验中的代用稳定剂,也尚未投产使用;3. 双氧水和碱耗很大,经济上并不有利,因此推广使用尚有困难。

纯棉织物在履带式汽蒸箱(L-Box)做碱氧一浴工艺,在国内外资料上虽有所报导,但在国内稳定投产的并不多见,其原因这是由于履带箱织物带液量受到限制(吸液率70—80%),而液下履带箱浴比为1:4,此外棉纤维含杂多,用碱量要高达30克/升以上,厚重织物或低级棉甚至超过此浓度。双氧水在高碱,高温双重条件下很难保持稳定分解,虽然目前介绍不少耐碱稳定剂,但在汽蒸条件下仍有局限性。为了获得有效白度、补充双氧水的耗损,双氧水用量也得增多,在这种情况下,往往去杂效果达到,但白度不足;或是白度达到,而强力偏低,此外成本也随之增大,因此这种工艺对纯棉织物有局限性,特别是厚重织物尚不成熟。

我们试验过几种耐碱稳定剂,它们在强碱浴中当汽蒸温度保持在100℃以下,处理50分钟后,都能在不同程度上抑制双氧水的分解。如在96—98℃时分解率在85~95%之间,但当温度上升到102℃(这是常压汽蒸箱中蒸汽最高可达到的温度)时,处理50分钟,则各种稳定剂的分解率几乎趋于一根曲线,接近100%的分解,因此耐碱稳定剂的耐碱性也是有条件的。我们同时发现虽然在强碱高温条件下,双氧水的分解曲线,20分钟以后趋于直线,50分钟后基本分解完,在10—20分之间,双氧水还是可以起漂白作用的。因此用长蒸箱进行碱氧一浴对织物漂白并不有利,而且延长反有使白度降低之虞,它的作用主要是煮炼。从这个试验结果来看,采用短蒸似乎更为有利,尤其适用于含杂少的纯棉轻薄织物和涤/棉混纺织物。国外资料所见,碱氧一浴大都采用短蒸工艺,在组合蒸箱中,100—102℃汽蒸10—20分钟。国内在引进的短蒸设备上试验也取得较好效果。

(2)采用R汽蒸箱退煮合一,再经履带式汽蒸箱(L-Box)双氧水漂白的二步工艺。R汽蒸箱的特点是采用了半蒸半浸的结

构,可起预热、汽蒸和浸渍三重作用。箱体下部可存工作液3000升,由于织物在液下处理,浴比可达1:3~4,无论汽蒸和浸渍温度均可达98~100℃,因此用于退煮和煮炼合一能有良好的效果。上海鼎新印染厂曾做过纯棉细布(20×20)二步法工艺,浸轧槽碱浓30—40克/升,另加少量助炼剂和磷酸三钠,箱内炼液保持浸轧槽碱浓,从汽蒸箱出来的织物手感软,布面浅黄,留存少量棉籽壳痕迹,再经第二组R—汽蒸箱用常规双氧水漂白,双氧水用量为5—6克/升,酌量添加少量助炼剂,保持pH值为10.5—11,箱体内不加溶液,汽蒸50分。由于碱浓很低,所以对双氧水稳定剂要求不高,一般稳定剂都可使用,漂白后布面洁白浆净,白度接近常规三步工艺,毛效略低于三步工艺,聚合度高于三步工艺。

昆山印染厂使用一组经改制的R汽蒸箱进行退煮一浴,一组L—履带箱进行氧漂的二步工艺,R箱的改制主要是增加上部的预热区,穿布长度从原16米增至55米,同时在R箱前装有1只701A汽蒸箱和4格平洗,R箱后接3只701A汽蒸箱,这样就大大提高了织物的预热和前后洗涤效果。用该设备做纯棉厚重织物,36/2×24/2全线卡,12×10纱卡,半制品质量都能达到要求,毛效在8厘米以上,白度在78%以上,所用工艺为NaOH,50克/升,添加少量助炼剂,和渗透剂,100—102℃汽蒸60分钟,氧漂工艺为H₂O₂ 5—6克/升,水玻璃15克/升,pH 10.5~11,100—102℃汽蒸45分钟。昆山印染厂的实践经验为纯棉厚重织物、紧密织物前处理加工提供了一条新的途径。

