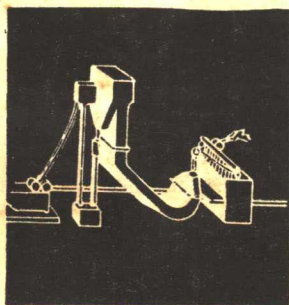


紡織工業新技術譯叢

过氧化氢漂白

紡織科學研究院染化室漂練組譯

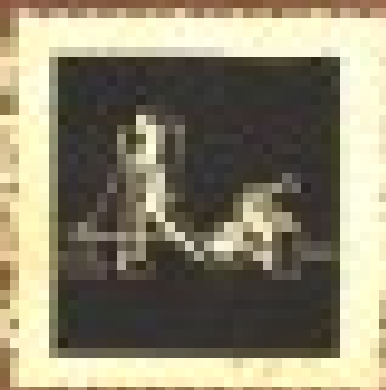


紡織工業出版社

纺织工业出版社出版

过氧化氢漂白

（棉纤维漂白）



纺织工业出版社

紡織工業新技術譯叢

过氧化氢漂白

紡織科學研究院染化室譯練組譯

紡織工業出版社

紡織工業新技術譯叢

过氧化氢漂白

紡織科學研究院染色室漂練組譯

*

紡織工業出版社出版

(北京東長安街綢緞工業部內)

北京市書刊出版業營業許可証出字第16號

北京西四印刷廠印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·4²⁰/32 印張·91 千字

1960年3月初版

1960年3月北京第1次印刷·印數1~2500

定價(10) 0.66 元

出版者的話

过氧化氢漂白是一种新的漂白工艺，可以簡化工序，縮短練漂時間，提高漂白物的質量，并可節約水电、蒸汽和劳动力，具有很大的經濟价值。

本書收集了国外有关过氧化氢漂白的資料十三篇，由紡織科学研究院染化室漂練組譯出。內容介紹了过氧化氢的性質，过氧化氢連續漂白的办法，研究了各种稳定剂对过氧化氢分解的影响以及金属沾污物对过氧化氢漂白的棉纖維降解的影响；并探討了关于过氧化氢漂白的发展問題。

本書可供印染工业的技术人員和研究人員以及高等学校印染专业师生研究参考之用。

目 录

高浓度过氧化氢的物理及化学性質	(5)
关于过氧化氢的漂白	(14)
过氧化氢連續漂白	(31)
过氧化氢漂白	(40)
过氧化氢漂白的研究	(50)
单程法連續漂白	(64)
有关过氧化氢及过氧乙酸漂白发展的几个方面	(71)
坯布漂白时过氧化氢分解的原因	(81)
鉄、銅、金屬沾污物对过氧化氢漂白的棉纖維 降解的影响	(91)
过氧化氢的稀碱溶液的稳定性	(104)
过氧化氢漂白棉纖維上残留硅的測定	(126)
不用硅酸盐的过氧化氢漂浴的稳定性	(132)
不用硅酸盐的棉纖維过氧化氢連續漂白	(143)

高濃度过氧化氢的物理及化学性質

这一篇介紹一些过氧化氢的性質。一些物質如表 1。

表 1 90% H_2O_2 的性質

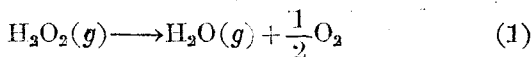
顏色	清洁, 无色	气味	室溫时有一些
密度	1.393(18°C)	凝固点	-11°C
沸点	140°C 同时分解	折射率	1.3998 n_D^{20}
介电常数	97(0°C)	粘度	0.0139泊

一、穩定度 純淨的 H_2O_2 非常穩定。如通常 90% 的产品只含有 H_2O_2 及水而沒有其他雜質, 其分解速率如表 2。

表 2 不同溫度 H_2O_2 的穩定度

溫度	大約的分解率
30°C (86°F)	每年 1%
66°C (151°F)	每週 1%
100°C (212°F)	24 小时 2%
140°C (284°F)	随沸騰一起很快分解

H_2O_2 分解是很强的, 热反应如下:



$$\Delta H = -23 \text{ 公斤-cal};$$

$$\Delta F = -30 \text{ 公斤-cal}.$$

不管其放出大量能量, 而在沒有催化剂的条件下, 分解速度还是很慢的。观察自由能数据表示了沒有得到压力时对 H_2O_2 的分解有一些影响。反应式 1。

$$\Delta F_{298} = -RT \ln K = -30000 \text{ 卡}$$

$$\log K_{298} = \frac{30000}{1365} = 21.5$$

$$K = \frac{(P_{H_2O})(P_{O_2})^{1/2}}{(P_{H_2O_2})} = 10^{21.5} \text{atm}^{1/2}$$

