

过氧化氢和亚氯酸钠漂白

(增訂本)

紡織工業出版社

內 容 簡 介

过氧化氢和亞氯酸鈉漂白是我国印染工业方面的重大技术革新項目，采用这些方法不仅能大大地縮短綫漂時間，使退漿、煮練和漂白三个工序連續化，且能减少蒸汽、电力和劳动力的消耗。本書在1959年6月初版的基础上，进行了补充、增訂，內容上根据科学研究和工艺試驗的进一步提高，而有所增加。書末还附有印染厂自制过氧化氢和亞氯酸鈉的經驗。

本書可供印染專业的工程技术人员和研究人員参考。

过氧化氢和亞氯酸鈉漂白

(增訂本)

*

紡織工业出版社編輯出版

(北京东長安街紡織工业部內)

北京市書刊出版业营业許可証出字第16号

北京京华印书局印刷·新华書店发行

*

787×1092¹/₃₂ 开本·6²⁰/₃₂印張·2插頁·155千字

1960年5月初版

1960年5月北京第1次印刷·印数0001~5000

定价(0)0.90元

过氧化氢和亚氯酸钠漂白

(增訂本)

本社編

紡織工業出版社

目 录

过氧化氢漂白	(3)
过氧化氢漂白研究	
..... 紡織工业部紡織科学研究院	(3)
繩状汽蒸过氧化氢煮練漂白联合机工艺	
試驗研究..... 石家庄紡織工业局	(83)
繩状汽蒸漂練联合机机械試驗研究	
..... 紡織工业部紡織科学研究院	(105)
棉布平幅汽蒸煮練过氧化氢漂白	
..... 国营西北第一印染厂	(132)
过氧化氢汽蒸練漂..... 上海大新振一厂	(150)
过氧化氢繩状汽蒸練漂..... 天津織染厂	(158)
过氧化氢用木染缸汽蒸漂練試驗..... 新乡漂染厂	(160)
亚氯酸钠漂白..... 上海第四印染厂	(162)
容布器平幅汽蒸漂練联合机	
..... 紡織工业部紡織科学研究院	(181)
附录.....	(196)
全国印染針織技术革命經驗交流會議漂染組	
关于过氧化氢和亚氯酸钠漂白的意見.....	(196)
自制过氧化氢.....	(201)
亚氯酸钠制造.....	(211)

过氧化氢漂白

过氧化氢漂白研究

紡織工業部紡織科學研究院

前 言

1958年以來，我國在黨的總路綫的光輝照耀下，出現了史无前例的工農業大躍進。印染工業也不例外，工人、幹部發揚了敢想敢干的共產主義風格，在大鬧技術革命中意氣風發地向國際尖端技術進軍，決心在現有的技術水平上大踏步地向前跨進一步。因此印染加工中比較繁復的前處理部分被列為革命對象之一，而過氧化氫漂白在58年末在全國印染針織技術革命經驗交流大會上確定為重要的革新方向之一。這是由於應用過氧化氫漂白具有使生產連續化，提高質量、提高勞動生產率、減省基建投資、減少佔地面積等優點，為老廠改造與新廠設計的煮練部分指引了一條有利無弊的道路。特別值得一提的是，我國在應用過氧化氫漂白方面，雖然比較國外遲了一些，但是在黨和紡織工業部的正確領導下，不但很快掌握了應用方法，設計了多種洋的和土的機器，而且應用廠自己還製造成了過氧化氫。這是國外所沒有的。首先製造成功了過氧化氫的為上海大新振廠，接着有石家莊印染廠及上海地區其他廠。

我院在1958年末至1959年通過與有關單位的協作及聯系，進行了有關過氧化氫漂白工藝方面的研究，先後在西北第一印染廠及石家莊印染廠合作下作了平幅與繩狀過氧化氫連續汽蒸煮練漂白試驗，並各自初步確立了工藝路綫，作出了總結。

