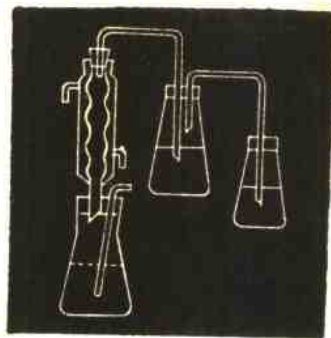


紡織工業技術叢書

亞氯酸钠的性质和漂白

紡織研究所編 紡織部科學研究所編



9021

62

紡織工業技術叢書

內 容 簡 介

在紡織工業中應用亞氯酸鈉漂白能夠縮短工藝過程和減少基礎投資，它的效果遠勝于傳統的退漿漂方法，在質量方面也具有不易損傷纖維、不易泛黃、外觀美觀、手感良好等優點，尤其適合于人造纖維和合成纖維的漂白。本書選譯了有關亞氯酸鈉漂白的國外資料十二篇，對亞氯酸鈉的性質、亞氯酸鈉的活化和設備的防腐等主要問題，都作了闡述。

本書可供印染工業工程技術人員、研究人員和該專業大專學校師生研究參考之用。

紡織工業新技術譯丛 亞氯酸鈉的性質和漂白

紡織科學研究院
染化室漂絲組

*

紡織工業出版社出版

(北京東黃城根紡織工業部內)

(北京市書刊出版登記證出字第16號)

北京人民教育印刷廠印刷·新華書店發行

*

787×1092 1/32 開本·3 12/32 印張·65 千字

1960 年 2 月初版

1960 年 2 月北京第 1 次印刷·印數 1~2000

定價(10) 0.50 元

目 录

- 一、亚氯酸盐的制备应用和性质.....(3)
- 二、亚氯酸钠.....(14)
- 三、論亚氯酸钠.....(23)
- 四、絨物的亚氯酸钠漂白.....(33)
- 五、亚氯酸钠漂白的几个問題.....(41)
- 六、不需特別設備的棉布亚氯酸钠漂白法.....(54)
- 七、亚氯酸钠漂白——用有机酯作为活性剂.....(57)
- 八、亚氯酸钠漂白中的防腐材料問題.....(66)
- 九、亚氯酸钠的漂白.....(70)
- 十、在酸性亚氯酸盐浴中减少二氧化氯
生成的方法.....(81)
- 十一、亚氯酸钠漂白对棉纖維的物理和化
学性质的影响.....(90)
- 十二、关于亚氯酸钠連續漂白装置.....(99)
- 十三、亚氯酸钠“候惜斯特”(HOECHST)平幅漂白.....(103)

紡織工業新技術譯叢

亞氯酸鈉的性質和漂白

紡織科學研究院
染化室漂染組^譯

紡織工業出版社

內 容 簡 介

在紡織工業中應用亞氯酸鈉漂白能夠縮短工藝過程和減少基建投資，它的效果遠勝于傳統的退漿煉漂方法，在質量方面也具有不易損傷纖維、不易泛黃、外觀美麗、手感良好等優點，尤其適合于人造纖維和合成纖維的漂白。本書選譯了有關亞氯酸鈉漂白的國外資料十二篇，對亞氯酸鈉的性質、亞氯酸鈉的活化和設備的工藝等主要問題，都作了闡述。

本書可供印染工業工程技術人員、研究人員和該專業大專學校師生研究參考之用。

紡織工業新技術譯丛 亞氯酸鈉的性質和漂白

紡織科學研究院^紡
染化室漂練組^染

紡織工業出版社出版

(北京東長安街紡織工業部內)

(北京市書刊出版業營業許可證出字第10號)

