

亚麻织物全无氯漂白新工艺的研究

摘要

本文从理论上和实验上详细研究了利用环保型漂白剂过氧乙酸作为两步漂白法中的初漂剂对亚麻织物漂白的新工艺。对于第一步漂白工艺，以过氧乙酸为漂白剂，并将其作为主要研究对象，详细探讨了过氧乙酸的工业合成及保存的最佳条件；详细分析了各种因素（浓度、温度、漂白时间、稳定剂、PH 值等）对过氧乙酸漂白效果的影响，并通过“优化筛选”确定了过氧乙酸的最佳漂白工艺条件，并对过氧乙酸和次氯酸钠的漂白效果进行了对比实验。结果表明，过氧乙酸的漂白效果，要优于次氯酸钠。本文还研究了过氧乙酸对亚麻中木质素去除的效果。

对于两步漂白工艺的总体研究，分别研究了以过氧乙酸为初漂剂，过氧乙酸、双氧水为复漂剂，进行了亚麻织物漂白效果的研究；并通过工业化放大实验在漂白效果与经济成本上与现行的次氯酸钠初漂、双氧水复漂工艺进行了对比。结果表明，亚麻织物经预处理后，采用过氧乙酸为初漂剂、双氧水为复漂剂的漂白工艺，所漂白的亚麻步不仅在白度值、抗拉强度、毛细管效应等漂白效果上均能达到行业标准，而且在生产成本上也与次氯酸钠漂白工艺成本相符。实验证明，本法完全可以取代目前工业上所采用的与氯有关的漂白工艺，将大大改善亚麻漂白对环境的影响，实现亚麻纺织工业污染控制达标。本实验为亚麻织物全无氯漂白新工艺的工业化应用提供了很好的基础。对促进我国纺织工业发展，提高亚麻产品质量会带来巨大贡献，它有广阔的市场前景和很大的社会、经济效益，为增强我国亚麻纺织工业的国际竞争力，具有重大现实意义。

关键词 亚麻织物； 过氧乙酸； 次氯酸钠； 全无氯漂白

Research on the Bleaching Technique for Flax Textile with Total Chlorine Free Method

Abstract

In this paper, we theoretically and experimentally discussed a new bleaching technique using environmental friendly peracetic acid as initial bleacher for flax textile by two-step Total Chlorine Free (TCF) method. For the first-step bleaching, peracetic acid is to analyze the effect of various factors (concentration, temperature, bleaching time stability and PH on peracetic bleaching, as well as to determine the best bleaching conditions with peracetic acid through optimum choosing. By comparing the bleaching results of peracetic acid and sodium hypochlorite, it is shown that peracetic acid is better than sodium hypochlorite in bleaching. The impact of peracetic acid on the removal of lignin in flax is also studied in thesis.

For the general two-step bleaching technique, peracetic acid are used as the initial bleacher, peracetic acid and hydrogen peroxide used as the further bleacher, to investigate the bleaching effect of flax textile, and are compared with the technique that sodium hypochlorite is used as initial bleacher and hydrogen peroxide as further bleacher through industrial tests. It is concluded that the bleached flax textile can not only meet the HB standards in whiteness, strength of extension and capillary effect by the two-step bleaching technique after pretreatment, but also match the bleaching technique of sodium hypochlorite in production cost. It is proved through experiments that this technique can well substitute the common-adopted bleaching techniques concerned with chlorine in present industry, and will greatly improve the influence of flax bleaching over the environment, and will attain the aim of controlling the linen-textile industry pollution. The results of the experiments lay a promising foundation for the adoption of the new TCF bleaching technique for flax textile, and will make great contribution for promoting the progress of our country's flax textile industry and improving flax textile quality. It would have widen market prosperity, huge economy and social profit, and will be greatly meaningful for enhancement of international competence of our country's linen-textile industry.

Key Words flax textile; peracetic acid; sodium hypochlorite; Total Chlorine

free bleaching.

目 录

└─┬─┐ 文摘

└─┬─┐ 英文文摘

└─┬─┐ 第 1 章绪论

└─┬─┐ └─┬─┐ 1.1 课题研究的背景及意义。

└─┬─┐ └─┬─┐ 1.2 漂白技术的现状和发展趋势

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.2.1 含氯漂白技术

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.2.2 无元素氯漂白技术

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.2.3 全无氯漂白技术

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.2.4 生物漂白技术

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.2.5 国内外漂白工艺的比较

└─┬─┐ └─┬─┐ 1.3 亚麻的结构和化学性质对漂白的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.3.1 亚麻的结构和形状

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.3.2 亚麻纤维的化学组成

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 1.3.3 木质素

└─┬─┐ └─┬─┐ 1.4 本课题研究的目的是内容

└─┬─┐ 第 2 章漂白剂过氧乙酸的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ 2.1 过氧乙酸的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.1.1 过氧乙酸的性质

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.1.2 过氧乙酸的合成原理

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.1.3 实验仪器和药品

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.1.4 过氧乙酸含量的测定

└─┬─┐ └─┬─┐ 2.2 过氧乙酸合成工艺的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.1 合成时间对过氧乙酸合成的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.2 硫酸用量对过氧乙酸合成的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.3 冰醋酸与双氧水配料比对过氧乙酸合成的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.4 添加剂用量对过氧乙酸合成的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.5 温度对过氧乙酸合成的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.2.6 实验结果与讨论

└─┬─┐ └─┬─┐ 2.3 过氧乙酸稳定性的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.3.1 稳定剂对过氧乙酸稳定性的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 2.3.2 温度对过氧乙酸稳定性的影响

└─┬─┐ └─┬─┐ 2.4 本章小结

└─┬─┐ 第 3 章漂白剂过氧乙酸漂白效果的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ 3.1 实验方法

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.1.1 实验仪器、药品和材料

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.1.2 毛细管效应测量方法

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.1.3 木质素的测定方法

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.1.4 亚麻织物的预处理

└─┬─┐ └─┬─┐ 3.2 氧乙酸实验室漂白亚麻织物的研究

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.2.1 过氧乙酸漂白原理

└─┬─┐ └─┬─┐ └─┬─┐ 3.2.2 漂白剂过氧乙酸的优点

□3.2.3	各种因素对漂白效果的影响
□3.2.4	实验结果与讨论
□3.3	本章小结
□第4章	亚麻织物漂白工艺的研究
□4.1	亚麻织物实验室漂白工艺的研究
□4.1.1	用过氧乙酸进行初漂、二漂的漂白实验
□4.1.2	用过氧乙酸进行初漂、双氧水二漂的漂白实验
□4.1.3	结果与讨论
□4.2	亚麻织物工业化漂白工艺的研究
□4.2.1	工业化漂白工艺条件研究
□4.2.2	工业化实验内容
□4.2.3	实验结果与讨论
□4.3	对比实验
□4.3.1	两种漂白工艺条件
□4.3.2	结果与讨论
□4.3.3	两种漂白工艺经济效益分析
□4.3.4	结果与讨论
□4.4	本章小结
□结论	
□攻读硕士学位期间发表的论文	
□参考文献	
□致谢	