应用过氧化氢漂棉織物的工艺方法是很多的。可利用煮布鍋漂白，也可分别与次氯酸鈉与亚氯酸鈉进行联合漂白。但目前認為效果好，产量高、操作方便而又能連續生产的方法則为燒碱汽蒸过氧化氢連續漂白法。国内大多数厂都朝这个方向发展。

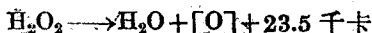
在上述的基础上，我們进行了汽蒸煮練工艺条件选择、漂白工艺条件、不同等級棉及单程法漂白工艺、过氧化氢、硅酸鈉、燒碱三者关系，布身含碱量及重金屬离子对过氧化氢漂白影响等試驗，并对国外尚未成熟的磷酸盐用于过氧化氢漂白做稳定剂的选择进行了探索。均已初步得出結論，其中工艺条件选择和有关工艺条件部分于今年6月份在石家庄印染厂的协作下，于繩状汽蒸煮練过氧化氢漂白联合机上进行了第一次生产試驗，共計試驗了168700多米織物，得出与小样相一致的結論，并确定了工艺路綫及联合机組成。

一、过氧化氢的一般特性

过氧化氢用于棉的練漂的发展过程大致是这样的：过氧化氢发明于1818年，而用于棉織物漂白則于本世紀40年代才开始。最先提出纖維素材料用碱液浸漬，而后用蒸汽加热的方法的是格巴德爾（1790年）及多萊布尔（1800年）。П. И. 路基耶諾夫（1890年）把棉制原坯織物的汽蒸煮練法应用于煮布鍋中，这方法現在已經成功地应用于苏联加拉巴諾夫工厂中。美国在1938年曾設計出織物碱法——过氧化氢連續汽蒸漂練法三种不同形状机器。現在苏联也已經設計出了繩状及平幅織物的碱剂——过氧化氢漂白机器，而我国的連續漂白机是在学习了苏联及其他国家的經驗以后設計制造的。

过氧化氢的一般特性是：低于35%的过氧化氢是沒有任

何危險的。如果濃度高于65%和有机物接触，就很容易引起爆炸。由于它的这种特性，近年来被用作炸藥和火箭的动力。100%的过氧化氢极不安定，90%虽相当安定，但在50°C时每小时分解率仍达0.004%，因此过氧化氢具有容易分解的特性。純的过氧化氢和它的水溶液都按下式分解，生成水和氧。



或 $\Delta H^\circ \cong -23450 \text{ 卡}$ $\Delta F^\circ = -30000 \text{ 卡}$

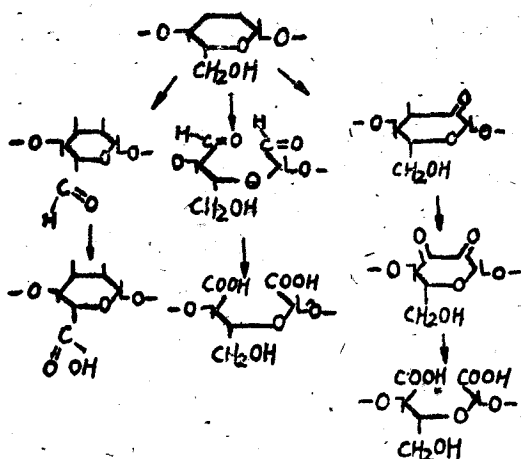
所以过氧化氢的分解是一个剧烈的放热反应，光线和高溫都会加速其分解速度。而压力一般对它的分解没有什么影响。据計算，在絕热的情况下，1升90%的过氧化氢能产生589克氧和810克的水蒸汽，而使溫度高达750°C，可見其反应的猛烈了。

过氧化氢是弱酸，电解常数是 $K = 2.4 \times 10^{-12}$ ，在碱液中比酸液中易于分解，显然 OOH^- 离子比中性分子不稳定，pH等于7以上渐渐失去固有的稳定作用，pH等于11.5~13是降低稳定度最厉害的范围，渐渐使許多过氧化氢分子成为离子。

