

制丝 用水

张时康 编著

ZHISI YONGSHUI



纺织工业出版社

制 丝 用 水

张 时 康 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书比较全面地论述了有关制丝用水各方面的问题，包括水的化学性质，水的杂质及其性质，水质指标与制丝生产的关系，制丝用水水质情况，水质要求，水质分析，水质改良和制丝污水处理等。

本书供制丝技术人员、科研人员和纺织院校制丝专业师生阅读。

责任编辑：孙传己

制 丝 用 水

张时康 编著

*

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

北京纺织印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张：7 12/32 字数：104千字

1983年9月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：0.93 元

统一书号：15041·1257

序 言

制丝用水的水质与制丝工程和生丝品质的关系极为密切，但国内迄今还没有这方面的著作问世。多年来国内外关于制丝用水的研究、试验报告均分散在各种科技期刊中。高等学校《制丝化学》教科书中所列的“制丝用水”一章，由于授课时数的限制，难以对问题作全面的论述，更无法系统介绍有关的研究成果和有用的资料。本书就是为了满足制丝工业工程技术人员在实际生产中参考和进一步提高的需要而编写的。

本书主要叙述水的化学性质、水中的杂质、水与桑蚕茧丝的相互作用、制丝用水水质要求和水质改良等问题。为了制丝厂实际工作的需要，本书还介绍了我国制丝用水的水质情况、水质分析方法和制丝污水问题等。

作者主张控制制丝用水的水质应以总碱度为中心，指出现在国内比较流行的以 pH 值为中心的观点是有缺陷的，认为在处理制丝用水方面，对水质不太差的原水可采用钠型离子交换法，对水质很差的原水可采用电渗析法。

作者水平有限，错误在所难免，谨请读者指正。

张 时 康

于浙江丝绸科学研究院

一九八二年六月

封面设计：周振邦

科技新书目： 54—106

统一书号：15041·1257

定 价： 0.93 元

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 水的化学性质	(4)
第三章 水中的杂质	(10)
第一节 杂质的分类	(10)
第二节 地质化学因素产生的杂质	(11)
一、氧气	(12)
二、二氧化碳	(13)
三、钙与镁	(17)
四、钾与钠	(20)
五、铁与锰	(20)
六、其他杂质	(24)
第三节 人类活动因素产生的杂质	(26)
一、生活污水的污染	(26)
二、工农业排放物的污染	(28)
第四节 水质分析项目的含义	(29)
一、透明度	(29)
二、电导率	(30)
三、总碱度	(30)
四、总酸度	(31)
五、高锰酸钾耗氧量	(33)
第五节 各种天然水中杂质含量的一般规律	(33)
一、地面水	(33)

二、地下水	(36)
三、海水	(36)
第四章 水与桑蚕茧丝的相互作用	(38)
第一节 润湿过程	(39)
一、表面张力	(39)
二、固、液界面的润湿	(40)
三、表面活性剂	(44)
第二节 膨润与溶解过程	(49)
一、膨润与溶解	(49)
二、渗透压	(54)
三、 ζ 电位	(55)
第三节 总碱度与丝胶溶解过程的关系	(58)
一、总碱度与茧层丝胶溶解率的线性关系	(58)
二、硬度对茧层丝胶溶解率的影响	(62)
三、负硬度对茧层丝胶溶解率的影响	(68)
第四节 总碱度与制丝工程的关系	(70)
一、总碱度与解舒率的关系	(70)
二、总碱度与缫折的关系	(74)
三、硬度对制丝过程的影响	(77)
四、负硬度对制丝过程的影响	(81)
五、丝胶溶解-凝集平衡指数	(82)
第五节 金属离子在制丝过程中的作用	
和迁移	(85)
一、水中杂质对生丝质量的影响	(85)
二、各工序用水中的杂质对生丝外观	
质量的影响	(91)
三、制丝过程中金属离子的迁移	(93)

第五章 我国和日本制丝用水的水质概况	(99)
第一节 浙江、江苏两省制丝用水的水质	(99)
第二节 四川省制丝用水的水质	(106)
第三节 其他地区制丝用水的水质	(108)
第四节 日本制丝用水的水质	(110)
第六章 制丝用水水质要求	(115)
第一节 国内外制丝用水水质标准的情况	(115)
第二节 浙江省制丝用水水质标准	(116)
第七章 水质分析	(125)
第一节 水样的采集与保管	(126)
第二节 分析方法	(127)
一、透明度与混浊度	(127)
二、pH 值	(128)
三、电导率	(134)
四、总硬度	(135)
五、碱度	(138)
六、总酸度	(142)
七、高锰酸钾耗氧量	(144)
八、总铁量	(146)
九、锰	(148)
十、硫酸根	(150)
十一、氯根	(154)
第三节 数据的核对和分析	(156)
第八章 改良水质的方法和设备	(158)
第一节 水的净化	(159)
一、混凝剂	(159)
二、净化流程及设备	(169)