北京人民教育印刷廠印刷·新华書店發行

*

787×1092 1/32 開本·3¹²/₃₂印張·65千字

1960年2月初版

1960年2月北京第1次印刷·印數 1~2000

定價(10) 0.50 元

一、亚氯酸盐的制备应用和性质

A.C. 皆尼索夫 B.B. 须胥节 H.T. 沙曼诺夫

一、序言

近年来亚氯酸盐是当作一个有价值的漂白剂来应用的,最初制备法是由二氧化氯开始。



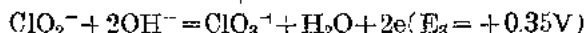
給呂薩克氏認為可以由分解漂白粉(在日光下)得到,同年,米隆氏制得亚氯酸鈣、鈉、鋇、鎂、銀,并确定了方程式,在20世紀开始,很多人系統地研究了它的化学性能,有人認為可从下式得到:



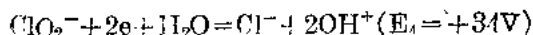
这反应产量甚高,故有重要的实际意义,但直到本世紀30年代,麦迪生才完成制备亚氯酸盐的技术方法,在40年代,特別在二次大战之后,許多有意义的技术方法都出現了。

二、亚氯酸盐的电化学反应制备法

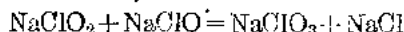
次氯酸盐和氯酸盐是用氯用冷和热的碱液作用而生成的,亚氯酸盐介于两者之間。可以理解,制备它必須在一定的条件下使氯和碱液作用,在实际上,反应几乎不进行,因为亚氯酸很



容易氧化成氯酸,而次氯酸有更高的氧化还原电位,更易起反



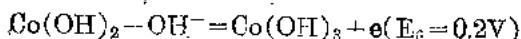
成，故亚氯酸很快氧化成氯酸了，按此，在加热次氯酸液生成的亚氯酸，不慢地和剩余的次氯酸起氧化作用，



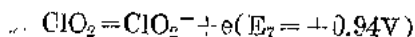
所以产量很低，一般制亚氯酸主要是还原二氧化氯(合成的)，但这也只有在少数场合下才能制成。

制备亚氯酸的困难处，是在于它的还原电位太高，极容易还原成 Cl^- (还原电位 $+0.8 \sim 0.76$)，一般还原剂都能使它还原，例如锌和铝，亚氯酸溶液一碰就生成氯化物了，硫化物存在时反应更是快。

第二个困难在于极大多数较弱还原剂，在与 ClO_2 作用时，还是会把亚氯酸氧化成氯酸。譬如氢氧化钴，许多地方推荐为很方便的还原剂。



这反应可能生氯酸盐 ($E_3 = +0.35\text{V}$)，但因为有更高的氧化电位，



故还是按此方程式进行，当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 进一步氧化成 CaO_2 ，再转到氢氧化钴时，就氧化了所得到的的一半的亚氯酸盐使之成为氯酸盐。

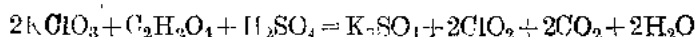
因此，要找一个还原剂，能使亚氯酸盐产量很高。而且不氧化成氯化物或氯酸盐，是有很多困难。

三、二氧化氯

如上所述，亚氯酸的原料是二氧化氯，故必须了解一下它

的制备和性质。

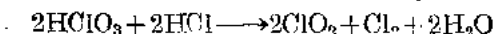
1815 年台維氏用 H_2SO_4 和 ClO_3^- 得到了它，后来用草酸和氯酸制备 (60°C)，最方便的方法，是在低温用草酸的硫酸溶液制备得到 CO_2 和 ClO_2 的混合气体