(3)采用2组履带式汽蒸箱做退煮合一和双氧水漂白的二步法工艺,目前主要用于涤/棉混纺织物的前处理已相当普遍,但用于纯棉织物的报导尚不多。由于履带箱的除杂能力不如R汽蒸箱,因此退煮后和漂白后的水洗都要加强。在未经改造的设备上做本

工艺,半制品质量不够稳定,主要是毛效偏低、白度不足。

石家庄旅游用布印染厂85年引进Bruckman平幅汽蒸练漂机,该机为双层履带汽蒸箱,预热区长,容布量大,自动化程度高,加工纯棉中厚织物(大提花织物),毛效可达经11.5厘米,纬9.5厘米,白度好,无棉籽壳。该厂退煮用碱60克/升,另加少量助剂,氧漂同常规,100—102℃汽蒸60分和45分。

纯棉织物在平幅轧卷汽蒸设备进行退煮合一工艺,设备简单,适应性广,不会产生擦伤横档印,适用于高密、厚重、易起皱的硬性织物。虽然是间歇性生产,但却可以延长汽蒸时间,如轧碱40克/升,在100—102℃下,可汽蒸4—5小时,水洗后再用履带式汽蒸箱常规氧漂,质量可以达到要求。

在履带式汽蒸箱采用退煮一浴工艺,除了根据坯布规格和质量调节碱量外,应加强使用助炼剂,国外在这方面有配套助剂供应,除高效洗涤剂外,络合剂已由无机磷酸盐发展为有机磷酸盐,后者不仅有络合作用,还有一定的去污和分散能力。含浆织物可添加退浆剂,单纯使用过硫酸盐作为退浆剂,在汽蒸过程中对棉纤维有损伤的危险,近年来都使用过氧化物的复合制剂,如过硫酸盐中加入特殊阴离子和非离子表面活性剂,尚能对纤维起保护作用。由于这些氧化退浆剂对强碱的良好稳定性,所以适用于退浆一煮炼一浴工艺。国内印染厂在退煮一浴中有使用双氧水同时添加稳定剂(如水玻璃及少量硝酸镁),以提高退浆效果的方法,对白度也能有所改进。在第二步氧漂中可根据实际情况,适当提高双氧水用量,并添加助剂,pH值可控制在10.5~11,也可加少量碱剂(NaOH 10克/升以下),在这种碱度下,国内生产的稳定剂一般都可选用。这就是所谓的碱氧,氧工艺。

退煮一浴的优点是漂白基本可按常规工

艺加工。对稳定剂要求不高,便于掌握,但在退煮工序中负担较大,浆料在强碱浴中不易除净,需强化水洗,如在烧毛后轧水或轧淡碱堆放、或打卷保温堆置几个小时,再经水洗后进入退煮一浴工艺,即所谓二步半工艺,退煮效果会有明显提高。

至于纯棉织物能否采用一步法汽蒸工艺,虽然国外资料上有所报导,但由于不了解所用坯布的质量(是否高级棉)、浆料的品种(是否改性淀粉),助剂的性质(是否高效多功能)、以及设备条件(碱、氧液是否自动测控),因此要谨慎从事。因为棉织物经前处理后失常率达5%以上,如此大量杂质去除一次完成,实非易事,碱、氧用量又高,不具备良好条件,质量就不易保证,而且在目前化工原料价格相当高的情况下,虽缩短了流程,综合经济效益分析,也未必有利。

〈二〉涤棉混纺织物一步法工艺常见的有二种方法

(1) 汽蒸法:涤棉混纺织物由于含杂少,纱线强力较高,可以采用退煮漂一步法工艺加工,特别轻薄织物,如45×45细纺,国内生产的工厂已有多家,质量都较稳定,白度达到80%左右,毛效则在10厘米左右,处方和工艺条件基本接近,NaOH用量约为10克/升,H₂O₂ 8~10克/升,由于碱量不高,一般耐碱稳定剂都可使用,另加渗透剂和助炼剂,温度掌握在95—100℃间,处理60分钟,也有工厂曾采用80℃的工艺条件,但这个温度在实际中很难保持恒定,易导致质量上的波动。