三、曝气	(177)
第二节 水的软化	(178)
一、药剂软化法	(178)
二、离子交换软化法	(181)
三、按制丝工序调整用水水质	(187)
四、钠型离子交换软化设备和操作	(191)
第三节 电渗析除盐	(193)
一、原理	(194)
二、电渗析设备简介	(198)
三、电渗析水的制丝效果	(201)
四、电渗析水处理的工作条件	(210)
五、电渗析水与磺化煤软化水的成本对比	(211)
六、适宜采用电渗析系统的条件	(211)
第四节 丝厂水处理系统实例	(212)
一、净化-软化流程实例	(212)
二、净化-淡化流程实例	(214)
第九章 制丝污水问题	(217)
附录	(223)
一、生活饮用水卫生标准 (节录)	(223)
二、工业废水排放试行标准 (节录)	(224)
参考文献	(226)

第一章 绪 论

制丝工业是大量用水的工业，缫丝厂中的煮茧、缫丝、复摇等生产车间和锅炉、副产品处理等车间均需大量用水。我国4800绪立缫厂每天仅生产用水就需要500吨左右，4000绪自动缫厂每天生产用水约需750~930吨。制丝过程在化学上主要是水及其所含杂质与桑蚕茧相互作用的过程。水质对生产过程和生丝品质影响很大。

对制丝工业来说，制丝用水的研究目标主要包含两个方面：

1. 研究水中所含各种杂质影响制丝过程和生丝品质的规律，在此基础上研究并制订制丝用水水质标准。
2. 为使不符合水质标准的原水转变为符合标准要求的制丝用水，寻求廉价、有效的途径。

为了达到上述目标，与制丝用水有关的人员必须具有比较丰富的化学基础知识，了解水及其所含杂质与丝素、丝胶、蛹体相互作用的情况，了解各种杂质影响制丝过程和生丝品质的规律，掌握制丝用水水质分析方法，掌握各种水质改良的方法（包括如何经济、有效地除去有害杂质和如何适当添加有益的助剂），了解有关制丝污水的各方面问题。

早在十九世纪，人们就已注意到，在制丝过程中茧丝内有一些可溶性物质溶入水中，并测知丝胶溶失量约为4~6%。对于制丝用水的硬度和生丝品质的关系也进行了一些研究。在十九世纪最后十年前后，日本和欧洲的一些研究者，进行

了制丝时采用蒸馏水和含有一定杂质的水的对比，以及水中各种杂质对制丝影响的研究。日本的本多岩次郎在1891~1896年间，用在蒸馏水中添加各种无机盐和有机物的方法，研究这些添加物对制丝过程和生丝品质的影响，并确定各种杂质对生丝色泽、手感、强伸度等不会造成明显损害的最高含量。

在1917~1924年间，日本井上柳梧对制丝用水进行了深入的研究。研究表明，研究水中杂质对制丝的影响时，套用单一杂质情况下的试验结果是不行的，应当在各种常见杂质共存的情况下进行研究。

近半世纪来，日本在水质改良方面介绍较多的是采用离子交换树脂法。在关于各项水质指标对制丝过程影响的问题上，尾藤省三于1973年底指出，在各项水质指标中，总碱度与茧层丝胶溶解率的关系最为密切，以调节总碱度来控制制丝用水水质，效果显著，而且简单易行。

近十年来，我国浙江、四川两省对制丝用水进行了比较系统的研究。浙江丝绸科学研究院和浙江丝绸工学院，采用实验室配水缫丝试验结合各丝厂实缫试验的方式进行了研究，发现总碱度指标与茧层丝胶溶解率之间的线性关系十分良好，总碱度与解舒、缫折之间也有明显的关系，并于1974年初发表了研究报告。

作者等在此基础上，结合各丝厂的实践经验，提出了控制制丝用水水质应以总碱度指标为中心的观点。1975年末，浙江省制丝用水水质标准（试行草案）被批准在浙江省内试行。

从1975年起，四川省丝绸工业研究所对水质与生丝外观质量的关系进行了研究，试验用电渗析法处理制丝用水，取

得了初步成功。与此同时，浙江临海丝厂采用电渗析法处理制丝用水也获得成功，成为我国第一家采用电渗析水制丝的缫丝厂。用电渗析法处理我国碱度和硬度较高、电解质总量较大的制丝用水，看来是可取的。我国广大内陆地区的制丝工业正在发展，但水质普遍较差，严重影响生丝品质的提高。江、浙等沿海地区是我国制丝工业集中地区，由于人口密集，工农业发展水平较高，江、河的水质正在受到污染，已出现转向采用地下水的趋势，而地下水的含盐量往往较高，对制丝不利。电渗析处理方法对于改良这些地区制丝用水的水质将有重要意义。