二、过氧化氢漂白

纖維素材料用过氧化氢漂白时，氧化作用的机理还没有可靠的建立起来，其原因之一，是因为到现在为止还没有能完全了解棉花色素的化学本性。只能認為漂白作用时 HOQ^- 及 OH^- 的原子团的連鎖反应比氧化反应要更活潑。

过氧化氢在碱剂中对纖維所发生的化学变化，根据 E. J. 卡維尔茲涅佛及其同事們的研究，証实过氧化氢与纖維素作用会使得高分子的纖維素分子出現新的官能团，并使得高分子纖維素分子中的葡萄糖甙键的稳定性减低，这些反应可用下列方程式表示：



在碱性溶液中所形成的醛基酮基数量，比在酸性介質及中性介質中氧化时为少。这种反应由二个因素来决定：(1) 在碱性液中醛基的氧化反应速度较快；(2) 因纖維素巨分子发生进一步的化学变化及粘度（聚合度）的减低而引起的异构作用。

过去有認為碱性过氧化氢漂白时， QH 是一种有效的催化剂，很易使 H_2O_2 分解，而且分解速度是根据 OH^- 的浓度的变化而改变，經有关資料指出，純度极高的燒碱对过氧化氢液的促进分解作用很少，而促使过氧化氢溶液起分解作用的，主要是由于銅鉄等重金屬离子的存在， OH 本身未必是过氧化氢的分解因素。所以当水与化学藥品的純度很高时，不用硅酸鈉也有很高的穩定度，同样适宜于漂棉，假如这样是极不經濟的。

碱性过氧化氢漂白过程中，如过氧化氢分解速度过快，易招致纖維损伤及得不到好的漂白效果，往往需要加入各种稳定剂，而硅酸鈉即为通常使用的一种。关于硅酸鈉作为过氧化氢漂白的稳定剂的机理，有这样的說法，硅酸鈉的稳定作用是由

于它的緩冲作用以及同金屬离子形成絡合物的能力。然而不可否認，大量胶态沉淀物的存在，会促使吸收些催化物質，阻止这些催化物質使过氧化氢起分解作用。

在过氧化氢溶液中存在物質如鈣鎂等与过氧化物形成一个稳定的絡合物，产生阻化作用，从而抵銷催化离子的影响。鈣、鎂离子的稳定性活力大部分归于这种稳定的过氧化物的形成。由于鈣、鎂离子存在于硬水中甚至棉纖維雜質中，結合硅酸鈉等作用，因此常获得比較好的稳定效果。所以常要求水的硬度在 $2\sim 7^\circ$ ，对过氧化氢漂白最相适用。

过氧化氢漂白棉纖維造成脆化原因的說法有：①有过量的碱存在时；②鉄、銅离子存在；③被漂物水洗不淨（极少量是不碍事的）；另有認為漂浴为中性时纖維的損伤較强。显然，纖維分子在中性液中，即使 H_2O_2 分解是慢的，也有很大的損伤。也有另外的看法，認為漂棉在中性範圍内損伤最少，在一定的酸和碱浴中才有最大的損伤。为控制漂白速度，充分利用并得到滿意的白度和纖維損伤最低，漂浴的稳定度是很重要的，同样的漂白条件与棉纖維在加硅酸鈉与不加硅酸鈉所得到的纖維損伤程度截然不同。国外研究报告也提供了一系列的数据，引証不加硅酸鈉的过氧化氢漂白，結果使纖維受到显著的纖維損伤。

三、燒碱——过氧化氢汽蒸練漂的工艺条件

过氧化氢漂白与次氯酸盐漂白不同，由于过氧化氢本身的除杂能力大及其氧化作用，不会在漂白过程中生成氯胺等黃斑物質，所以一般漂白前不需傳統的高压煮練，只需經過一定的燒碱汽蒸后，經碱性过氧化氢漂白即可得純淨洁白的漂白布或半漂制品。近来也有跳开燒碱汽蒸煮練直接以 H_2O_2 汽蒸漂白