在R汽蒸箱做一步法工艺有较大难度,箱体中漂液很不稳定,原因是多方面的,可能主要由于直接汽管喷出的高温蒸汽,使双氧水分解。冷凝水不断增加,也使双氧水及其它助剂(稳定剂)被稀解,因此虽然毛效较高,但白度不高。盐城印染厂曾做过这样的试验,即利用R汽蒸箱上部汽蒸、下部浸渍的特点,采

用高温汽蒸，低温浸渍，即织物在箱体上方用较高温度（85℃）汽蒸20分，接着进入液下浸渍，关闭箱体下部的直接蒸汽管，利用织物本身热量，保持溶液较低的温度（50℃），同时利用织物本身的带碱量，保持溶液较低的碱度（1—2克/升），酌量添加双氧水，由于低温、低碱，液量也稳定不变，因此双氧水可保持浓度在2.5~3克/升，织物在液下浸渍30分钟左右，相当于一般浸漂（温漂），所得织物有较高白度（80%以上）和毛效（10厘米以上）。

对于涤/棉织物中较难做的厚织物如纱卡（21×21 108×58），半线卡（45/2×21 135×70）和线卡（45/2×45/2 100×53），昆山印染厂在履带式汽蒸箱做碱氧一浴工艺，取得成功，已批量投入生产，其工艺流程为：

烧毛→轧退浆液→卷装堆放3—4小时→水洗（3只701A蒸箱）→轧碱氧液→履带式汽蒸箱汽蒸60分钟（100℃）→水洗（热水4格、冷水1格）。

退浆液处方：亚溴酸钠 1.5克/升
NaOH 5克/升
PD820 3克/升

碱氧液处方：NaOH 18—20克/升
H₂O₂ 12—13克/升

稳定剂FT 10毫米/升
JFC 6毫米/升

PD820 6克/升

昆山印染厂在设备上采用了轧碱氧液前经三只去碱蒸箱，洗涤很充分，这是减轻碱氧浴负担，保证质量的一个主要因素；其次对有浆布采用轧氧化剂堆置的方法，亚溴酸钠可在室温下退浆，并不需添加设备，该工艺可称为一步半工艺，对轻薄织物则采用烧毛后轧水或轧淡碱打卷堆置。

（2）冷堆法

冷堆法就是在室温条件下的碱氧一浴法工艺，由于在低温下作用，反应速率很慢，

要达到加工所要求的去杂程度，需要长时间地堆放，由于作用温和，液体的扩散和渗透又很充分，常能使一般加工过程中难以去除的杂质，如棉籽壳，能够除去，对棉纤维的损伤又比较轻微，同时设备简单，对涤/棉混纺织物中的轻薄类品种，如45×45细纺，常能取得良好效果，目前国内不少工厂都已批量投入生产，对涤/棉中厚织物以及纯棉中厚织物的试验和生产也有所报导。

冷堆工艺碱氧的用量与汽蒸工艺，比涤棉混纺薄织物要高出50—100%，常用量NaOH 20克/升，H₂O₂为15克/升，纯棉织物用量更多，NaOH为40—50克/升，H₂O₂为18—20克/升，为加强退浆效果可添加过硫酸盐或氧化型退浆剂，前者用量一般不超过5克/升，此外在冷堆工艺中采用高效稳定剂、和其它助剂，对提高毛效和白度是十分必要的。

（三）在一步法工艺中无论是汽蒸还是冷堆，需注意的有以下几点。

（1）工作液对织物的充分渗透：对于干布轧液除了必须使用渗透剂外，浸轧设备也不容忽视，不少工厂常在烧毛后干布在一格平洗格内浸轧碱氧液，这种方法效果并不理想，原因是车速快，浸渍时间短（10秒左右），液体仅沾附于织物及纱线表面，未被吸附并扩散到纤维表面以及内部，纤维内空气未被排出，气-液交换不充分，其次轧槽容量大（400—500升），织物上灰尘、浆料杂物脱落使液体混浊，影响双氧水的稳定性。上海四漂吴江分厂采用特制的小轧车，轧槽呈V形，存液50—80升，工作液不断更新，保持双氧水稳定。经二次浸轧工作液，渗透好，做冷堆法取得较好效果。蒸汽除气浸渍槽（Farmer Norton公司，Steam Purge Impregnator）适用于干布浸渍冷堆工艺，它是用蒸汽取代纤维内部微隙中的空气，实行强制液-汽交换，然后充满饱和蒸汽的织物接触冷工作液，由于蒸汽冷凝形

