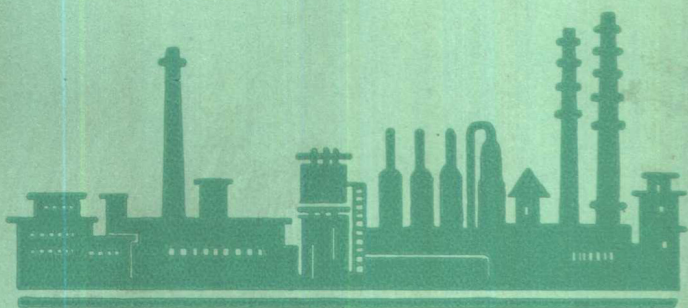


维尼纶凝固浴



轻工业出版社

维尼纶厂工人技术读本

维 尼 纶 凝 固 浴

北京维尼纶厂 编著

鲁裕汉 执笔

轻 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书通俗地介绍了凝固浴的基本原理，凝固剂的性质与选用，凝固浴制备和循环补正的流程、设备、运转操作、工艺计算和故障处理等。

本书可作为维尼纶厂新工人的培训教材，也可供维尼纶厂现有工人自学。

维尼纶厂工人技术读本

维 尼 纶 凝 固 浴

(只限国内发行)

北京维尼纶厂 编著

轻 工 业 出 版 社 出 版

(北京阜成路白堆子75号)

北 京 印 刷 一 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 $\frac{1}{32}$ 印张：5 字数：112 千字

1975年3月第一版第一次印刷

印数 1—6,600 定价：0.36 元

统一书号：15042 · 1327

前 言

“路线是个纲，纲举目张。”在毛主席的无产阶级革命路线指引下，在批林批孔运动的推动下，我国化学纤维工业战线上的广大革命职工，高举“鞍钢宪法”的光辉旗帜，深入开展“工业学大庆”的群众运动，掀起了“抓革命，促生产，促工作，促战备”的新高潮。

为了适应形势的发展，满足化学纤维工业战线上广大青年工人为革命学技术的迫切需要，我厂组织工人和技术人员编写了一套“维尼纶厂工人技术读本”。这套工人技术读本共分《维尼纶生产基本知识》、《维尼纶原液制造》、《维尼纶凝固浴》、《维尼纶纺丝与热处理》、《维尼纶后处理》、《维尼纶牵切纺》六册，可作为维尼纶厂培训新工人的教材，也可供维尼纶厂现有生产工人自学。

由于我们水平有限和缺乏经验，书中可能有不恰当甚至错误的地方，希望读者批评指正。

北京维尼纶厂

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

目 录

凝固浴概述	(1)
第一章 凝固剂	(3)
第一节 凝固原理	(3)
第二节 凝固剂的种类	(4)
第三节 凝固剂的选择	(6)
第四节 芒硝的性质	(8)
第五节 凝固能力与纤维结构的关系	(10)
第二章 凝固浴站	(12)
第一节 纺丝对凝固浴的要求	(12)
第二节 凝固浴站的任务	(18)
第三节 凝固浴工艺流程	(19)
第四节 布置及设备特点	(23)
第五节 原料、水、汽	(24)
第三章 凝固浴(一浴)循环	(27)
第一节 循环工艺	(27)
第二节 循环操作	(32)
第三节 循环设备	(39)
第四节 循环管理	(50)
第五节 事故处理	(52)
第四章 溶解与补正	(55)
第一节 溶解与补正工艺	(55)
第二节 工艺计算	(62)
第三节 溶解与补正操作	(65)
第四节 溶解机、稀硫酸槽、流量计	(71)

第五章 过滤	(75)
第一节 透明度与过滤.....	(75)
第二节 过滤器及过滤操作.....	(79)
第六章 蒸发浓缩	(84)
第一节 蒸发工艺.....	(84)
第二节 单效强制循环真空蒸发器.....	(87)
第三节 蒸发量的计算.....	(106)
第四节 蒸发操作.....	(110)
第五节 蒸发管理及事故处理.....	(117)
第七章 二浴	(120)
第八章 酸度及调节	(128)
第九章 分析法	(141)

凝固浴概述

维尼纶纤维的湿法纺丝过程是将聚乙烯醇原液由计量泵输送，经烛形过滤器过滤，从喷丝头小孔喷出后，进入凝固浴。因凝固浴中凝固剂的脱水作用，喷出的聚乙烯醇原液细流被凝固成纤维。