第1章 绪 论

1.1 课题研究的背景及意义

亚麻制品具有透气性、吸湿性、清爽性和抗菌性能良好等特点。因此,亚麻纤维被誉为“植物纤维中的皇后”,广泛应用于服装、鞋袜、家居、室内装潢、汽车及飞机等装饰用品。八十年代初世界上掀起了“亚麻热”,进入了亚麻纺织工业史上的第二次兴盛时期^[1-3]。

白度是提高亚麻制品观赏性和质量的重要指标,所以,漂白是亚麻制品加工过程中的一个重要环节。由于亚麻纤维中杂质含量比较大,其中木质素的含量高达 20%以上,经过沤麻以及亚麻纱的前期处理后,亚麻纤维的化学成分组成与棉纤维仍存在较大的差异^[4-5],见表 1-1:

表 1-1 亚麻纤维与棉纤维化学成分组成对比

Table1-1 The contrast between flax fiber composition and cotton fiber composition

	纤维素	半纤维素	木质素	果 胶	脂腊质	灰 份	其 它
亚麻	70~80	12~15	2.5~5.0	1.4~5.7	1.2~1.8	0.8~1.3	0.8~1.3
棉	93~95	—	1.0~2.5	1.0~1.5	0.3~1.0	0.3~0.6	1.0~1.5

从表 1-1 可以看出,亚麻织物中半纤维素和木质素含量明显高于棉织物,其中木质素由于具有苯丙烷结构^[6],在漂白过程中难以去除。因此亚麻的漂白比棉织物的漂白要困难得多,成为制约亚麻工业发展的障碍之一。

中国是仅次于独联体的世界第二亚麻资源大国,黑龙江省又是我国的亚麻种植和纺织基地。亚洲最大的亚麻生产企业哈尔滨亚麻集团,其产品 95% 出口国外^[6]。特别是我国在加入 WTO 之后,随着人们崇尚自然、回归自然意识的加强,亚麻产品的出口将会有更好的前景^[2]。但是,我国亚麻生产企业的技术水平同国外相比还落后。从亚麻漂白工艺看,目前,我国亚麻纺织行业普遍使用含氯漂白剂对亚麻进行漂白^[4,7],含氯漂白剂虽能较好的去除木质素并达到良好的漂白效果,但其在漂白的同时生成二恶英等有机氯化物,这些有机氯化物具有致癌性、致畸变性、致突发性及多发性脑神经病等,并且具有积累毒性^[8-10]。它们溶解在漂白废液中或沉淀在织物纤维表面,给环境带来严重的污染,威胁人类的健康。很多发达国家已经制订政策、法规,严格限制含氯漂白剂的使用,并且把漂白废水中可吸附有机卤化物 AOX(Absorbable Organic Halogens) 的浓度作为控制指标之一^[11]。由于我国的亚麻生产企业仍

使用含氯漂白剂对亚麻制品进行漂白,所以,出口的产品在国际市场上缺乏竞争力,销售价格一直在低水平上徘徊。为了提高我国亚麻产品在国际市场上的竞争力,保证产品销售的价格和数量,符合环境保护的要求,急需对现有的漂白工艺进行改造。

国外先进的亚麻漂白技术是使用二氧化氯作为漂白剂,虽然在一定程度上减轻了环境污染,但二氧化氯本身毒性大,腐蚀性强,对生产设备要求较高,增加了生产成本^[12,13]。因此,开发一种不产生有机氯化物的全无氯漂白工艺成为当今国际纺织工业研究的热点。

本课题正是适应目前的工业需要,研究了一条适用于工业化生产的、既能达到漂白效果又对环境污染很小的全无氯漂白工艺路线。

1.2 漂白技术现状及发展趋势

漂白技术是纸浆生产和纺织品加工中的一个重要工艺环节,漂白的效果直接影响产品的性能和质量,因此受到国内外研究人员的广泛关注,近年来,在漂白药剂、漂白机理及漂白工艺等方面进行了大量的研究工作。

在漂白工艺中使用的漂白技术有^[14~17]:含氯漂白技术、无元素氯漂白技术(ECF, Elemental Chlorine Free)、全无氯漂白技术(TCF, Total Chlorine Free)、生物漂白技术等。下面简单介绍一下这些漂白技术:

1.2.1 含元素氯漂白技术

含氯漂白技术在漂白过程中使用氯气、次氯酸盐做漂白剂。这些漂白剂氧化性强,漂白和脱木质素能力好,对纤维素降解能力小,并且价格便宜、工艺成熟,在很长一段时间里,次氯酸钠被认为是亚麻织物的理想漂白剂,至今在我国仍被广泛采用^[15,18]。但它们存在的最大问题是在漂白的同时生成许多有机氯化物,也就是说在氧化脱色的同时发生了氯化反应。1985年,美国科学家首先从漂白废液中检出了剧毒物质二恶英(dioxin)。至今已经在含氯漂白液中检出 PCDDs(多氯二苯-对-二恶英)与 PCDFs(多氯二苯呋喃)等二恶英类物质 200 多种,其中十多种是有剧毒的。另外利用次氯酸盐漂白时产生较多的三氯甲烷、 α -卤代醛类等物质。这些有机卤化物具有致癌性、致畸胎性、致突发性及多发性脑神经病变等,并且具有积累毒性。它们溶解在漂白废液中或沉淀在织物纤维表面,给环境带来严重的污染^[19]。国外技术发达国家,特别是西方国家在经历了二恶英对食物的污染风波后,纷纷制定了严格的环境法规,限制含氯漂白剂的使用,并把漂白废液中的 AOX 含量作为一个重要

的控制标准^[9]。

1.2.2 无元素氯漂白技术

为减轻环境污染,发展了无元素氯漂白技术(ECF)即在漂白过程中使用二氧化氯和亚氯酸盐做漂白剂。其漂白效果以及木质素去除程度都很好,并且对纤维损伤小于氯气和次氯酸盐,是一类高选择性漂白剂。另外,由于它们不与有机物发生氯化反应,因而不产生有机氯化物,现在越来越多地被用于纸浆及各种织物的漂白工艺^[12,13]。但是,二氧化氯和亚氯酸盐在使用中仍存在毒性大、稳定性差等问题。二氧化氯是剧毒、爆炸性气体,漂白工艺中使用的是二氧化氯的水溶液,由于二氧化氯气体的挥发性而造成严重的设备腐蚀和工作环境恶劣。亚氯酸盐在漂白过程中发生歧化反应放出二氧化氯,所以在用亚氯酸盐漂白时也存在二氧化氯逸出的问题。为了解决这个问题,国外企业多采用密封高压设备进行亚麻纤维的漂白^[20]。