的方法，也可进一步研究以肯定其效果（以下有試驗內容），加以适当的运用。所以我們的試驗从燒碱汽蒸条件开始。

1. 燒碱汽蒸条件試驗

如前所述，过氧化氢漂白同次氯酸盐漂白不同。次氯酸盐漂白时，如含杂和含氮較多，即易影响漂白效果及造成黄斑等缺性。而过氧化氢与纖維含氮并不会产生氯胺等产物，而且过于純淨的棉纖維素将得較差的漂白效果。这可能是由于棉纖維的伴生物及杂质使漂浴产生了穩定性，而这穩定性又是使过氧化氢在高温逐渐分解达到良好漂白效果。缺乏这些会使穩定性减弱，因而得不到良好的漂白效果。

由这些理由及实际施行后的結果可以說明，国外已經免除冗长的煮布鍋煮練这一环，而設計了燒碱汽蒸連續煮練，得使过氧化氢漂白成为需时短的連續工序。

为探索适合我国情况的燒碱汽蒸条件，作了以下几个方面的試驗。

試驗坯布是 23×21 原坯（下同），基本操作是通过二次浸湿，二次軋液，然后汽蒸，水洗，干燥。

(1) 濃度条件

这里是根据純氢氧化鈉每公斤干布含 NaOH 克数計，純碱部分不計。如軋液适当（100%），可以得到与氢氧化鈉配制液的结果相同。如 10 克/升的燒碱配制液，可使布身每公斤含 10 克燒碱左右。又汽蒸前后含碱量测定是以电导法滴定，不然以一般的双指示剂滴定只能測，包括純碱的总碱量，而难以划分出純燒碱的量来。

濃度在 15 克/升以下，燒碱消耗达 100%，但純碱还是存在的。而燒碱成分已消耗掉，20 克/升以上燒碱的消耗率分别都在 70% 以上。因此也可以这样說，在汽蒸時間 1 小时溫度

100°C 时，15克/升 NaOH 以下显得不敷布本身除杂消耗需要，而需有 20克/升 以上的烧碱。从聚合度情况看，在这样的烧碱浓度范围内不会损伤纤维，同时从混浊度看出，20~35克/升 之间的烧碱没有显著的差异。所以这样的坯布含杂条件以 20~30克/升 之间作为汽蒸浓度是比较切合实际的。如超越所需浓度过多，则影响成本等，是不合算的。当然烧碱浓度也不是不变的，如棉布含杂增减，也必须适当调整浓度。