成负压,将工作液强制吸入纤维内部空隙中,据报道可以不用助剂,织物内部吸液率从一般35~40%提高到85~100%。

织物先经水浸透再浸轧工作液所谓湿-湿工艺,对渗透有利,但为使织物上化学品的浓度达到工艺要求,必须提高工作溶液化学品的浓度,这将造成双氧水的不稳定。通过提高浸渍过程中织物中水分、和工作液的交换率、和提高织物进出轧槽带液量的差,可使工作液浓度降低,甚至不提高即可达到工艺要求。

国外资料有介绍用强制渗透的方式,工作液通过液体分配器均匀施加在织物和辊筒的轧点(接触一点)上,随着辊筒转动使在轧点位置上的工作液压入织物内部,织物二面各进行一次强制渗透,布上水份与工作液的交换率为50%,织物上带液量可达150%,即所谓超饱和浸渍(Super-Saturation),适用于汽蒸法,织物进入蒸箱时,进口处导辊以5%超喂,对织物表面摩擦,能进一步促使沾附于织物表面的工作液向内部渗透。

(2) 工艺条件的优化:一步法工艺所用碱氧量较大,而且浓度变化范围较小,如碱量不足,将影响毛效;而过高则白度不足,甚至使DP下降。因此工艺条件的选择,特别是碱氧合理用量,显得更为重要。工厂中常通过大量小试,找出规律性,确定处方用量,这种方法工作量很大,而且误差较大。以后用正交设计使得试验次数减少;近年来国外介绍用中心旋转法(Central Rotatable Plan)优化工艺,它能从最少的试验中得到最大量的信息,根据回归方程的预测值,用微机绘制二维恒值图,直接寻找最优优化区域。国内在84年已有过这方面的报导,90年中心旋转法在毛巾和纯棉织物冷堆工艺中优化工艺方面取得了较好效果。

使用中心旋转法优化工艺需要一定条件,首先如用三个变量、五个水平值,需设计20个试验,四个变量则为31个试验,在三

个变量20个试验中,其中第15—20个试验是6个重复性试验,用以测定实验误差,如重现性不良,则整个数据无效,因此对于试验仪器(如轧车的轧余率和均匀性)和试验条件(如汽蒸或堆置条件),对所有试验都必须一致。其次小试和大试条件也必须尽可能相符,如按小试条件优化的工艺在生产上不能满足,则优化也将失去意义。

(3) 强化水洗:工艺上水洗温度尽可能提高(如90℃以上),并且在第一只水洗槽或水洗机内添加洗涤剂,根据经验采用纯碱和洗涤剂各少量(2—3克/升),可以加强洗涤效果。此外高效水洗设备的选用也很重要,国外高效水洗机类型很多,我国引进的有孟泽尔横导辊水洗机,有振动和刮刀作用,低液位逆流水洗,能耗低。阿托斯横导辊水洗机装有多个小浸槽,可用高温热水冲洗,强化了洗液对织物内部的穿透性,这种水洗机国内已有仿制,洗涤效率高。目前国内多数工厂平幅水洗仍沿用3—5个平洗槽(MH502),并先后配有小轧车(MH571)或中小轧车(MH576)。对于短流程前处理工艺无论二步法或一步法,单纯使用平洗机组,难以满足水洗要求。立足于国内现有设备条件,参照昆山印染厂的经验,不少工厂为冷堆一步法工艺配备的后水洗设备,选用1—2只长蒸箱(MH701A),后接3—4个平洗槽(MH508),最后一格为MH502平洗槽,这种组成为纯棉或涤/棉中厚织物的洗涤可以通得过。如再配备新型的均匀轧车,效率还可进一步提高。