1.2.3 全无氯漂白技术

全无氯漂白技术(TCF),是八十年代末和九十年代初发展起来的新兴漂白技术^[19]。TCF漂白完全不使用氯及含氯的化合物,从而消除了有机氯化物对环境造成的污染,符合环境保护的要求,所以越来越受到人们的重视,成为漂白技术的发展趋势^[21~23]。全无氯漂白技术使用的漂白剂主要有双氧水、有机过氧化物(如过氧乙酸)、无机过氧酸盐、臭氧等。含氧漂白剂氧化性强,对织物中的色素有强烈的氧化作用,因而漂白效果很好。由于这些含氧漂白剂各自的特点不同,因而在漂白工艺中的作用也各不相同。有机过氧化物大多用于消毒剂,只在特殊情况才偶尔用于织物漂白。无机过氧化物(如过氧化硼酸钠、过氧化硼酸钾、过氧化碳酸钠)由于价格昂贵,一般只用于高级增白洗衣粉中,极少直接用做工业漂白剂^[24]。双氧水价格便宜,生产工艺简单而成为工业漂白中使用量最大的含氧漂白剂,但它的最大缺点是对木质素的去除作用很弱,因而多用于含木质素较少的纤维漂白工序^[25~27]。臭氧的氧化性比双氧水强,同时又具有较好的去除木质素作用,是一种良好的漂白剂,但它的选择性极差,对纤维素有较强的降解作用,一般只能用于织物的初级轻度漂白^[25,28]。过氧乙酸氧化电位较高(0.986V)与亚氯酸钠相近(1.073V),氧化性强并且对木质素具有较强的去除作用^[29]。近年来,国内外学者对用过氧乙酸替代次氯酸钠的研究很活跃,主要集中在对木材的预处理阶段^[30~34]。目前,还没有过氧乙酸应用于纺织物漂白的文献报道,所以,本论文探讨性地

研究了用过氧乙酸作漂白剂,对亚麻织物进行初次漂白,以有效降低亚麻织物中木质素的含量。

1.2.4 生物漂白技术

生物漂白技术是近年来发展的一种新技术,由于对环境没有污染而倍受学者的关注。生物漂白是利用微生物或木素水解酶处理纸浆和织物,以降解纤维中的非纤维素部分,特别是木质素,达到漂白的目的^[35]。各国科学家对数以百计的真菌、细菌进行了筛选研究,已发现几十种具有脱除植物纤维中非纤维素组分功能的菌种,研究较多的是白腐担子菌属,它们在生长过程中产生多种胞外酶,其中包括半纤维素酶、木聚糖酶、木质素双氧水酶等,这些酶可以使纤维中的非纤维部分,特别是得到有效的降解,达到生物漂白的目的^[36~39]。目前,生物漂白技术在工业上应用还存在着很多技术上的问题,如微生物漂白时速度很慢并且对纤维抗拉强度损失较大等。因而,在现行的木浆漂白中一般用作预处理工艺。但由于生物漂白对环境极其有利,而成为漂白技术的发展趋势。

1.2.5 国内外漂白工艺的比较

漂白技术研究的另一方面是漂白工艺的研究。在实际漂白过程中,为了发挥各种漂白剂的特点,保证织物的最佳白度,经常采用多段漂白工艺,即多次漂白,每次使用不同的漂白剂或不同的漂白条件,几次漂白组合成一种完整的漂白工艺。组合式漂白工艺可以使色素和木质素在不同阶段被除掉,最终达到良好的漂白效果。目前,国内亚麻纤维的漂白工艺是:碱煮练→水洗→酸煮练→水洗→次氯酸钠漂白→双氧水漂白,漂白结果:白度值 $\geq 80\%$,抗拉强度 $\geq 800\text{N}$ ^[19]。它的优点是技术成熟,成本低;缺点是利用次氯酸钠漂白时产生有机氯化物,对环境污染大^[21]。国外最先进的亚麻织物的漂白工艺为:碱煮练→水洗→酸煮练→水洗→二氧化氯(亚氯酸钠)漂白→双氧水漂白,漂白结果:白度值 $\geq 80\%$,抗拉强度 $\geq 900\text{N}$ 。它的优点是漂白时不产生有机氯化物,对环境污染小;缺点是对设备的耐腐蚀性及密封性要求高^[12,17,20]。

由此可见,即便是国外最先进的亚麻漂白工艺仍使用了二氧化氯这样毒性很大的漂白剂。目前,全无氯漂白技术在工业上的应用还未见报道。因而,本论文对生产工艺简单、环境污染小、漂白效果好的全无氯漂白工艺进行了研究,为全无氯漂白技术在工业上应用提供了一些必要的技术参数。

1.3 亚麻的结构和化学性质对漂白的影响

1.3.1 亚麻的结构和性状

亚麻纤维存在于亚麻植物茎部的韧皮组织中，属于天然植物纤维，单纤维为初生韧皮纤维细胞，一个细胞就是一根单纤维。亚麻单纤维是一种胞壁较厚的、细长的纺锤形细胞，细胞内部有空隙，单纤维细胞借助胶质粘连在一起形成束纤维，因为没有更多留有空气的条件，因此其导热性能极佳。夏季里，一件亚麻服饰就是一部贴身的天然空调。单纤维独特的纺锤形结构和橡胶质斜力孔，使亚麻纤维吸湿放湿速度快，对周围环境温湿度的跟踪能力极强，因此，亚麻织物的透气比率高达 25% 以上，亚麻能吸收其自重 20% 的水份。是同等密度其它纤维织物中最高的。此外，由于亚麻纤维中半纤维素和木质素等物质含量较高，还具有防紫外线，抗菌等优点。亚麻纤维取向度达 74~90%，接近于苧麻，而高于棉。双折射率为 0.062~0.068，结晶度在天然植物纤维中也是比较高的，单纤维抗拉强度和刚性都远大于棉纤维，手感粗硬，因此，亚麻织物挺刮、清爽，但弹性差、易折皱。亚麻较高的结晶度也使得其染色性能较差。亚麻纤维浸水吸湿以后，在温度为 21~24℃，相对湿度为 69~74% 的大气条件下蒸发，经 4.5 小时即可阴干，比苧麻纤维慢，比棉纤维快。因此亚麻织物较棉织物穿着舒适、卫生，有优异的服用性能。可见，由于亚麻纤维独特的结构，使其具有了其它植物纤维无法比拟的优良性能。八十年代以来，亚麻织物越来越受到人们的青睐^[4,40]。

虽然亚麻纤维具有优良的性能，但对其漂白和染色却比棉纤维困难得多，这不仅与亚麻纤维中木质素等杂质含量较高有关，还与亚麻纤维的微观结构有关。亚麻纤维的微观结构与棉纤维存在着较大的差异。

表 1-2 亚麻纤维与棉纤维的微观结构比较

Table 1-1 The contrast between flax fiber microstructure and cotton microstructure

	取向度 f_c	结晶度 X_c	倾角
亚麻纤维	0.93	66.8%	13.4°
棉纤维	0.64	49.0%	22.5°

亚麻纤维的结晶度高于棉纤维，说明亚麻纤维中大分子排列整齐、密实、缝隙孔洞较少，分之之间各个基因的结合力相互饱和，纤维吸湿困难，变形小，表现为织物吸湿性差，漂白时漂白剂渗透困难，造成漂白效果差，染色

时表现为上染率低。

亚麻纤维的取向度高于棉纤维，而取向度高则说明大分子排列方向与纤维轴向的符合程度高，因此，纤维的拉伸强度高，伸长能力小，弹性差。对漂白剂和染色剂的渗透能力低。

亚麻纤维的倾角小，说明亚麻原纤维排列平行度高。光线照射时，在纤维表面发生逐层反射与折射。从纤维内部各层反射出来的强度不同的光，部分被纤维吸收，部分回到纤维表面，形成一散射层，所以光线不耀眼^[41~43]。