无爆炸危险

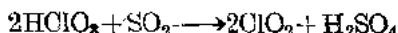
在文件上所載，得到 ClO_2 法有下列数种：

(一)以盐酸还原氯酸，其过程是先氯化，例如通过热钙悬浮液得到 KCl 、 KClO_3 ，然后冷却，使 KCl 结晶沉淀，再通入空气，氧化盐酸，



产生之氯气再进入悬浮液中利用。

(二)用混有空气之 SO_2 通过热氯酸溶液



也有以 NO_2 代替 SO_2 。

(三)加上硫酸和氯酸混合液(混有石膏)，得到固体块子，为了避免爆炸，要在混合液中通入空气。

除以上所述方法外，尚有很多方法(略)。

最重要的方法是借氯气氧气亚氯酸，或以电解法得到。

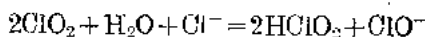
理論上最有兴趣的方法，是借氯酸的氧化还原法(缓冲溶液)、电位是 $+1\text{V} + 1.6\text{V}$ (約 1.3V)，还原剂的电位要低于 1V ，缓冲液用 $\text{Cr}^{+6}/\text{Cr}^{+3}$ 、 $\text{Ti}^{+3}/\text{Ti}^{+1}$

与此相同的方法，是过氯酸和硫酸，纤维素在 90° 作用，最近 ClO_2 是与别的不稳定氧化物在一起，由氯与臭氧作用生成，生成条件是光的照射下，也有在缓缓放电的条件下，用空

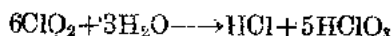
空气中的氧气氧化氯气生成。

ClO_2 是黄绿色气体，略有气味，在电火花下易起爆炸，在直接日光照射下，或在 60°C 以上亦然，纯净或与别的气体相混的气体在碰到许多有机物时亦会爆炸，低于 11°C 它凝成红棕色易爆炸之液体，它与液体氯在一起即生成一化合物，很安全，可以储存。

ClO_2 和足够量的 CO_2 或空气混在一起，而没有别的有机物(硫)存在时是很安全的， ClO_2 的水溶液具有少量淡黄色而有大量桔色时亦是安全的，这溶液要好好收藏，必须在暗处，并无氯化物存在，因氯化物是分解接触剂。

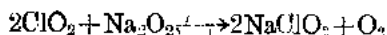


貯藏过程中平衡作用如下：

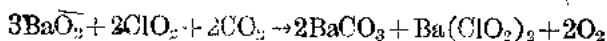


四、亚氯酸之制备

实验室中制备亚氯酸，在19世纪具有实际意义的方法，是

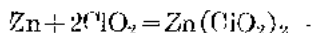


Na_2O_2 可以被 Ba_2O_4 、 Ca_2O_4 代替，合理的方法是用 CO_2 使生成沉淀。

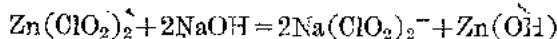


然后用 NaCl 和 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 作用，在真空度不高的情况下蒸馏，可得纯的 ClO_2 。代替金属的过氧化物法，是采用 H_2O_2 碱液或碳酸的悬浮液。

实验室最便当的方法是用锌粉和 ClO_2 的溶液作用，然后很快地分离多余之锌。

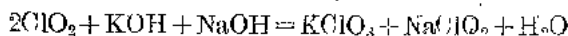


亚氯酸锌再转成亚氯酸钠。



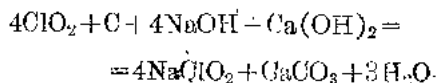
工业上制造亚氯酸有以下一系列方法。

(一)直接将 ClO_2 和碱相互作用,其缺点是一半的 ClO_2 变为无用之氯酸,为了很好分离 ClO_3^- 和 ClO_2^- ,即用等分子的 KOH 和 NaOH 。



为加速反应,可用金属之氢氧化物为接触剂。

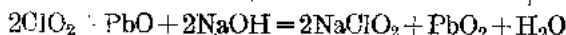
(二)将二氧化氯和空气混合后,通过悬浮着碳和钙的碱液。



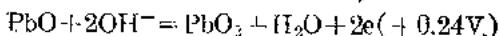
有人曾这样试验,将二氧化氯通过连在一起的玻璃瓶,各瓶子里放了20克 Na_2SO_4 ,37克 CaO ,25克木炭粉和360克水,可得92.5%的亚氯酸盐,在别的一个专利中推荐将二氧化氯和空气的混合气体通入70~90°C 1.5N NaOH 液中,此液含有15克 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和7克炭,然后加热到400~1000°C,得到含量93%的亚氯酸盐。