四、结束语

(一) 短流程前处理工艺的特点是高效和低能耗,由于流程短,传统前处理的长设备可以缩减为短设备,占地面积小,设备投资少,劳动生产率高,并且易于上马,资金周转快。

(二) 成本方面虽然化工原料单项成本

有所增加,但水、电、汽消耗减少约30—50%。不完全统计,总成本下降,与三步法比较,涤棉混纺织物冷堆一步法工艺每百米成本下降3—5元。纯棉织物(绒布)百米下降2元。与二步工艺比较,涤棉混纺织物汽蒸一步法工艺百米下降0.3—0.4元。

(三)半制品质量方面,据不完全统计与传统三步法工艺比较,一步法工艺的毛效和白度稍低于前者,而强力稍高于前者,都在合格范围以内。

(四)采用短流程前处理工艺并不意味着取代传统工艺。不同的短流程前处理工艺都有其适宜的加工对象,要按印染后加工要求和最终用途、结合织物规格和纤维质量选用工艺。对某些要求高质量的织物或特厚、高密含杂多的织物,仍可沿用传统工艺。短

流程前处理工艺是前处理工艺的一项发展,也是传统前处理工艺的一项补充,使前处理工艺更趋多样化、合理化和经济化。

(五)短流程前处理工艺应用时间并不长,已显示出它的优越性,特别在当前能源紧张,印染厂经济效益受到影响之际,积极研究和应用这项新工艺,并加以不断完善和发展,更具有现实意义,也是当代印染科技进步的必然趋势。

参 考 文 献

- [1] 金咸穰,“国处短流程前处理工艺述评”。
- [2] 徐谷仓,“印染前处理工艺的现状和发展”。
- [3] 金咸穰,“织物前处理工艺的新进展”。
- [4] 徐谷仓,“江苏89年度印染学术讨论会纪要”。
- [5] 《印染译丛》,89年,第2期,第4期。
- [5] 《印染》,90年,第一期。

在强碱中 H_2O_2 分解反应动力学的研究

中国纺织大学 周 钊 江 涛 雷 群 杨文琳 葛元林

提 要

本文用经典动力学方法,对 H_2O_2 在强碱介质中的分解反应进行了研究,提出了新的反应机理,并测定了不同稳定剂、温度及重金属离子对漂液体系动力学参数的影响,以及反应过程的活化能。

一、前 言

关于 H_2O_2 在碱介质中的分解机理,前人已作过大量工作,早在1952年Wood和Richmond^[1]就提出了 H_2O_2 和其它过氧化物形成自由基的可能性,并且提出漂白反应是依赖这种自由基而不是氧本身,这是自由基学说的氧化分解反应观点。

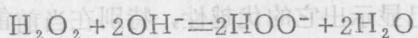
紧接着,1955年Ward^[2]又提出了电

离学说,他假定 H_2O_2 的漂白反应中 $HOO\cdot$ 起了重要作用。这种假定,主要根据在于 H_2O_2 的漂白速率随着pH的增大而增加。

之后,Cegarra^[3,4]等研究了pH=8.5~9.5条件下,影响 H_2O_2 分解反应动力学,N.Sukumar^[5,6]研究了pH=9、10、11三种情况缓冲体系的 H_2O_2 分解反应动力学。

以上所研究的均是 H_2O_2 单独起漂白作

用时的分解机理，而前处理短流程是在强碱（ $\text{pH} > 13$ ）条件下进行的，反应机理研究得很少。长期以来人们将 H_2O_2 在强碱介质中的分解机理以下列形式表达：



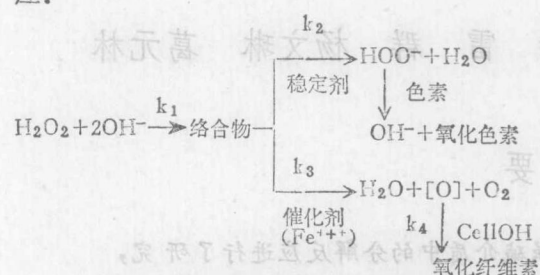
此种反应机理，说明了 H_2O_2 为漂白氧化剂，随着 OH^- 浓度增加，有利于 HOO^- 生成，从而使漂白效果有所提高，但对于 OH^- 在反应中是作为反应物参予的、还是作为活化物，迄今尚未有实验论证，因此反应机理还有待进一步讨论。