1.3.2 亚麻纤维的化学组成

亚麻纤维的主要成分为纤维素，含量达 70~80%，呈白色。除纤维素外还含有半纤维素（12~15%）、果胶物质（1.4~5.7%）、木质素（2.5~5%）、含氮化合物（0.3~0.6%）、脂肪蜡质（1.2~1.8%）^[4,42]。这些杂质直接影响亚麻纤维的物理机械性能，降低纱线的润湿性，并使手感粗糙，色泽发黄。亚麻纤维中的杂质含量明显高于棉纤维，这就增加了亚麻织物漂白工艺的难度，并使亚麻织物染色后色泽不鲜艳，染色牢度差。

亚麻纤维的聚合度约 3360(粘度法)。其化学性质与其它纤维素纤维相同：易被酸特别是强无机酸所水解；可溶于 65~95% 的硫酸、35~44% 盐酸、73~83% 磷酸溶液和铜氨或铜乙二胺溶液中；对碱的作用稳定；在一定浓度的烧碱溶液中处理可生成碱纤维素，易被氧化剂氧化。亚麻纤维因有较高的结晶度，染色性能较差^[4]。

结构与纤维素相似而能溶于稀碱溶液中的物质称为半纤维素。半纤维是由葡萄糖醛酸、半乳糖残基、多缩戊糖和己糖等组成的低分子物。半纤维素实际上是尚未成熟的纤维素。半纤维素和木质素在纤维素中广泛伴生使得亚麻纤维又具有了另一种特殊功能——即抗紫外线效果极佳。在亚麻纤维中半纤维素含量比棉纤维高出数倍。

果胶物质是植物生成纤维素、半纤维素和木质素的营养物质。

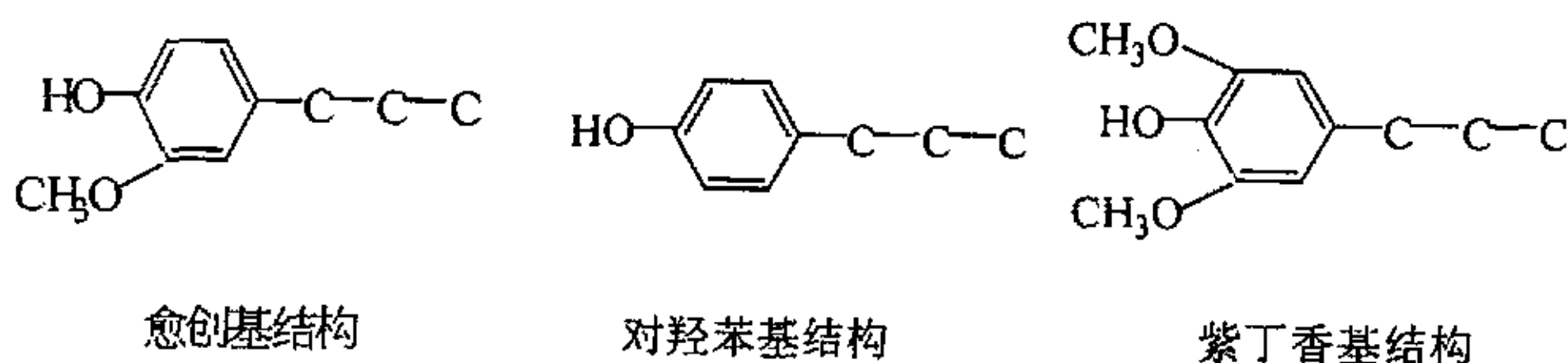
木质素在植物中的作用主要是给植物以一定的机械抗拉强度。麻纤维中木质素含量的多少直接影响纤维的品质。木质素含量少的纤维光泽好、柔软并富有弹性，可纺性能及印染时的着色性能均好。反之，则纤维的光泽、柔软性、弹性、可纺性及着色性均差^[4]。

1.3.3 木质素

木质素是植物细胞中一类复杂的芳香聚合物，它是纤维素的粘合剂，与纤维素和半纤维素构成植物骨架的主要成分。木质素主要由碳、氢、氧三种元素组成，含碳量达 60—66%，含氢 5-6.5%。其化学结构是苯丙烷类结构单元组成的复杂化合物，含有多种活性官能团，其中甲氧基是木质素特征官能团，比较稳定^[44]。

木质素随着分离和制备方法的不同呈现出深浅不同的颜色。原本木质素不溶于任何溶剂，但分离木质素因发生了缩合或降解，许多物理性质改变了，溶解度性质也随之改变。在用碱、亚硫酸盐或其它药剂作用的过程中，木质素的空间结构变为线状结构，这种木质素（碱木质素、木质素硫酸、酚木质素等）就具有可溶性。反之，木质素经硫酸、盐酸处理后其空间结构不仅不受破坏，可能反而发生缩合作用而结成更大的分子，这种木质素（硫酸木质素、盐酸木质素）就不具有可溶性^[44]。

目前认为木质素有三种基本结构^[45,46]（非缩合型结构）如下：



木材或亚麻中的木质素是聚酚类的三维网状高分子化合物，它不同于蛋白质、多糖等天然高分子，没有规则结构和分子式，只能用结构模型来表达。可见，木质素结构非常复杂，不同物种所含木质素的结构也不同。

有些学者认为木质素是单独存在的，它不与纤维素及其它多糖类物质呈化学结合，他们有时仅是机械地、彼此紧密地混合在一起^[47]；有些学者认为木质素与纤维素以及其它多糖类物质呈化学结合。经长期实验证明，这两种情况可能都存在。植物在生长过程中由于各种内外因素的作用，可能在细胞壁的个别部分（中间层），木质素不与纤维素等多糖类物质呈化学结合，而在其它层（次生壁）中，由于其它生化合成条件等作用的结果，木质素与纤维素的个别活性基团间可能以一定的化学键结合在一起^[48]。

由于木质素自身结构非常复杂，又可能与纤维素以化学键形式结合在一起，所以，在漂白过程中难以去除。亚麻纤维中木质素的含量明显高于其它

植物纤维，因此，对亚麻织物的漂白相对比较困难。另外，木质素的存在还会造成亚麻织物泛黄现象，这是因为木质素中存在着大量的酚羟基，漂白后的亚麻织物经过一段时间日照，木质素就会吸收日光中波长为 330-370nm 的紫外光线，使酚羟基转化为有颜色的醌基，导致织物泛黄^[5]。所以，对亚麻织物漂白时，必须选用去木质素能力强的漂白剂。

1.4 本课题研究的目的是内容

目前，国内外普遍使用的亚麻漂白工艺是含元素氯漂白工艺，其工艺成熟、漂白效果好、成本较低，但漂白废液对环境污染极为严重。即便是技术非常先进的欧洲，采用产生有机氯化物较少的二氧化氯（或亚氯酸盐）来代替次氯酸盐，但二氧化氯不稳定、毒性很大，并且对设备的腐蚀性也很大。因此，迫切需要研究一条对环境污染很小、漂白效果又很好的全无氯亚麻漂白工艺。

亚麻纤维的漂白由于其纤维组成的特殊性与其它纤维如棉纤维的漂白有着极大的差异。亚麻纤维中杂质含量比较高，其中木质素的含量达 20%以上，经过沤麻以及亚麻纱的前期处理后，木质素的含量仍高达 5%以上，而棉纤维中木质素含量一般小于 1%。这就要求亚麻的漂白剂必需具有较强的去除木质素的能力。