(三)二氧化氯和锌粉作用。

(四)二氧化氯通过悬浮有一氧化铅的碱液中,



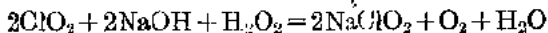
因电位反应



低于0.35V,可以使 ClO_2^- 氧化成 ClO_3^- ,因此不发生此反应,

同时亦不生成氯化物。因此在理論上氧化鉛的碱溶液是十分适合作 ClO_2 的还原剂, 碱溶液的濃度自 $0.1\text{N} \sim 1\text{N}$, 二氧化鉛很容易从溶液中除去, 在产品中无鉛的化合物。

(五) 以 H_2O_2 为还原剂

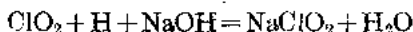


(电化学法)

(六) 用鈉汞合金二氧化氯直接和鈉作用生成亚氯酸。

(七) 用本法产量很高, 二氧化氯通入碱金属盐的溶液中去, pH 值为 $4 \sim 9$, 二氧化氯是通过一多孔性的阴极, 极上有过量的氢。

极上反应:



加入 H_2O_2 时, 反应进行良好。

(八) 有专利认为氨是良好的还原剂, 还有用硫的, 含硫物和有机物, 最老的专利认为用各种金属的氢氧化物来还原, 以求得高产量。

太强烈的还原剂如硫化鈉是不能用的, 因为他会使 ClO_2^- 成 Cl^- , 太弱的还原剂电位在 0.4 以上亦不能用, 因他会使 ClO_2^- 成 ClO_3^- (如 $\text{Co}(\text{OH})_2$), 因此可应用的还原剂在可能的条件下必须使这两个反应减至最小, 同时有两个条件:

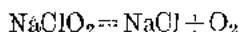
1. 价格低
2. 它的氢化物要能很易地除去。

五、亚氯酸钠的性质

亚氯酸钠有无水状态及三水分子结晶状态, 转换温度是 38°C , 干的无水亚氯酸钠是无色吸湿性物质, 很稳定, 能保存数年, 在热至 $180 \sim 220^\circ\text{C}$ 即变成



与强自热物质放在一起即行分解(平衡)。



与有机物在一起受冲击,即行爆炸,毒害程度约10~12克能致人死命,在水中能很好地溶解。

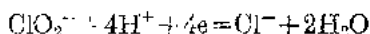
温度(°C)	5	17	30	45	60
NaClO ₂ 溶解度(%)	34	39	46	53	55

在水中亚氯酸并不水解,所以是个强酸,它的溶度积在 $K = 1.10 \times 10^{-2.88 \times 189}$ $K = 4.9 \times 10^{-319.0 \times 191}$ 在室温之下,1克酒精中可溶解60克亚氯酸钠。

在重金属存在时,能使亚氯酸钠部分分解,从溶液中蒸发出来,过量不多的碱能增加它的稳定性。

作为氧化剂来讲,亚氯酸钠的位置在次氯酸和氯酸之间,它的还原电位如下:

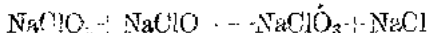
pH	4	7	8
E ₂₄	+0.79	+0.70	+0.66



亦即低于亚氯酸钠很多(当 pH=7 时为 1.20V)。

由于亚氯酸变成氯酸的电位很低(+0.35V),故它能自动进行,反应速度亦不是按比例进行的,在黑暗处或在含碱时,这反应几乎是不进行的。

在 pH=11 时,次氯酸很快氧化亚氯酸为氯酸。



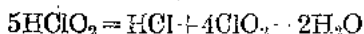
这反应或别的较强的氧化剂，在 $\text{pH}=8\sim 9$ 时，只生成二氧化氯。