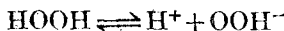
值得注意的是，一批不同的为分解催化剂虽然用量很少，但给 H_2O_2 以很大的影响。表 3 所示为加入某些重金属于通常 H_2O_2 液中的适度的酸反应，一般情况下，金属以溶解盐类加入许多重金属，是有效的分解催化剂。

表 3. 沾污 H_2O_2 的影响

加入量 (毫克/升)	100°C 24 小时后与原 有效氧相比失去的%	加入量 (毫克/升)	100°C 24 小时后与原 有效氧相比失去的%
空白	2	铜 0.1	85
铝 10	2	铁 1.0	15
铬 0.1	96	锡 10	2
铜 0.01	24	锌 10	10

很多酶能分解 H_2O_2 ，它们存在于肝的萃取物、唾沫、酵母等中。这些物质极易分解稀的 H_2O_2 溶液，但有时在浓 H_2O_2 分解前它就被破坏。所有的尘土都促使 H_2O_2 分解。

H_2O_2 在酸浴中比在碱浴中稳定。这似乎是 OOH^- 离子存在分解反应中，而在碱浴中这离子浓度很高：



$$K_{298} = 2.4 \times 10^{-12}$$

唯一知道真正增加 H_2O_2 稳定度的是酸，准确测定碱性对稳定度的影响是困难的，因为溶液极易被催化。碱性物质带入的微量催化剂对 H_2O_2 液影响很大。表 4 是加入含有大量杂质的 $NaOH$ 于 H_2O_2 溶液中所引起的作用，极纯的 $NaOH$

作用于 H_2O_2 有着极重要的作用，值得注意的是普通 NaOH 产品常带入催化作用的杂质。

在碱性溶液中不管怎样的纯度，它的稳定度要比在同样纯度的酸浴中差得多。例如少量重金属离子如铜、铅、锰，或溶于微酸性 H_2O_2 中，其分解速度可每年 1~2% 提高至每週百分之几的速度，如碱性浴会在几分钟内或几小时内完全分解。

表 4 NaOH 对 H_2O_2 的影响

组 成	室温时的分解率
6% H_2O_2 于水中	每年 2% (大概)
6% H_2O_2 + 20% NaOH	24 小时 79%
6% H_2O_2 + 20% C. P. NaOH	24 小时 53%
6% H_2O_2 + 20% NaOH (吸收法提纯)	24 小时 5%
6% 三馏 H_2O_2 于水中	每年 2%
6% 三馏 H_2O_2 + 20% NaOH (吸收法提纯)	24 小时 2%

二、稳定作用 很多物质可用作 H_2O_2 的稳定剂，这些物质除了酸之外，可能对 H_2O_2 没有影响，这是由于它们的作用是移去催化剂或使催化物失去分解 H_2O_2 的作用。一类稳定剂似乎是由于生成络合物的能力，起着在溶液中除去重金属离子的作用。如磷酸盐、氟化物、氰化物及许多有机物如 8-羟基喹啉及乙醚苯胺。另一类稳定剂可能由于它的吸收力作用，如新沉淀的铝、硅、含水氧化镉、含水氧化锡等可增加 H_2O_2 溶液不同程度的稳定度。没有一个能最适当的选择 H_2O_2 的稳定剂，因为它是受催化剂的性质，溶液 pH 值、温度及其他因素的影响。这样限制了铜的分解作用，在某种情况下，氧化锡作用较磷酸盐大。对镉离子则相反。

最近的趋势，是在貯藏过程中增高它的純度，而减少用稳定剂。

三、溶解度 浓过氧化氢溶液能与下列物质混和，如乙醇、丙酮、吡啶、異丙醇、乙基纖維素等。此外，过氧化氢比水更能溶解許多有机物质。表 5 90% H_2O_2 的克数溶解于 100 克的溶剂中，水是用来作比較，室温条件下。

浓 H_2O_2 与有机物作用也要注意，混合时发生剧烈反应是例外的，但在某些情形下要注意，溶液含有酒精、丙酮、糖时，当靜置时較为稳定，但在某些条件下也会剧烈爆裂。

表 5 90% H_2O_2 与 H_2O 溶解度的比較

	90% H_2O_2 / 100克溶剂	H_2O /100 克溶剂
1-甲基取脂酸甲酯 (Methyl methacrylate)	18	1.0
阿里梅 CR-39 单体 (Allymer CR-39 monomer)	28	3.0
酞酸二甲酯 (Dimethyl phthalate)	28	1.6
酞酸二乙酯 (Diethyl phthalate)	2.5	1.0
醋酸乙酯 (Ethyl acetate)	∞	3.5
苯胺	∞	3.5