不含氯的漂白剂有很多种，其中过氧乙酸氧化电位较高（0.986V）与亚氯酸钠相近（1.073V），氧化能力很强，同时又具有较强的去除木质素能力，已有人研究它在纸浆和木浆漂白中的应用，而未见过氧乙酸用于亚麻织物漂白的报道。因此，本课题拟采用过氧乙酸作为漂白剂对亚麻织物进行初次漂白，以取代次氯酸钠和二氧化氯。它与传统漂白工艺最大的区别是，在亚麻织物的各段漂白工艺中均使用过氧化物做漂白剂，各项指标能够达到标准，对环境污染很小。这在日益重视环境保护的当今社会，此项研究具有极其重要的意义。

本课题的主要研究内容为：

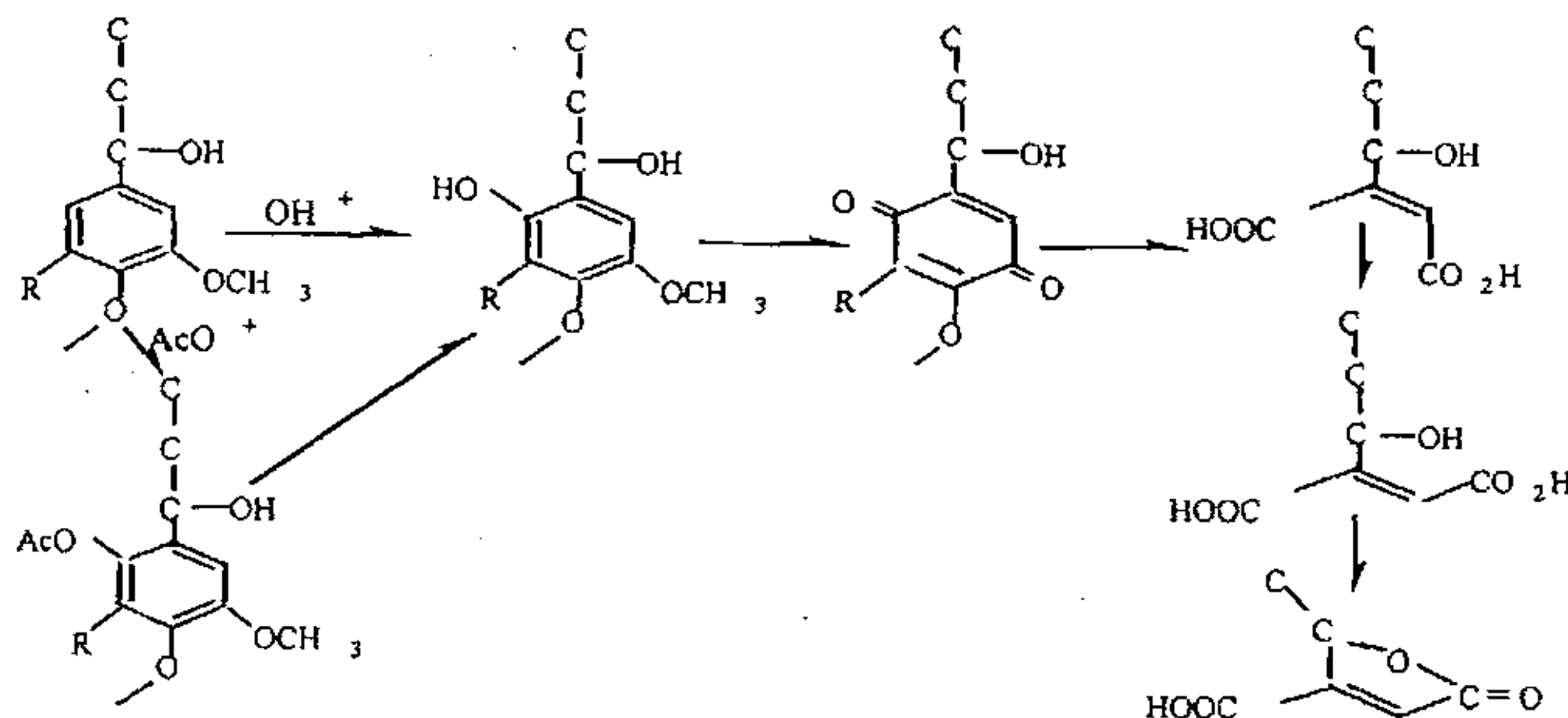
1. 漂白剂过氧乙酸的合成工艺及稳定性研究；
2. 漂白剂过氧乙酸实验室漂白亚麻织物及工业化漂白亚麻织物最佳工艺条件研究；
3. 次氯酸钠漂白与过氧乙酸漂白工艺条件对比及经济效益分析。

第2章 漂白剂过氧乙酸的研究

2.1 过氧乙酸的研究

过氧乙酸又名过醋酸，是过氧有机酸中结构简单、合成容易、相对稳定性较好的高活性、高氧化性有机酸。由于其结构中活性氧的存在，在化学工业、医疗卫生及日常生活中具有广泛的用途，是一个有重要用途的有机合成氧化剂、漂白剂和化工原料。早在1902年，人们就用醋酸（或醋酸酐）与过氧化氢合成了过氧乙酸的稀水溶液，40年代开发了乙醛气相氧化合成法，随后引进了酸性催化剂，开发了液相合成法。早在1949年人们就发现它具有很强的杀菌能力，从而引起了人们的广泛关注。至60年代末，过氧乙酸开始大规模生产，从80年代初开始，国内过氧乙酸的生产及其在各领域的应用逐步发展起来^[49,50]。

已有学者研究证明过氧乙酸能作为化学浆的脱木素剂或漂白剂^[30,32,51]，但其在漂白过程中与木质素的作用机理至今尚未探明，通常认为在酸性介质中，过氧乙酸可生成水合氢离子 HO^+ ，它以亲电反应的方式进攻木质素分子中的高电子密度部位（如烯羟基、碳基和芳香环结构）并与之发生一系列的反应，从而导致本质素大分子的降解^[34,48,52]。对木质素芳香核过氧乙酸氧化开裂的推测机理如下：



文献中对于水合氢离子 HO^+ 的形成未做详细说明，只是推测过氧乙酸与木质素作用，可氧化木质素的侧链结构或使苯环开裂，对于过氧乙酸与木质素的反应机理，还需进一步的研究和探索。木质素与过氧乙酸反应的结果可能形成一些新的有色体，所以，过氧乙酸漂白并不能大幅度地提高白度^[52]。因此，