在若干场合下，亚氯酸的漂白实质上是亚氯酸和氯的作用。



二氧化氯可以很简单地从 ClO_2^- 氧化得到。



或 $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} = 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

因此依靠介质的 pH 值的不同，亚氯酸可得到次氯酸、氯化物和二氧化氯。

在实际上很重要的，是在酸性溶液中亚氯酸仅氧化炭水化合物之醛基，并不损及羟基和不损害纤维素链，它和葡萄糖之间的平衡是：



产生了 ClO_2 和 HCl 。

关于亚氯酸不损及羟基的事，解释之为什么在利用亚氯酸漂白时虽然白度很高，但纤维素不受损伤。

六、亚氯酸钠的分析

在重量分析中，亚氯酸钠是转成 NaSO_3 的，不过在开始时可以用 HCl 代替硫来分解 ClO_2^- ，因为在这情况下反应不太激烈，在第一阶段过后，可加过量的硫磺，然后放入坩埚。

分析亚氯酸离子时，很便当地用碘法，在 2N 的硫酸溶液

中，亚氯酸从 KI 中釋出碘，釋出之碘用 $Na_2S_2O_3$ 滴定，此溶液中同时含二氧化氯时，要分两次滴，一次是滴定 $ClO_2 + NaClO_2$ ，第一次以空气通过溶液，逐去 ClO_2 ，然后滴定 $NaClO_2$ ，测 ClO_2 可用比色法。

在次氯酸和亚氯酸同时存在的情况下，可以用亚砷酸盐法，因为在砷盐溶液中，亚氯酸盐不能氧化亚砷酸，而别的一个試驗中，用碘法来测次氯酸和亚氯酸的总氧化当量。

Bnaeos氏曾用硫酸法来测定次氯酸和亚氯酸的溶液。

在1948年发表一法，基本原理是在 $NaHCO_2$ 溶液中使用次氯酸氧化肼。

分析 ClO^- ClO_2^- ClO_3^-

因亚氯酸氧化肼只有在酸性溶液中。快速而准确度又高的方法是利用碘法在各个不同的pH值之下，在 ClO_2^- 和 ClO_3^- 同时存在的情况下，以碘法测亚氯酸根，以一般的高氯酸钾法测 ClO_3^- 和 ClO_2^- 之总量。

Cl^- 和 ClO_2^- 在一起可以很便当用银定量法来测定，因为亚氯酸银的溶解度不小。

Bpaio氏試， Cl^- 和 ClO_2^- 可以用碘法测定， ClO_2^- 在酸性介质中釋出之碘量($KI + I_2$)要比中性介质中多五倍，而氯根釋出之碘量和介质毫无关系。

分析 ClO_2 別的一法，是用亚氯酸根和汞生成 $Hg(ClO_2)_2$ 生成鮮紅色的沉淀。

七、亚氯酸钠的应用

亚氯酸钠应用于纖維素紙浆，食品之漂白，在美国亚氯酸

鈉几乎排斥了次氯酸鈉,在德国由于缺乏必要的設備,故采用了不同效果的过氧化氫漂白,亚氯酸鈉用于水的加工上更是方便,价格比氯还便宜。

在紡織工业中用亚氯酸鈉漂白,可提高漂白速度,外观美丽,手感良好,金属的接触破坏作用,对于纖維的破坏作用,亚氯酸鈉几乎是沒有的,但重要的是亚氯酸鈉漂白能大大加快漂白过程,使它简单化和降低費用。

布依氏研究說,在漂白工程中,煮練是重要的一环,它的目的是去掉纖維素的共生物、木質、果胶等,而亚氯酸鈉就能使木質溶解,促进退浆,使纖維素共生物变成能溶于碱液的物质,因此除了韌皮纖維,煮練工程的必要性不存在了,这就大大縮短了漂白准备工程,促使实行直接漂白,并解决了污水問題。