纺丝成形所使用的凝固浴，是由凝固能力较强的凝固剂（生产上常采用硫酸钠，即芒硝，分子式 Na_2SO_4 ）所配制成的近饱和的水溶液，由凝固浴站用循环泵向纺丝部位输送。

在纺丝机上使用过的凝固浴，由于凝固作用而发生以下一些变化：

1. 因聚乙烯醇原液脱出大量的水而浓度变稀；
2. 已凝固的纤维离开凝固浴时，带走了大量溶液，凝固浴的一些组成被消耗；
3. 由于热交换及热损失，使温度下降；
4. 由于杂质的混入，使透明度下降。

为了使凝固浴经纺丝成形使用后，再返回凝固浴站时还能继续循环使用，就必须根据上述变化进行相应处理。因此，凝固浴工艺包括循环、加热、补正、蒸发、过滤等过程。循环是用循环泵将循环槽内调配好的凝固浴，不断输送给纺丝部位成形使用，返液在循环槽内被重新调配。加热是凝固浴送往纺丝前，先经加热器，用蒸汽间接加热，以达到所要求的温度。补正是将凝固浴所被消耗的组成，经溶解、调配、过滤后，不断补入凝固浴循环液中。蒸发是以加热蒸发方式，将返液中带入的大量的水除去。过滤则是将凝固浴

循环液不断进行过滤处理，以保持其透明度。

由于成品质量对纤维色泽有一定的要求，凝固浴不仅提供聚乙烯醇纺丝成形，还担负中和聚乙烯醇原液中醋酸钠的任务。因此，凝固浴工艺还包括酸度调节及补正。

此外，凝固浴站还供给湿热拉伸所使用的循环液，并进行回收处理。

凝固浴工艺在生产中占有相当重要的地位。如凝固浴中断供应，纺丝就无法进行；如果不能按纺丝成形所要求的条件向纺丝部位供给凝固浴，就会影响纤维的质量。

下面将分章介绍凝固浴工艺的流程、设备、操作、事故处理等。

第一章 凝 固 剂

第一节 凝固原理

凝固是物质从液态转变为固态的过程。

维尼纶纤维湿法纺丝时，其凝固过程是个脱水过程，聚乙烯醇由原液细流状态，经脱水而凝固成纤维。

现将凝固脱水的原理叙述如下。

聚乙烯醇是带有许多极性羟基的高分子化合物，可溶于强极性的溶剂中。工业生产上，一般采用既经济又容易取得的水，作为聚乙烯醇的溶剂，并配制成一定浓度的原液来纺丝。

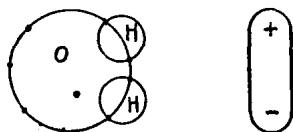
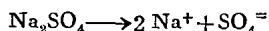


图 1 水分子偶极性

水分子是极性分子，它的电荷中心并非一致，分子一端带有阳电，分子另一端则带有阴电。如图 1 所示。

水分子这种偶极性，使电解质在水溶液中发生电离。例如，硫酸钠在水溶液中完全电离为带有正电荷的钠离子和带有负电荷的硫酸根离子，用下式来表示：



这些离子往往有很强的水合能力，把大量的水分子吸引在自己的周围，形成相当厚的水合层。如图 2 所示。

这种现象也叫电解质的水合作用。利用电解质这种特

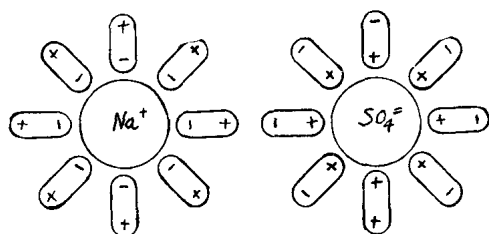


图 2 水合作用

性，可选用水合能力强的电解质，例如各种盐类的饱和溶液来作为凝固浴。当聚乙烯醇原液从喷丝头小孔喷出进入凝固浴后，原液中的偶极水分子，由于异电相吸的作用脱离聚乙烯醇，并被吸引至电解质离子的周围，形成水合层。聚乙烯醇由于失去水分子，即脱水，从原液状态凝固而变成了纤维。

第二节 凝固剂的种类

聚乙烯醇的湿法纺丝，是脱水凝固的物理过程，可采用各种具有脱水能力（即凝固能力）的凝固剂，配制成水溶液作为纺丝的凝固浴。

凝固剂的种类很多，一般选用具有较强的凝固能力的盐类。

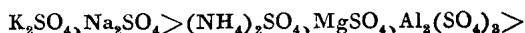
影响凝固剂的凝固能力，主要有三个因素：（一）凝固剂的性质；（二）凝固浴中凝固剂的浓度；（三）凝固浴的温度。