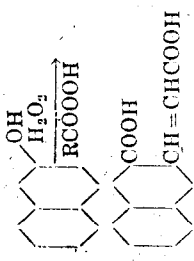
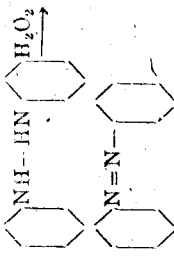
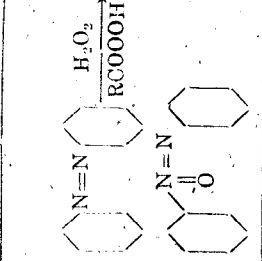
四、作为电离介質 90% H_2O_2 在 0°C 时的介电常数是 97，极稀的 H_2O_2 液如 35% H_2O_2 ，其最高值可达到 120。这些溶液已为先前研究者提出，作为好的电离介質，实验室工作証明，許多盐在过氧化氢浓度 0~90% 中具有相似导电本領，而酸不同，在过氧化氢液中有比較低的导电本領。

表 6 90% H₂O₂ 与代表性的有机物质的反应

反应物	氧化溶剂	实验条件	结果	反应式	现象
脂肪酸	90% H ₂ O ₂	22~23°C 1% H ₂ SO ₄ 催化剂	生成过羧酸 (Peroxid formation)	$R-COOH + H_2O_2 \rightleftharpoons R-COO-OH + H_2O$	很快的反应
醇类	90% H ₂ O ₂	100 p. p. m. Fe ⁺⁺ 催化剂, 40°C	生成乙酸, 50% 理论量	$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2O_2} CH_3COOH$	由于 CO ₂ 趋向过氧化, 没有催化剂时在冷液中无反应
醛类	90% H ₂ O ₂	80°C	生成己烯酸 70% 理论量	$C_5H_{11}CHO \xrightarrow{H_2O_2} C_5H_{11}COOH$	
第一胺类 (ethylamine)	90% H ₂ O ₂	22~23°C	H ₂ O ₂ 剧烈分解, 反应难于控制, 没有衍生物		
二乙胺 (diethylamine)	90% H ₂ O ₂	加 H ₂ O ₂ 时反应剧烈时冷置	生成 50% 理论量的羧基二乙胺	$(C_2H_5)_2NH \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_2NOH$	反应比淡 H ₂ O ₂ 快速, 分离产物容易
三乙胺 (triethylamine)	90% H ₂ O ₂	60°C 10 小时	生成 80% 分离产物的氧化三乙胺	$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{H_2O_2} (C_2H_5)_3NO$	产物难于分离
石蜡族	90% H ₂ O ₂	用及不用催化剂 (Fe, Va, Mn)	无反应		

續前表

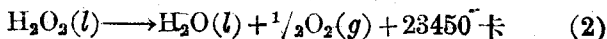
反应物	氧化剂	实验条件	結果	反应式	現象
烷-烷	90% H ₂ O ₂	用及不用催化剂(Fe, Va)	无反应		
烯-炔族	90% H ₂ O ₂	同上	无反应		
1-戊烯	90% H ₂ O ₂ + 甲酸	40°C, 接着是 皂化作用	1,2-十二(碳)烷 醇烯76%生成量	$\begin{aligned} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCOOH}} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CHCH}_2 \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{aligned}$	
未饱和一元酸 (油酸)	90% H ₂ O ₂ + 甲酸	1% H ₂ SO ₄ , 3 小时 40°C, 接 着皂化作用	二羟基硬脂酸	$\begin{aligned} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{RCOOH}} \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{aligned}$	羟基作用, 99%轉为双键
芳香族(苯)	90% H ₂ O ₂	Fe ⁺⁺ 催化剂, + Al 脱去	少量石碳酸	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{Fe}^{++}]{\text{H}_2\text{O}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	沒有 Fe ⁺⁺ 則 无反应
甲苯	90% H ₂ O ₂ + 醋酸	有回流而无催 化剂(Fe, Va) 22 ~ 23°C, 回 流	无作用 无作用		

<p>β-萘酚</p>	<p>90% H_2O_2 于醋酸中</p>	<p>40°C, 1% H_2SO_4 催化 剂</p>	<p>71% 理論量的邻 羧基肉桂酸</p>	<p>  </p>
<p>二苯胍</p>	<p>90% H_2O_2</p>	<p>22 ~ 23°C</p>	<p>100% 理論量的 偶氮苯</p>	<p>  </p>
<p>偶氮苯</p>	<p>90% H_2O_2 90% H_2O_2 于醋酸</p>	<p>22 ~ 23°C 1% H_2SO_4 作 催化剂, 升温 至70°C 缓慢的 加氧化剂</p>	<p>无反应 生成 100% 理論 量的氧化偶氮苯</p>	<p>  </p>