正常的应用亚氯酸鈉的漂白过程,是酸性溶液, $\text{pH}=3\sim5$, $\text{pH}=2$ 时,对纖維素有激烈的损伤,酸化用醋酸、蟻酸或硝酸,温度 80°C , 此外,更有一般用的漂白法(或軋車法,即軋液后滾筒压榨脫水)用 NaClO_2 和 NaClO 的混合液(有效氯的比例是 $1:1.5$) 在 $40\sim60^{\circ}\text{C}$ $\text{pH}=8\sim9.5$, 然后汽蒸(在 100°C), 反应如下:



此反应仅在上述 pH 值条件下进行。

更詳細处方亦有人提起,棉布漂白时,粗棉布通过肥皂、純碱浴,充分浸透,然后进入 2% 亚氯酸鈉酸浴,重新浸透,若要求更好的浸透性,可以在 90°C 的碱浴中去除纖維素共生物,耐綸的漂白亦很简单。

韌皮纖維織物必須經過 1~2 次煮練，因此过程显得复杂些。

据文献記載，間断加工法亚氯酸钠漂白耗量为棉布 0.4%，連續的是 0.15~0.2%。

亚氯酸钠漂白的缺点，在于漂白液的强烈的腐蝕作用，必須用瓷料、塑料、特种鋼的設備来代替一般的漂白設備，或用金属設備用外加电流的办法或保护层的方法来保护。

亚氯酸的貯藏需要合适的条件。倘遇酸它会产生爆炸或产生有毒气体—— ClO_2 ，低亚硫酸钠使它着火，布和紙浸漬这溶液及干后，很易着火。

八、别的金属亚氯酸盐

首先得讲到亚氯酸鉍，它常常通过一替代反应作为别的复杂的金属的亚氯酸盐的原料，他的溶度是大的，在 0°C 时，100 克溶液中可溶 30.5 克 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ ，在 100°C 时有 44.7 克。

亚氯酸钾十九世紀初就得到了，意义不大，关于别的金属盐应当感谢李浮氏(Левин)，它研究了亚氯酸鋇、鋰、鈣、錫、鈦、鋅、鎘、鎳和别的金属，亚氯酸钾可以代亚氯酸钠用。

除了上述的鮮紅色的亚氯酸汞(二价)外，溶解度都差，呈黃色的亚氯酸鉛、銀，它們在 100 克溶液內， 0°C 时 0.035~0.17 克，在 100°C 时 0.41 和 2.11 克。

(罗瑞林自 Успех химии 1956 年)

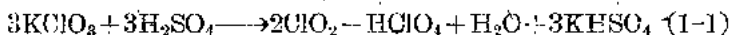
二、亚氯酸钠

增尾富士雄

亚氯酸钠是亚氯酸和氯酸钠混合无水物，他和二氧化氯有不可分割的关系，所以本文也从这两方面来讲。

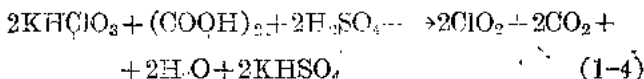
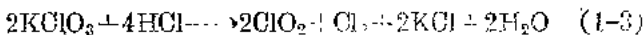
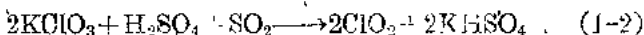
一、二氧化氯(ClO_2)的制造方法

在氯酸钾(KClO_3)上使硫酸作用而制成二氧化氯和过氯酸。



在这个反应中，如果用还原剂，那么过氯酸就还原而成为二氧化氯。

还原剂主要是用亚硫酸、盐酸、草酸、碳酸等



在用 HCl 时，混入氯，用有机酸时，须混入碳酸气。亚硫酸法把氯酸钠用 38% H_2SO_4 溶解，从灌水塔滴下，从下面通入亚硫酸气体的七倍的空气，使之冲淡和接触反应。

盐酸法有很多，现举例如下：

(一)从石灰乳变化所得的氯酸钙液和 HCl 从灌水塔滴下，从下面通入空气，所生成的二氧化氯和氯的混合物输送到苛性碱塔中去氯。