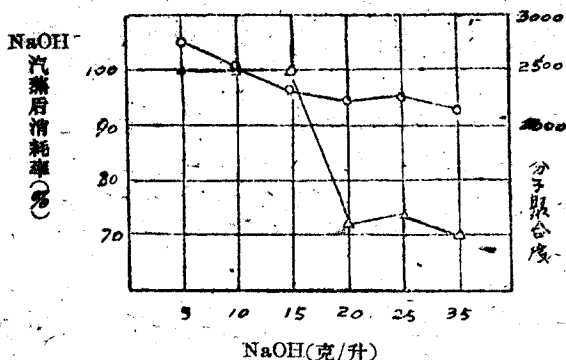


图 1. 汽蒸煮练烧碱浓度对烧碱消耗率及纤维分子聚合度的关系

汽蒸时间: 1 小时, 温度: 100°C, △—消耗率, ○—分子聚合度

(2) 温度条件

温度条件的选择自 70°C 开始，主要是考虑同生产实际相符合，即根据一般的容布箱保温条件及烧碱适宜发挥作用的条件来进行试验。

通过试验，首先看到 NaOH 消耗与温度有密切关系，即温度低，烧碱消耗率也低，温度高，烧碱消耗率也高，所以在温度关系上是以接近或达到 100°C 最为适宜。

(3) 时间条件

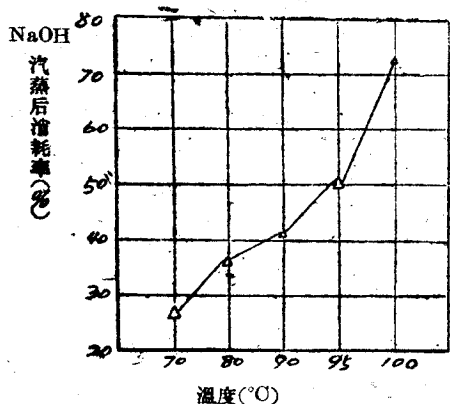


图 2 烧碱汽蒸温度与消耗率
汽蒸时间: 1 小时

时间得到与温度相类似的规律，从烧碱消耗情况看，汽蒸时间短，烧碱消耗率低，说明作用时间不够，不能达到汽蒸煮练除杂的要求。从混浊度的测定也说明这个问题，就是混浊度比较低表示着含杂量高，不及时间长的去杂显著。一般看来，时间在 60 分钟左右，可达

到一定程度的除杂要求。分子聚合度都在 2000 以上，所以汽蒸时间长至 120 分钟以内，对纤维损伤没有影响。

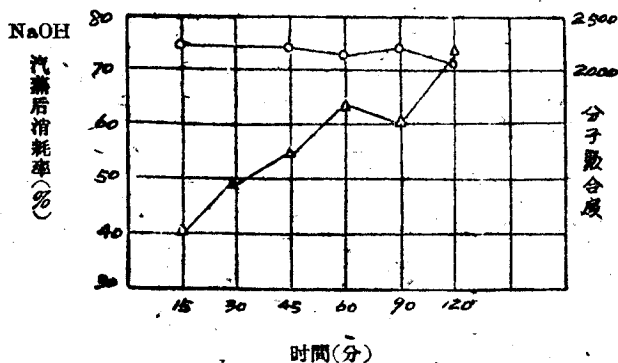


图 3 烧碱汽蒸时间与消耗率，分子聚合度关系
汽蒸温度: 100°C

—△—消耗率，—○—分子聚合度

表 1 燒碱汽蒸有关測定数据总表

試驗条件		浸轧浓度	布身含实际 燒碱浓度 (对布重) (%)	蒸后燒 碱残量 (对布重) (%)	耗 燒 碱 率 (%)	分子 聚合度	清洁度	含 蜡 (%)
燒碱 浓度 (克/升)	5		0.582	0	100	2760	87	
	10		1.117	0	100	2560	89	0.452
	15		1.77	0	100	2350	87.5	0.416
	20		2.17	0.605	72.1	2240	88.5	0.411
	25		2.49	0.66	73.5	2270	89	0.410
	35		3.5	1.051	69.9	2150	87.5	0.328
温度 (°C)	70	NaOH 25克/升	1.93	1.443	27.15		70	0.348
	80		1.845	1.17	36.5		75	0.355
	90		2.04	1.55	41.25		76.2	0.240
	95		2.3	1.12	51.3		80	0.329
	100		2.459	0.66	73.5		86	0.366
时间 (分)	15	NaOH 25克/升	3.11	1.84	40.8	2222	77	0.403
	30		3.1	1.98	49			
	45		3.11	1.41	54.6	2234	82	0.441
	60		3.1	1.135	63.3	2164	86	0.363
	90		3.11	1.225	60.7	2199	87	0.364
	120		3.1	0.82	73.5	2065	87.4	0.290

2. 过氧化氢汽蒸漂白条件試驗

如前所述, H_2O_2 用于棉的漂白, 必須是处在碱性而分解緩慢的状态时, 才能达到纖維內损伤极小和滿意的白度。 H_2O_2 漂白和次氯酸盐漂白相比有很多优点: 包括优質簡便; 在温度、时间和浓度上都比次氯酸盐有較寬的范围, 特别是在温度上, 在高温汽蒸的情况下, 可得到快速和极好的漂白效果。根据这些特点就可以用汽蒸法快速进行漂白, 从这一基本概念出发, 我們进行了以下一系列試驗。