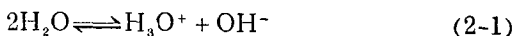
缫丝厂排放的污水含有丝胶蛋白质等有机物质，过去一直不经处理排入天然水体。因其化学耗氧量和生化耗氧量一般都超出国家规定的排放标准，故污水处理今后将成为我国缫丝工厂面临的问题之一。

第二章 水的化学性质

总的说来，水的化学性质是相当活泼的，同时又是足够稳定的。关于水与溶解于其中的物质间的化学反应，我们将在下一章讨论。关于水与桑蚕丝胶和丝素的相互作用则将在第四章中讨论。本节仅介绍水本身的电离问题和水对无机盐的水解作用。

一、水的电离和pH值

在液态水中，有一部分水分子以单分子态存在，另一部分水分子则以不同程度的缔合态存在。实际上在液态水中还有极少部分水以离解为 H_3O^+ 和 OH^- 的形式存在，如下式所示：



其中 H_3O^+ 称为水合氢离子（可简化写为 H^+ ）， OH^- 为氢氧根离子。

电离为正、负离子的水分子，在不同温度下是不同的。和所有可逆反应一样，它在一定温度下达到一定的动态平衡。此时，每单位时间内若有 n 个水分子电离为 H_3O^+ 和 OH^- ，则在同一时间内将有 n 对 H_3O^+ 和 OH^- 结合为中性水分子。因此，此时存在于水中的 H_3O^+ 和 OH^- 离子的数目恒定不变。根据质量作用定律，有

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = K \quad (2-2)$$

这里在某种分子（离子）的符号外面加上方括号，系表示该

分子（离子）的克分子浓度（克离子浓度）。在不同温度下， K 值是不同的。因为水的电离是很小的，故可以认为未电离的水分子的浓度 $[H_2O]$ 是一个常数，故式（2-2）可改写为：

$$[H_3O^+][OH^-] = [H_2O]^2 \cdot K$$

即 $[H_3O^+][OH^-] = K_w$ (2-3)

通常把由式（2-3）所定义的常数 K_w 称为水的离解常数。

对于纯水而言， H^+ 和 OH^- 的唯一来源是通过式（2-1）所示的水的离解，故

$$[H^+] = [OH^-]$$

则 $[H^+]^2 = K_w$ (2-4)

习惯上把水合氢离子（或简化称为氢离子，记作 H^+ ）的克离子浓度的负对数数值作为表示水中的氢离子浓度的指标，记作pH值，即

$$pH = -\log[H^+]$$

于是，从式（2-4）可得

$$-\log[H^+] = \frac{1}{2} \cdot -\log K_w$$

即 $pH = \frac{1}{2} \cdot -\log K_w$ (2-5)

不同温度下纯水的离解常数 K_w 和pH值如表2-1所示。

表2-1 不同温度下纯水的 K_w 和pH值

温度(°C)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
K_w ($\times 10^{-14}$)	0.86	1.89	3.80	5.95	12.6	21.2	35	53	74
$-\log K_w$	14.065	13.72	13.42	13.23	12.90	12.67	12.46	12.28	12.13
pH	7.033	6.86	6.71	6.62	6.45	6.34	6.23	6.14	6.07

由表可见，室温下纯水的pH值约为7.0，但在温度升高

时，氢离子浓度将增大，但氢氧根离子的浓度也将同时增大，仍维持相等，水仍是中性的。

但是如果有某种可电离的溶质溶入水中，并且它电离时可给出 H^+ 或 OH^- ，此时水中的 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 数值将不再相等。因为，无论是纯水还是加入了杂质，式(2-3)总是成立的，即仍有

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

对双方取负对数，则得

$$(-\log[H^+]) + (-\log[OH^-]) = -\log K_w$$

为方便起见，不妨把 $-\log[OH^-]$ 记作 pOH ， $-\log K_w$ 记作 pK_w ，则得

$$pH + pOH = pK_w \quad (2-6)$$

在 $20^\circ C$ 下，

$$pH + pOH = 14 \quad (2-7)$$

这就是说，即使体系中包含能给出 H^+ 或 OH^- 的溶质，从而使 $[H^+] \neq [OH^-]$ ，即 $pH \neq pOH$ ，但 pH 和 pOH 之和在一定温度下仍恒定不变。