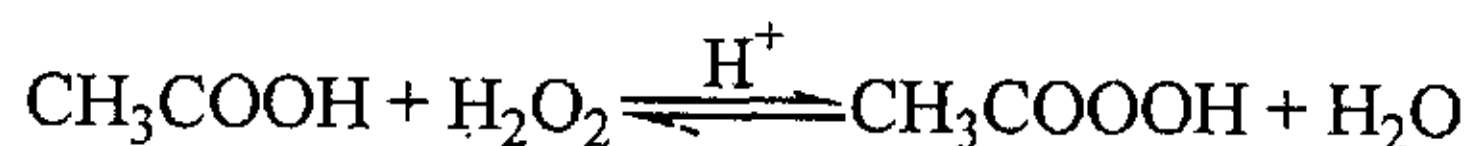
过氧乙酸是一种去木质素能力较强的漂白剂。

2.1.1 过氧乙酸性质

过氧乙酸是一种无色透明的液体，分子量为 76.0158,是一种弱酸 ($\text{PK}_a=8.20$)，有强烈的刺激性气味，易挥发，易溶于水和乙醇、甘油、乙醚等有机性溶剂，溶解性与醋酸相似。过氧乙酸不稳定，贮存过程中会逐步自然分解，在光照或加热时容易引起急剧分解和爆炸，但贮存适当的话，可保持长期稳定，而不会失去活性。因此，过氧乙酸要在避光和阴凉地方贮存，贮存温度低于 10°C ，避免与有机产品放在一起。过氧乙酸是一种很强的氧化剂，对金属、木材、水泥等都有严重的腐蚀作用，对橡皮会使其弹性降低，具有漂白作用，降低橡塑制品的使用寿命。在制作、运输和装卸期间，应充分考虑安全措施。较好的贮存材料是玻璃、陶瓷、聚四氟乙烯、不锈钢及铝（含量不小 95%）^[53]。

2.1.2 过氧乙酸合成原理

过氧乙酸的合成方法主要有过氧化氢法和乙醛氧化法^[50]。本论文选择了过氧化氢法合成过氧乙酸的工艺。在酸催化剂存在下，过氧化氢中的一个氧被乙酰基置换，得过氧乙酸，反应式如下：



该反应是一个平衡反应，有水生成。只要能减少平衡体系中的水，化学反应向右移动，有利于过氧乙酸的生成^[49]。

2.1.3 实验仪器和药品

GSP-84-02 型磁力恒温搅拌器（山东电讯七厂）

电热恒温水浴锅（山东省菏泽市南城益发仪器厂）

冰醋酸(95%)（工业纯）

双氧水（30%）（工业纯）

焦磷酸钠（工业纯）

浓硫酸（工业纯）

硫代硫酸钠溶液（0.1 mol/L）

高锰酸钾溶液（0.02 mol/L）

碘化钾（分析纯）

2.1.4 过氧乙酸含量的测定

2.1.4.1 过氧乙酸含量测定原理 过氧乙酸含量的测定原理为^[50]：用碘化钾与过氧化物作用，以硫代硫酸钠滴定析出的碘，测得样品中过氧化物的总量，再以高锰酸钾滴定法测得样品中双氧水的含量，两者之差，即为过氧乙酸的含量。

2.1.4.2 过氧乙酸含量测定方法 在 100ml 容量瓶中加入约 90ml 4℃左右的蒸馏水，移取待测样品 2ml，用蒸馏水稀释至刻度备用。

在一只碘量瓶中预先加入 1:1 的硫酸溶液 10ml，蒸馏水 40ml，冷却到 4℃左右，加入碘化钾约 1g，再移取上述样品 10ml，摇匀，暗中放置 5min，用蒸馏水冲洗瓶盖及周围，再用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定，当溶液颜色变为微黄时，加入 1ml 淀粉指示剂，继续滴定至无色为止。

在另一只锥形烧瓶中预先加入 1:1 的硫酸溶液 10ml，冷却至 4℃左右的蒸馏水约 40ml，再加入上述稀释后的样品 10ml，用 0.02 mol/L 的高锰酸钾溶液滴定至微红色^[50]。

计算公式如下：

$$\text{过氧乙酸}\% = 19 (C_1 V_1 - 5 C_2 V_2)$$

式中：C₁ ----- 硫代硫酸钠标准液的 V₂ 浓度

V₁ ----- 消耗的硫代硫酸钠的毫升数

C₂ ----- 高锰酸钾溶液的浓度

V₂ ----- 消耗的高锰酸钾的毫升数

2.2 过氧乙酸合成工艺的研究

过氧乙酸的合成方法主要有双氧水法和乙醛氧化法^[50]。本论文选择了双氧水法合成过氧乙酸的工艺，该工艺具有设备简单、流程短、占地面积小、投资少、操作容易、安全性高等优点。选择该工艺合成过氧乙酸，也便于今后的工业化生产。

2.2.1 合成时间对过氧乙酸产率的影响

合成方法：向 500ml 三口烧瓶中，加入一定量的冰醋酸，同时加入适量

的催化剂浓硫酸，边搅拌边滴加双氧水，混合均匀后在室温下静置一段时间后即得产品过氧乙酸。

2.2.2 硫酸用量对过氧乙酸产率的影响

催化剂采用硫酸时，其用量的多少对产物中过氧乙酸含量的高低有很大的影响，为了选择合适的硫酸用量，采用“优选法”进行实验。

实验条件：双氧水 100ml、冰醋酸 120ml，室温下静置 26 小时

硫酸用量：1%、2%、3%、4%、5%、6%（以双氧水和冰醋酸总量的百分比重量计算）

合成过氧乙酸后，测定过氧乙酸的浓度，选择最佳的硫酸用量。

2.2.3 冰醋酸与双氧水配料比对过氧乙酸的影响

采用上步实验所确定的最佳硫酸用量，配料比为 0.67:1、0.71:1、0.77:1、0.83:1、0.91:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1 进行过氧乙酸合成，合成过氧乙酸后测定其浓度，选择最佳的配料比。配料比为冰醋酸和双氧水的体积比。

2.2.4 添加剂用量对过氧乙酸产率的影响

由于过氧乙酸不稳定，一些金属离子的存在会显著加速过氧乙酸的分解。因此，在合成过氧乙酸时，在过氧乙酸、双氧水与硫酸的混合液里加入适量稳定剂焦磷酸钠，对金属离子进行络合，会提高过氧乙酸的产率。

2.2.5 温度对过氧乙酸产率的影响

按上述方法合成的过氧乙酸溶液，实际上是 CH_3COOH 、 HAC 、 H_2O_2 和 H_2O 的一个动态平衡体系，根据平衡移动原理，改变反应温度会使反应发生移动。因此，对不同温度下的反应产率进行了研究，以求达到过氧乙酸的最高产率。

2.2.6 实验结果与讨论

1. 合成时间对过氧乙酸产率的影响

冰醋酸与双氧水作用生成过氧乙酸的体系是一个动态平衡体系，在这个体系中，反应物不断地转化为生成物，同时生成物也不断的转化为反应物，当相互转化的趋势相等时，反应达到平衡。因此，当反应物混合后，静置时

间的长短不同对过氧乙酸的产率影响也不同, 如表 2-1 所示。

表 2-1 反应时间对过氧乙酸合成的影响

Table 2-1 The effect of synthetic time on peracetic acid synthesis

反应时间(h)	20	22	24	26	28	30
反应产率 (%)	11.96	12.45	12.85	13.01	12.96	12.93

* 其它反应条件: 反应温度: 25°C CH_3COOH 浓度: 95% (重量) H_2O_2 浓度: 30% (重量) 配料比: $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1.2:1$ (体积) 硫酸用量: 4%

由表 2-1 可知, 当反应液混合后, 在初期随着静置时间的增加, 过氧乙酸的浓度越来越高, 当静置时间达到 26 小时过氧乙酸产率达到最大值, 此时过氧乙酸浓度不在上升。而当静置时间超过 26 小时后, 过氧乙酸的浓度在短期内不变, 或有略微的下降。这是由于在反应初期该反应的正向反应速率超过逆向反应速率, 而随着反应时间的增加, 该反应的正、逆向反应速度逐渐达到了相等, 此时过氧乙酸浓度达到了最大值。在此之后, 由于逆向反应速度超过了正向反应速度, 过氧乙酸的浓度开始略微下降。因此, 静置 26 小时为过氧乙酸合成工艺的最佳合成时间。