一、凝固剂的性质

以盐类作为凝固剂时，不同盐的凝固能力各不相同。这

是因为不同的离子所能吸附的水量不同，形成的水合层大小不同。

目前所知，可作聚乙烯醇纺丝凝固剂的无机盐类有：硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硫酸钠 Na_2SO_4 、硫酸钾 K_2SO_4 、硫酸锌 ZnSO_4 、硫酸铜 CuSO_4 、硫酸镁 MgSO_4 、硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、氯化钠 NaCl 等十余种。依其性质，凝固能力比较如下：



有机物质如醇、酮、酯等，对聚乙烯醇原液也有凝固能力，但一般都很小，只有无机盐脱水能力的 $\frac{1}{2}$ 到 $\frac{1}{4}$ 。因此，到目前为止，还没有发现一种有机物质，可以用作聚乙烯醇纺丝的凝固浴。

二、凝固剂的浓度

凝固剂是溶于水中配制成凝固浴供纺丝使用的，这时电解质离子周围已吸引了水分子，已经具有水合作用。因此，凝固浴中凝固剂的浓度，对凝固能力有很大影响。浓度越高，凝固能力越强。反之，浓度较低时，电解质离子的水合作用已经很充分，没有多大能力再去吸引原液中的水，因而失去了凝固能力。

随着凝固剂浓度的增加，溶液中离子数量增加，凝固能力也增强。当凝固浴采用盐类的饱和溶液时，其凝固能力最强。

各种盐类在水中的溶解度各不相同，所获浓度不同，其凝固能力也不同。几种盐类饱和溶液的凝固能力，比较如下：



三、凝固浴的温度

由于各种盐在不同温度下的溶解度各不相同，温度的高低会改变凝固浴的饱和浓度，因而凝固能力随温度不同而发生变化。

即使凝固浴浓度不变，温度改变时，由于电解质离子的水合能力发生了变化，其凝固能力也会改变。

第三节 凝固剂的选择

凝固剂种类虽然较多，但不一定都适用。选择适用的凝固剂，要从以下几方面考虑：

一、凝固能力

用“最大凝固力”的方法，选择凝固能力较强的凝固剂。

最大凝固力 = 凝析力 $\times$ 饱和浓度

凝析力为一定量的聚乙烯醇原液在明显凝固时，凝固浴

表 1 几种盐的最大凝固力

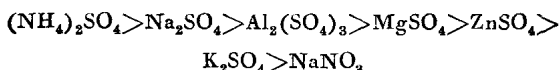
电 解 质	凝 析 力 ($1/n$)	饱 和 浓 度 (N)	最大凝固力 ($1/n \times N$)
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	1.00	8.30	8.30
$\text{Na}_2 \text{SO}_4$	1.43	4.85	6.95
$\text{K}_2 \text{SO}_4$	1.43	1.43	2.04
Zn SO_4	0.71	6.50	4.65
Mg SO_4	1.00	6.28	6.28
$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3$	1.00	6.73	6.73
Na NO_3	0.28	7.45	2.03

中凝固剂的当量浓度(n)的倒数。凝析力数值愈大,也即明显凝固时凝固剂的当量浓度愈小,表明凝固能力愈大。

式中饱和浓度(N)也采用当量浓度。

表1列举几种盐的最大凝固力。

由表1可见,其凝固能力比较如下:



二、凝固浴温度

如果某种凝固剂要在50°C以上的温度,才有足够的凝固能力,就不宜选用。因为这样高的温度,纺丝时的操作因烫手而感到困难。特别是聚乙烯醇纤维,在未经热处理前,于此高温下,将产生溶解现象。

三、经济 性

工业生产,由于凝固剂消耗量大,必须考虑其成本和是否经济。还要注意来源是否容易取得。

四、化学稳定性

凝固剂应具有一定的化学稳定性,以利于工艺控制、操作及回收处理。

硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,就凝固能力来说是最强的,也比较经济,但在纺丝时,遇到90°C以上的原液,就会分解生成氨气,不仅凝固剂本身变性,车间空气也被污染,因此,工业生产上不选它作凝固剂。

从上述四个方面来考虑,工业生产广泛选用硫酸钠(芒硝)作为凝固浴。结晶芒硝是粘胶纤维厂的副产物,是维尼

纶生产最为经济的原料之一。无水芒硝来源很丰富，也较经济。

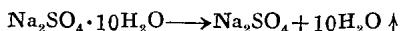
第四节 芒硝的性质

芒硝是一种中性强电解质盐类，溶于水中成为离子状态。

芒硝在维尼纶厂常见的有两种：一种是来源于粘胶纤维厂副产品，称为结晶芒硝，分子式是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ；另一种是来自天然矿产品，称为无水芒硝，分子式是 Na_2SO_4 。