例如，在室温下有0.001克分子的 $NaOH$ 溶入一升水中，因 $NaOH$ 完全电离，故产生浓度为 10^{-3} 克离子/升的 OH^- ，远远大于纯水中 $20^\circ C$ 下的 OH^- 的浓度(10^{-7} 克离子/升)，此时 $pOH = 3$ ，代入式(2-7)，得

$$pH = 14 - 3$$

$$pH = 11$$

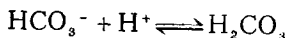
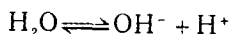
即此时溶液中的氢离子浓度为 10^{-11} 克离子/升，显然，此时溶液中 $[OH^-] > [H^+]$ ，我们称之为呈碱性。反之，如溶液中 $[H^+] > [OH^-]$ ，则称之为呈酸性。

二、水解

溶解在水中的盐的离子与水中的氢离子及氢氧根离子的相互作用称为水解。在处理制丝用水中，水解有着十分重要的意义。例如，如果在制丝用水中添加 Na_2SiO_3 ，可提高水对丝胶的膨润和溶解能力；又如在水中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 FeCl_3 ，可促进水中悬浮杂质的沉降等。这些都与水解作用有密切关系。现把不同类型的无机盐的水解作用分述于后。

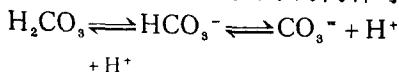
(一)强碱弱酸盐的水解 组成无机盐的阳离子在形成氢氧化物时是强碱，而阴离子在形成酸时是弱酸的盐称为强碱弱酸盐，如重碳酸钠(NaHCO_3)。从它的分子式来看，其中并不包含 OH^- ，似乎看不出加在制丝用水中后对于丝胶的膨润和溶解有什么促进作用。相反，分子式中存在 H ，难免使人怀疑它会增加水的酸性，从而使制丝用水的 pH 值接近丝胶等电点，不利于丝胶的膨润和溶解。

由于水中 H^+ 和 OH^- 的存在，重碳酸钠溶入水中后发生水解作用，其反应式如下：



由于 H_2CO_3 是弱酸，难以离解，故水中的 H^+ 被大量的 HCO_3^- 所结合，促使水的离解反应加剧进行，产生出更多的 H^+ 和 OH^- ， H^+ 又被 HCO_3^- 夺去，使水中游离着许多 OH^- ，从而使整个溶液呈现碱性， $\text{pH} > 7$ 。

在这里我们看到一个重要的事实，即 NaHCO_3 到了水中，离解出 HCO_3^- 以后，在下式所示的两种可能中：

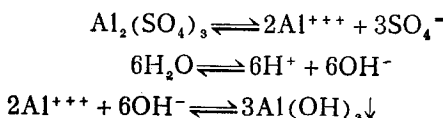


反应不是向右进行，而是向左进行。其原因完全在于它所对

应的酸（碳酸）是弱酸，酸愈弱，从酸中离解出氢离子的倾向愈微弱，而从水中夺取氢离子的倾向则愈强烈，它就愈能使水的pH值升高，呈现的碱性也愈强。

（二）弱碱强酸盐的水解 组成无机盐的阳离子在形成氢氧化物时是弱碱，而阴离子在形成酸时是强酸的盐称为弱碱强酸盐，如硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 。从它的分子式来看，只包含 Al^{+++} 和 SO_4^- ，似乎看不出添加硫酸铝对于制丝用水的净化有何帮助。相反，可能担心 Al^{+++} 和 SO_4^- 对生丝品质会有不良影响。

实际上由于水中氢离子和氢氧根离子的存在，硫酸铝进入水中后即发生水解作用，可以如下反应式表示：



反应式中的 Al^{+++} 夺取水中的 OH^- 而生成氢氧化铝沉淀，使水中的氢氧根离子大为减少，为了保持水中的氢离子和氢氧根离子的浓度的乘积为一常数（即 K_w ），必有更多的水分子电离为氢离子和氢氧根离子，结果使得水中的氢离子浓度大于氢氧根离子浓度，溶液的pH值下降。同时氢氧化铝絮状沉淀吸附水中杂质一并沉降，达到了净水的目的

所有的弱碱强酸盐的水解都消耗水中的氢氧根，使水的pH值下降。 FeCl_3 的情况也是如此。

（三）弱酸弱碱盐的水解 组成无机盐的阳离子在形成氢氧化物时是弱碱，阴离子在形成酸时是弱酸的盐称为弱酸弱碱盐。弱酸弱碱盐的水解比上述两种情况更为强烈，其阳离子部分与水中氢氧根相结合，阴离子部分与水中氢离子相结合。至于水解的结果使水的pH值增大还是减小，则取决于