2. 硫酸用量对过氧乙酸产率的影响

不同的硫酸用量, 合成的过氧乙酸的浓度也不相同, 见表 2-2。

表 2-2 硫酸用量对过氧乙酸合成的影响

Table 2-2 The effect of sulfuric acid quantities on peracetic acid synthesis

硫酸用量 (%)	1	2	3	4	5	6
PAA 浓度 (%)	8.91	11.12	12.56	13.01	12.94	12.85

* 其它反应条件: 反应温度: 25°C 反应时间: 26 小时 CH_3COOH 浓度: 95% (重量) H_2O_2 浓度: 30% (重量) 配料比: $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1.2:1$ (体积)

由表 2-2 可见, 当催化剂硫酸用量在 4% 以下时, 随着硫酸用量的增加, 过氧乙酸的含量显著提高; 硫酸用量达到 4% 时, 合成的过氧乙酸浓度最高; 当硫酸用量在 4% 以上时, 过氧乙酸浓度不再增加, 甚至开始缓慢降低, 所以,

在合成过氧乙酸实验中，合适的硫酸用量为 4%。

3. 配料比对过氧乙酸产率的影响

在合成过氧乙酸时，冰醋酸与双氧水的配料比必须适当，要求既能得到含量较高的过氧乙酸，又要考虑到工业生产的成本。双氧水虽然比冰醋酸价格低，但工业的双氧水中有大量的水，所以不可能通过多加双氧水的量来提高过氧乙酸的产率。

不同的配料比对过氧乙酸合成的影响见表 2-3。

表 2-3 配料比对过氧乙酸合成的影响

Table 2-3 The effect of ratio of CH_3COOH to H_2O_2 on peracetic acid synthesis

配料比	0.67: 1	0.71: 1	0.77: 1	0.83: 1	0.91: 1
产率 (%)	11.65	11.74	11.96	12.19	12.57
配料比	1: 1	1.1: 1	1.2: 1	1.3: 1	1.4: 1
产率 (%)	12.68	12.90	13.11	13.06	12.65

* 其它反应条件: 反应温度: 25°C 反应时间: 26 小时 CH_3COOH 浓度: 95 % (重量)
 H_2O_2 浓度: 30 % (重量) 硫酸用量: 4 %

从表 2-3 中可以看出，当冰醋酸与双氧水的配料比为 1.2:1 时，合成的过氧乙酸浓度最高，高于和低于这个配料比都不利于过氧乙酸的合成。表 2-3 还表明增加冰醋酸的用量，有利于双氧水的转化，双氧水的利用率就能提高。但在一定范围内，当双氧水利用率增高时，冰醋酸的利用率就降低，可见，两者不可兼得。而在实际生产中，我们不仅要从浓度方面考虑最佳配料比，还要从原料成本上考虑最佳配料比。因此，应根据市场现有价格，计算不同配料比时合成过氧乙酸所需的成本，从中选出最经济合理的配料比。

本论文从合成过氧乙酸浓度最高产率方面考虑，选择最佳配料比为 1.2:1。

4. 添加剂用量对过氧乙酸产率的影响

不同的添加剂用量对过氧乙酸产率的也会产生不同的影响，见表 2-4。

表 2-4 添加剂对产率的影响

Table 2-4 The effect of additive on peracetic acid synthesis

添加剂用量(%)	0.05	0.07	0.1	0.15	0.3	0.5
产率(%)	13.04	13.11	13.27	13.12	12.89	12.56

* 其它反应条件: 反应温度: 25℃ 反应时间: 26 小时 CH_3COOH 浓度: 95% (重量)
 H_2O_2 浓度: 30% (重量) 配料比: $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1.2:1$ (体积) 硫酸用量: 4%

金属离子, 特别是重金属离子, 对过氧乙酸的分解作用是很显著的, 通常在过氧乙酸中只要含有很微量的金属杂质(列如, 几个 ppm), 就能促使过氧乙酸发生较为明显的分解作用。而稳定剂的加入会对能够促使过氧乙酸分解的金属离子起到络合作用。因此, 从表 2-4 中我们可以看出, 随着添加剂用量的增加, 过氧乙酸的浓度也在增加, 但过多的添加剂的存在反而会对过氧乙酸的稳定起到反作用, 因此添加剂最合适的用量为 0.1%。

5. 温度对过氧乙酸产率的影响

在一定的温度范围内, 化学平衡基本上不受反应温度的影响, 温度在 15℃~35℃ 范围内, 反应达到平衡, 过氧乙酸的含量没有明显的波动, 见表 2-5。

表 2-5 温度对过氧乙酸合成的影响

Table 2-5 The effect of temperature on peracetic acid synthesis

温度(°C)	4	15	20	25	30	35	40
产率(%)	12.68	12.82	12.89	12.95	13.01	12.87	12.47

* 其它反应条件: 反应时间: 26 小时 CH_3COOH 浓度: 95% (重量) H_2O_2 浓度: 30% (重量)
 配料比: $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}_2=1.2:1$ (体积) 硫酸用量: 4%

从表 2-5 中可以看出, 温度对反应产率有一定影响, 温度升高, 反应速度加快。但另一方面, 随着温度的升高, 过氧乙酸的分解速度也在加快。因此反应温度也不宜过高, 考虑到温度在一定范围内对过氧乙酸合成的产率影响不大, 因此, 从合成的便利性方面考, 一般选择室温为合成过氧乙酸的合适温度。

2.3 过氧乙酸稳定性的研究

过氧乙酸自身不稳定，在生产和贮存过程中会发生分解。因此，过氧乙酸的稳定性问题，是生产和应用的一个关键性问题。

影响过氧乙酸稳定性的因素很多，其中微量金属离子的存在，特别是重金属离子（钴、锰、镍、铁、铜等）的存在对过氧乙酸的稳定性影响较大，此外，温度、其它杂质、光照、震动等原因也能促使过氧乙酸分解。为了增加过氧乙酸的稳定性，除了采用低温和避光保存外，还可以采取向溶液中加入适当的稳定剂以提高其稳定性。

2.3.1 稳定剂对过氧乙酸稳定性的影响

2.3.1.1 实验方法 研究了 EDTA、焦磷酸钠、磺基水杨酸、八羟基喹啉四种常用稳定剂对过氧乙酸稳定性的影响。

分别配置浓度为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5% 的 EDTA、焦磷酸钠、磺基水杨酸、八羟基喹啉，加到新合成的过氧乙酸溶液中，每隔一周测定一次过氧乙酸的浓度，连续检测四周。