结晶芒硝是冰晶似的结晶水合物，为单斜晶系大棱晶，大晶粒无色透明，小晶粒外观呈白色。味苦咸而有冷感。

结晶芒硝经风化或加热失去水分而成为无水芒硝：



无水芒硝呈白色粉末状，有几种晶态，如斜方晶体、单斜晶体等。

结晶芒硝和无水芒硝在化学性质上无区别，在某些物理性质上有所不同，如表 2 所示。

表 2 芒硝的物理性质

	结 晶 芒 硝	无 水 芒 硝
比 重 (20°C)	1.464	2.698
熔 点 (°C)	31	884
溶解热 (18°C)	+18.76 (1)	-0.26 (2)
千卡/克分子	吸 热	放 热

(1) 一克分子结晶芒硝溶解在 400 克分子水中。

(2) 一克分子无水芒硝溶解在 400 克分子水中。

无水芒硝在空气中，当温度低于 32°C 时，吸收水分，放出热量。吸收水分后，易产生结石现象。因此，无水芒硝在保管过程中，要注意防潮，不然发生结石现象，难于溶解。

结晶芒硝在 32.38°C 以下为稳定的固相，当温度升高到 33.4°C 以上，就在自身结晶水中溶化。当结晶芒硝还有吸附水时，溶化过程加快。因此，夏天保管结晶芒硝时，要注意这个特性，避免大量芒硝因溶化而损失。

表 3 不同温度下芒硝的饱和浓度

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	饱 和 浓 度		温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	饱 和 浓 度	
	(%)	(克/升)		($^{\circ}\text{C}$)	(克/升)
0	4.5	48	32.38	33.2	430
10	8.2	89	38.15	32.65	429
15	11.7	132	55	31.9	419
20	16.1	186	70	30.5	390
25	21.9	278	90	30	378
30	28.0	375	100	29.9	375

由图 3 可见，液相固相平衡时，在 32.38°C 以下，固相为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 冰晶型；在 32.38°C 以上，固相为 Na_2SO_4 斜方晶型；在 233°C 以上，固相为 Na_2SO_4 单斜晶型。可见在温度较高时，如果芒硝溶液浓度饱和而发生沉析时，沉析出来的即是无水芒硝(Na_2SO_4)。

粘胶纤维厂副产物结晶芒硝的组成中，含有约 40% $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，1% ZnSO_4 ，2% H_2SO_4 及少量不溶物。 ZnSO_4 本身也是一种凝固剂，凝固浴中含有一定量的 ZnSO_4 时，不论对纤维质量以及对工艺都有一定的好处。 H_2SO_4 是用来分解原液中的醋酸钠，为凝固浴的必要组分。原料中的不溶

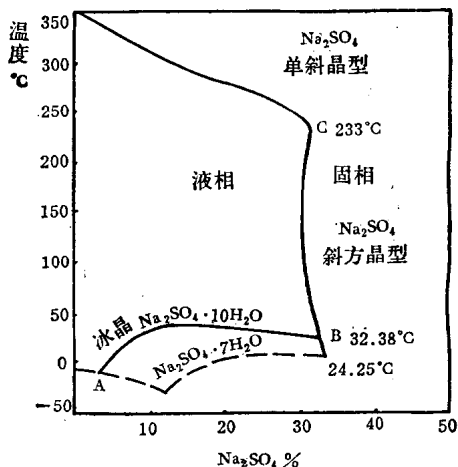


图 3 芒硝溶解特性图

物，则影响凝固浴的透明度，必须设法除去。

无水芒硝比结晶芒硝难溶解，溶解时要充分考虑搅拌问题。无水芒硝溶解时虽然是放热反应，但由于散热损失，仍然需要在加热下，保持一定的温度进行溶解。无水芒硝中含有硫酸钙 CaSO_4 、硫酸镁 MgSO_4 等杂质，影响凝固浴透明度和酸度调节，使用时应设法将杂质除去。

第五节 凝固能力与纤维结构的关系

从喷丝头小孔喷出的圆柱形液流，与凝固浴接触时，外层首先脱水凝固。当凝固能力较差时，圆柱液流外层凝固比较缓慢，内部的水可以在外层未结成牢固的皮层之前，逐渐向外扩散，这时内外的凝固条件相差不大，脱水比较均一，