本文尝试用经典动力学方法，来阐明在强碱介质中 H_2O_2 的分解机理，从而进一步以动力学参数来讨论不同稳定剂。

二、理论部分

本文总结前人工作，认为下述简洁而明确的动力学处理，能说明实际机理，对指导实践也有一定意义。

在强碱介质中， H_2O_2 的分解呈竞争反应：



从动力学观点，为了得到理想漂白效果，必要条件是 $k_2 > k_1$ ，从而 k_4 也就减少到最低限度。

1. 决定竞争反应的因素

(1) H_2O_2 浓度；(2)碱的浓度；(3)稳定剂的结构和组成；(4)重金属的催化及其杂质、酶、蜡的数量及状态；(5)作用时间及温度。

其中，欲使 $k_2 > k_3$ ，关键是稳定剂的结构和组成。

H_2O_2 浓度的变化可分为三个部分：

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_T = [\text{H}_2\text{O}_2]_D + [\text{H}_2\text{O}_2]_B + [\text{H}_2\text{O}_2]_O$$

式中下标： $T = \text{H}_2\text{O}_2$ 的总消耗量； $D =$ 脆化纤维素所需的量； $B =$ 漂白色素所需的量； $O =$ 生成 O_2 所需的量。

2. H_2O_2 的分解反应动力学

(1) H_2O_2 的分解

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_f = [\text{H}_2\text{O}_2]_i \times e^{-k_1 t}$$

式中： $k =$ 常数； $t =$ 时间； $f =$ 最终浓度；

$i =$ 初期浓度。

(2) 天然色素的去除

$$C = 1/C_f - 1/C_o$$

$$= k_2 / a k_1 \{ [\text{H}_2\text{O}_2]_i - [\text{H}_2\text{O}_2]_f \}$$

式中： $C =$ 棉纤维所含天然色素浓度； $C_o =$ 漂白前天然色素浓度； $C_f =$ 漂白后天然色素浓度； a, k_1, k_2 为常数。

(3) 纤维素纤维的脆化

$$D = k_4 \{ [\text{H}_2\text{O}_2]_i - [\text{H}_2\text{O}_2]_f \}$$

从以上可知，棉纤维的脆化量与消耗 H_2O_2 的浓度成正比。

(4) 分子态氧的生成量

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_O = [\text{H}_2\text{O}_2]_T - [\text{H}_2\text{O}_2]_D - [\text{H}_2\text{O}_2]_B$$

三、实验部分

1. 坯布：纯棉细布 $21 \times 21 \quad 60 \times 59$ 纯棉坯布

2. 试验方法

本实验采用四种不同的稳定剂进行对比实验，分别是水玻璃、Prestogen EB、以及中国纺大应用化学研究室研制的新型耐高温、耐强碱稳定剂PHA—I和PHA—II（相当于AR750—1及AR750—2）。

3. 实验方法

(1) 试验设计：在染杯中先加入稳定剂搅匀，待加入其它助剂后，再加 NaOH 和 H_2O_2 ，混合均匀，然后用移液管取样，用 KMnO_4 滴定 H_2O_2 的浓度，作为起始浓度 C_A 。再将染杯移至已加热到所需温度的水浴锅中。煮漂1小时，每隔15分钟或20分钟再测一次 H_2O_2 浓度 C_A 。

(2) 工艺条件:

稳定剂: 10克/升(水玻璃中加 Mg^{++} 0.8克/升), $NaOH$ 8~12克/升

H_2O_2 : 20毫升/升

浴比: 1:20。

(3) H_2O_2 含量的测定: 用 $KMnO_4$ 滴定法, 滴定时加6N H_2SO_4 10毫升。

四、结果与讨论

1. 在强碱介质中 H_2O_2 分解机理讨论

分别在漂液中加入四种不同的稳定剂, 于95℃水浴中煮漂一小时, 漂液均由蒸馏水配成, 每隔15分钟取样分别滴定 H_2O_2 的 OH^- 的浓度, 其结果如表1。