試驗坯布是以 25克/升 NaOH ，溫度 100°C ，時間 1 小時燒碱汽蒸的條件進行處理後，再作以下的試驗的。

基本操作是一次浸漬，一次軋液，汽蒸，水洗後乾燥。

(1) 濃度條件

以硅酸鈉為穩定劑的鹼性過氧化氫漂白的合理濃度，應表現在既能達到一定的白度與去除棉籽殼效果，又能使纖維損傷度很小。根據這樣的要求進行試驗所得到的結果是：到達一定的濃度時，白度即不再上升，過高的 H_2O_2 濃度沒有增進白度，相反，纖維損傷度很顯著。但在高濃度範圍內白度沒有減退。即如圖所示， H_2O_2 濃度到達 5 克/升以上至 10 克/升，白度即穩定不上升，5 克/升至 3 克/升之間只低 1%。顯然，1 克/升 H_2O_2 沒有達到所需的白度。與此相反， H_2O_2 濃度低的分子聚合度高； H_2O_2 濃度超過 6 克/升，逐漸下降；10 克/升 H_2O_2 ，聚合度最低。所以 H_2O_2 濃度高會產生過度氧化而造成纖維損傷的。

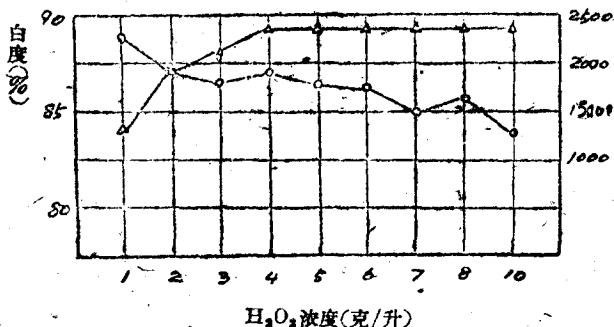


圖 4 H_2O_2 濃度與白度、聚合度的關係

汽蒸時間：1 小時；溫度： 100°C ；

1.41 比重 Na_2SiO_3 用量：1~5 克/升 H_2O_2 ， Na_2SiO_3 為

H_2O_2 重 3 倍；6~10 克/升 H_2O_2 Na_2SiO_3 為 18 克/升

漂浴 pH：10.8

—△—白度，—○—聚合度

从小样試驗看， H_2O_2 漂白在濃度选择上达到一定白度，在3~5克/升时纖維受損程度极为微小，优于次氯酸盐很多，但在强力上显示不出。

(2) 溫度条件

确定 H_2O_2 濃度后，作了溫度試驗。从試驗看来，汽蒸溫度与漂白关系很大。很显然， H_2O_2 漂浴在織物上的消耗分解是随溫度升高而增加的。在溫度条件下， H_2O_2 分解消耗少的白度也就低，分解消耗在90%左右时白度最高，此时的溫度是90~100°C。溫度对分子聚合度沒有影响。这一条件与有一些漂白剂如亚氯酸钠相类似，在較低溫度下同样能达到良好的漂白效果，不过時間需延长而已。現选择相近100°C或100°C的溫度期于达到快速的目的。

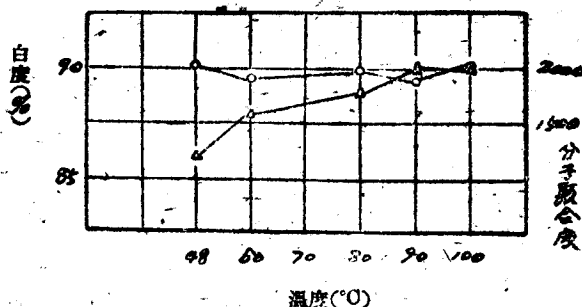


图 5 漂白溫度与白度、聚合度关系

H_2O_2 浓度: 3.048~3.2克/升; H_2O_2 与 Na_2SiO_3 重量比为 1:3;

烧碱调节 pH 10.7~10.85; 汽蒸時間 1 小时;