續前表

反应物	氧化溶剂	实验条件	结果	反应式	现象
苯胺	90% H ₂ O ₂ 90% H ₂ O ₂ 于醋酸中	22 ~ 23°C 22 ~ 23°C, 苯 底含有 NaHCO ₃	生成苯胺黑 56% 氧化偶氮苯 + 15% 硝基苯		
苯甲醛	90% H ₂ O ₂ 于醋酸中	1% H ₂ SO ₄ 为 催化剂, 22 ~ 23°C	100% 理論量的 安息香酸		
萘	90% H ₂ O ₂ 于醋酸液 中	均匀悬浮在水 面上; 逐渐加 热至 50°C 时 反应	生成 70% 的萘醌		

五、含能量 H_2O_2 分解是放热反应:



完全分解之后, 1 升 90% H_2O_2 生成 589 克氧气, 801 克蒸汽, 在絕热曲线条件下计算这些产物的温度是 750°C , 其体积大约 5000 升、一个大气压, 这可能作为能量的来源。

从方程式(2)的结果, 可用来燃烧燃料, 从而大大地增加总的能量。

六、氧化性质 浓的 H_2O_2 具有与稀释 H_2O_2 一般所有的氧化作用, 二者是强氧化剂, 但有不同的性质, 即表现在 H_2O_2 水溶液与含水极少的纯 H_2O_2 之间。用 H_2O_2 时增加有效氧的浓度及相应地减少水分, 可以提高效率, 从而增进在有机物中的溶解度。氢离子浓度、催化剂的存在及性质和温度是重要控制及直接影响 H_2O_2 的反应。适宜的选择溶剂, 可能改变浓过氧化氢的氧化作用。如以脂肪族酸为溶剂时, 可得到过氧化氢的性质反应。(下略)

摘译自 I. E. C. 1947 年 p. 1537

关于过氧化氢的漂白

一、过氧化氢漂白的历史

1. 过氧化钠是在1801年而 H_2O_2 是在1818年早已被发现了，他们被采用来漂白纤维制品据文献上讲是在1878年，在1931年有用过氧化氢对羊毛漂白法出现。Smolens 氏把过氧化氢漂白的发展过程分为如下三个时期。

第一时期从1878~1912年，在这一时期中主要是用过氧化钡做原料的；第二时期从1912~1927年，在这一时期中主要是用 Na_2O_2 作漂白剂；第三时期即1927年之后，在市场上就有过硫酸和过硫酸盐的电解法所制成的浓厚的 H_2O_2 溶液出售。

在第二次世界大战中，因为浓 H_2O_2 在军用上作燃料添加剂用量较多，生产量也有所提高，价格也随之降低。

2. 过氧化氢的浓度表示法 过氧化氢的浓度表示法有两种，普通所进行的重量百分比表示方法，即一个容量的 H_2O_2 溶液所发生的氧气的容量表示的方法。日本在战前是用容量表示法的，目前是用重量百分比法，而在外国的文献中以采用容量表示法为多。列比较表如下：

表 1 过氧化氢浓度表示法比较表

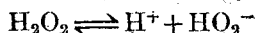
重量%	比重(20°C)	容量(倍数)
1	1.0015	3.3
3	1.0084	9.9
5	1.0153	16.7

10	1.0333	34.0
15	1.0521	52.6
20	1.0714	71.2
25	1.0911	91.0
30	1.1113	111.0
35	1.1316	132.3
40	1.1526	153.7
45	1.1985	199.5
50		

註：与各种文献稍有差異。

二、过氧化氢溶液的稳定性

純过氧化氢是极其稳定的，然而經稀释的及含有不純物的，其稳定性很差，又由于在容器表面上的分解和由于从玻璃容器所流出碱而促进其分解等等现象很多。 H_2O_2 是根据下式解离成一种酸的性質。



在这里 OH^- 即有碱存在則平衡向右移动，同时 HO_2^- 和 OH^- 反应分解成水和氧，实际上是引起更复杂的反应的，然而其結果 OH^- 成为促媒， H_2O_2 成为 H_2O 和 O_2 ，結果这种情况是不变的。因此在商品中的 H_2O_2 溶液是采用酸做稳定剂，例如磷酸等添加物。其次在 $100^\circ C$ 在各种 pH 时它的 H_2O_2 的安定度如图 1 所示。

除了 OH^- 之外，粉末、胶粒和离子状重金屬对 H_2O_2 的稳定性有很大影响。金屬中的銅对其影响最大，其次鉄、鉛、水銀、鎳、錳等等。例如，根据 Weber 氏，在 1 ppm. 的銅存在时在常溫下 10 个容量的 H_2O_2 溶液，3 小时中有