表1

不同时间的 H_2O_2 和 OH^- 的浓度变化

稳定剂名称		水玻璃		PHA-I		PHA-II		EB	
滴定内容		$[H_2O_2]$	$[OH^-]$	$[H_2O_2]$	$[OH^-]$	$[H_2O_2]$	$[OH^-]$	$[H_2O_2]$	$[OH^-]$
时 间 (分)	0	6.440	14.11	6.672	13.52	6.881	12.94	6.602	13.63
	15	5.533	13.27	6.254	13.29	6.323	12.71	6.044	13.35
	30	3.929	13.27	6.007	13.28	5.710	12.69	5.589	13.27
	45	2.929	13.21	5.206	13.27	5.105	12.69	5.161	13.27
	60	2.325	13.21	5.044	13.21	4.473	12.67	4.654	13.01

以水玻璃为例, 画出了 OH^- 和 H_2O_2 的滴定曲线(见图1)。

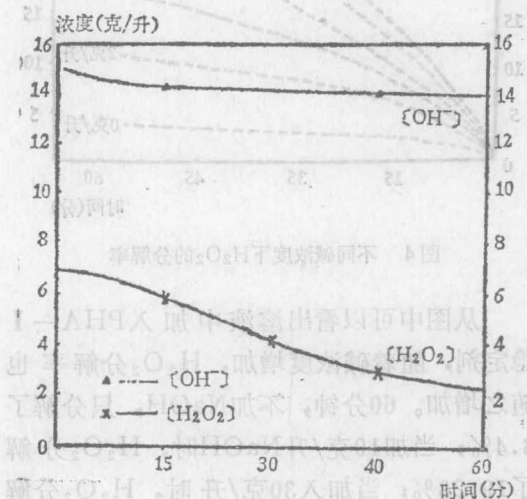


图1 水玻璃的 $[H_2O_2]$ 和 $[OH^-]$ 滴定

结果很明显, H_2O_2 的浓度随时间下降较为迅速, 而 OH^- 的滴定结果几乎为一直线, 浓度随时间几乎无变化。由此得出结论, OH^- 的浓度在 H_2O_2 的分解过程中基本不变, 可见它在反应过程中并不是作为反应物参予的。

再以 $\ln \times C_A/C_A^0$ 对 t 作图(见图2a、b)。

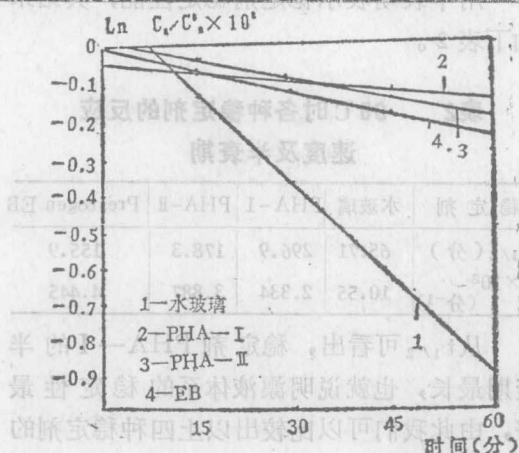


图2a 95℃有织物存在的 $\ln C_A/C_A^0-t$ 图

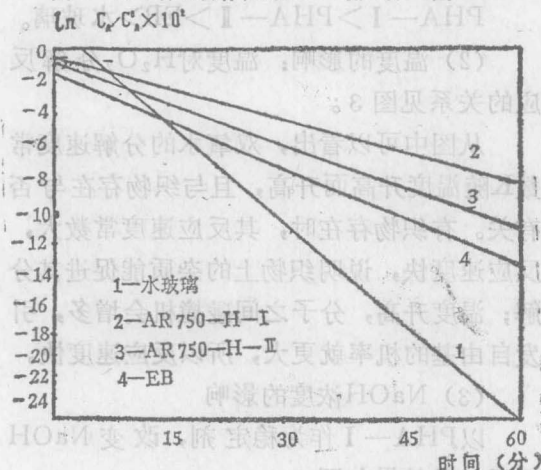


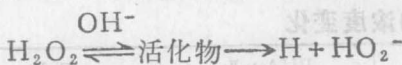
图2b 95℃无织物存在的 $\ln C_A/C_A^0-t$ 图

从图2a、b可以看出, 几种稳定剂的 $\ln C_A/C_A^0$ 对时间 t 作图均为一条直线, 而一级反应速度方程的积分式为:

$$\ln C_B = -Kt + \ln C_A^0$$

变换得: $\ln C_A/C_A^0 = -Kt$

由此得出结论, 过氧化氢在强碱介质中的反应为一级反应, 其反应机理如下:



2. 影响漂液稳定性的因素

(1) 稳定剂的影响: 在活化机理基础上, 我们可以找出图2中各直线的斜率, 也就得到不同稳定体系的反应速度常数, 并换算成半衰期。

$$t_{1/2} = \ln 2 / K = 0.693 / K$$

用半衰期表示稳定剂稳定性能, 其结果如下表2。

表2 95℃时各种稳定剂的反应速度及半衰期

稳定剂	水玻璃	PHA-I	PHA-II	Prestogen EB
$t_{1/2}$ (分)	65.71	296.9	178.3	155.9
$K \times 10^3$ (分 ⁻¹)	10.55	2.334	3.887	4.445

从 $t_{1/2}$ 可看出, 稳定剂PHA-I的半衰期最长, 也就说明漂液体系的稳定性最好, 由此我们可以比较出以上四种稳定剂的稳定顺序为:

PHA-I > PHA-II > EB > 水玻璃。

(2) 温度的影响: 温度对 H_2O_2 分解反应的关系见图3。

从图中可以看出, 双氧水的分解速度常数 K 随温度升高而升高, 且与织物存在与否有关。有织物存在时, 其反应速度常数大, 反应速度快, 说明织物上的杂质能促进其分解; 温度升高, 分子之间碰撞机会增多, 引发自由基的机率就更大, 所以反应速度快。

(3) NaOH浓度的影响

以PHA-I作为稳定剂, 改变NaOH用量, 其结果如图4。

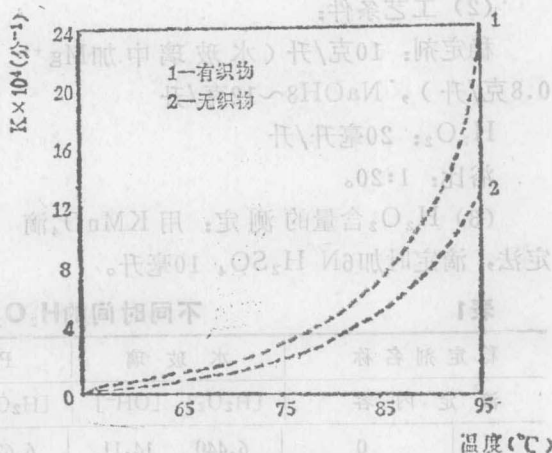


图3 K值随温度的变化曲线

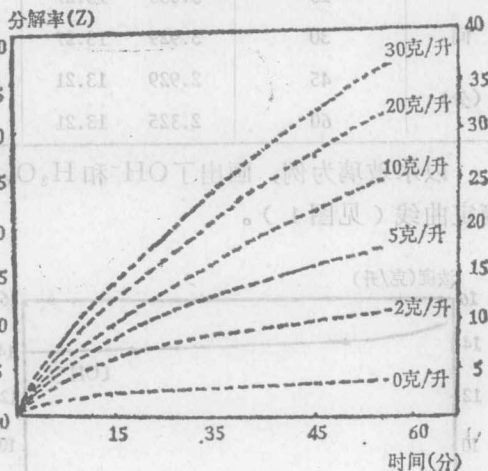


图4 不同碱浓度下 H_2O_2 的分解率

从图中可以看出溶液中加入PHA-I稳定剂, 随着碱浓度增加, H_2O_2 分解率也随之增加。60分钟, 不加NaOH, 只分解了3.4%; 当加10克/升NaOH时, H_2O_2 分解了19.23%; 当加入30克/升时, H_2O_2 分解了33.56%。

(4) 重金属的影响:

在自来水中含有少量的 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 时, 对 H_2O_2 的分解有催化作用。在 H_2O_2 漂液中分别加入1ppm的 Fe^{+++} 和 Cu^{++} , 在95℃加织物时的 K 和 $t_{1/2}$ 比较如表3。

加入 Cu^{++} 和 Fe^{+++} 均使反应速度常数增大, 半衰期减少, 也就是说加入 Cu^{++} 和