汽蒸溫度 100°C

—△—白度, —○—分子聚合度

(3) 時間条件

确定 H_2O_2 濃度与溫度之后，进一步試驗在高溫下的時間影响。試驗結果如图，說明汽蒸時間长短与白度，过氧化氢漂

后消耗率有一定的关系，分解率也与白度呈现了比例关系。即汽蒸时间短，布上过氧化氢分解率低，白度也比较低，如15分鐘的分解率为70%，白度为87%；随着时间的增长，分解率也增高，白度也提高，到60分鐘左右达到合适的要求，超过60分鐘时白度不見提高，說明在3克/升 H_2O_2 濃度下和在具有催化活性的 pH 值及 Na_2SiO_3 稳定剂的作用下， H_2O_2 能在1小时左右按93%以上分解消耗，并达到一定的漂白效果。

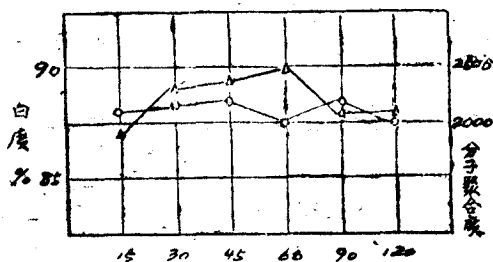


图 6 漂白时间与白度、聚合度的关系

時間(分)

H_2O_2 浓度 8.04~8.18 克/升; H_2O_2 与 Na_2SiO_3

重量比为 1:3; 烧碱调节 pH 10.7~10.8;

汽蒸温度 $100^{\circ}C$

—△—白度, —○—分子聚合度

(4) pH 值条件

漂浴 pH 从来就是大部分漂白剂漂白时的很重要条件之一，对 H_2O_2 漂白也不例外，而 pH 却是影响纖維强度，漂浴稳定和漂白效果最主要的因素之一。

但对 H_2O_2 漂白的 pH 有一些說法：認為 pH 在酸性和碱性很强的情况下，对纖維损伤很大，也有認為在中性附近对纖維有破坏作用。根据我們試驗結果，还是漂浴在强酸浴 pH 等于 2 及强碱浴 pH 等于 11.6 时对纖維损伤最大，在中性浴时还没

有发现纖維损伤的迹象。所以初步可以說明强碱性及强酸性漂浴是不利于纖維强度的，在白度上中性至酸性的白度却很差，pH 值为 2 时根本不起漂白作用，必須浸軋碱性漂浴才有漂白效果。所以从白度看比較好的漂白 pH 值条件是符合通常所提的 10~11 之間的，同时也不影响纖維强度，且能达到相当白度的 pH 值条件。

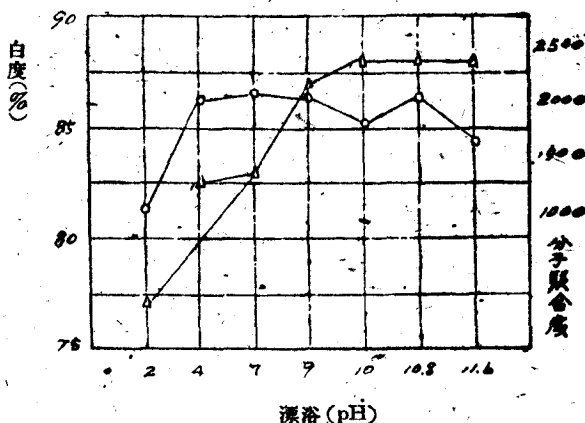


图 7 漂浴 pH 与白度聚合度关系
 汽蒸时间 1 小时； 汽蒸温度 100°C
 —△—白度，—○—分子聚合度

(5) 布身含碱对 H_2O_2 漂白的影晌

这里的布身含碱量，是指燒碱汽蒸之后进入 H_2O_2 漂浴之前布身带碱即布面 pH 值而言。这一試驗的目的在于解决燒碱汽蒸之后，在进入 H_2O_2 漂浴之前織物水洗要求如何，是否必須經過酸洗以及关系整个机械設备等重要問題。基于以上要求，我們將汽蒸煮練的織物浸軋不同濃度的 NaOH (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1%)，在浴比 (1:3) 很小的情况下，分別浸軋相同