2.3.1.2 实验结果 检测后发现对 EDTA、磺基水杨酸、八羟基喹啉来说，浓度为 0.1% 时，稳定效果最好；焦磷酸钠浓度为 0.5% 时，稳定效果最好。

浓度为 0.1% 的 EDTA、磺基水杨酸、八羟基喹啉和 0.5% 的焦磷酸钠对过氧乙酸的稳定效果数据见表 2-6。

表 2-6 稳定剂的选择

Table 2-6 The choice of stable agent

	不加稳定剂	加 EDTA	加磺基水杨酸	加焦磷酸钠	加八羟基喹啉
存放天数	PAA 浓度 (%)	PAA 浓度 (%)	PAA 浓度 (%)	PAA 浓度 (%)	PAA 浓度 (%)
0	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
7	13.63	14.02	13.99	14.06	14.51
14	12.71	13.04	13.11	13.38	13.99
21	11.79	12.53	12.67	12.83	13.68
28	10.92	12.08	12.40	12.55	13.41

从表 2-6 中数据可以看出,不加稳定剂时,过氧乙酸分解速率较快,一个月后浓度为 10.92%,过氧乙酸的月分解率达到 26%。而当加入稳定剂后,过氧乙酸的分解速率明显降低,其中 EDTA、焦磷酸钠、磺基水杨酸对过氧乙酸的稳定作用相差不大,加入 EDTA 的过氧乙酸月分解率为 18%;加入磺基水杨酸的过氧乙酸月分解率为 16%;加入焦磷酸钠的过氧乙酸月分解率为 15%;加入八羟基喹啉的过氧乙酸月分解率为 9%。从中我们可以看出八羟基喹啉起的稳定作用最为显著,一个月后浓度为 13.41%,月分解率仅为 9%。因此,对过氧乙酸来说,八羟基喹啉是较好的稳定剂。见图 2-6。

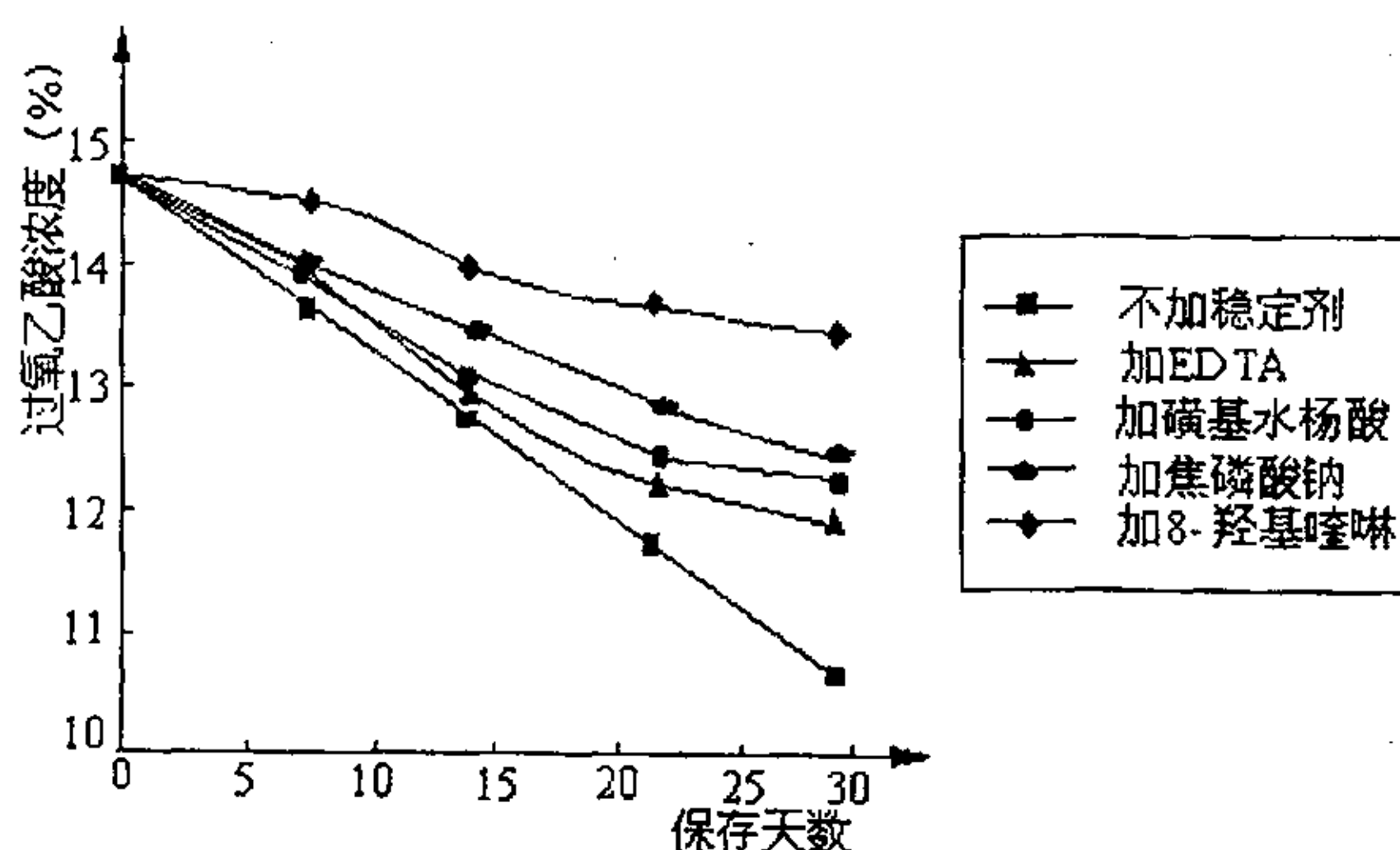


图 2-1 稳定剂对过氧乙酸浓度的影响

Figure 2-1 The effect of stable agents on peracetic acid concentration

不同浓度的八羟基喹啉会对过氧乙酸的稳定性产生不同的影响因此会产生不同的稳定效果,如表 2-7 所示。

表 2-7 稳定剂用量的选择

Table 2-7 The choice of quantities of stable agent

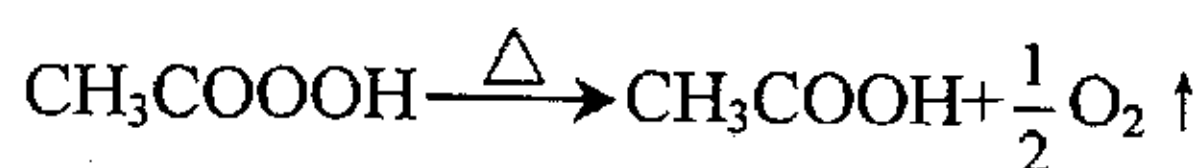
八羟基喹啉的用量(%)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
过氧乙酸起始浓度(%)	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
一个月后的浓度 (%)	12.09	13.41	13.29	12.97	12.76	12.31
分解率 (%)	17.81	8.83	9.65	11.82	13.26	14.96

从表 2-7 我们可以看出, 当八羟基喹啉用量低于 0.1% 时, 起不到良好的稳定作用, 过氧乙酸的月分解率达到了 17.8%, 过氧乙酸的分解速率仍然很快。而当八羟基喹啉的用量为 0.1 时, 过氧乙酸的相对稳定性较高, 月分解率仅为 8.83%, 过氧乙酸的稳定性较好。而当八羟基喹啉浓度为 0.2% 时, 过氧乙酸的月分解率要比浓度为 0.1% 时要略大一些; 而当八羟基喹啉用量高于 0.3% 时, 此时过氧乙酸的月分解率要明显低于八羟基喹啉浓度为 0.1% 时的月分解率。这是因为当稳定剂用量太少时 (如低于 0.1% 时), 八羟基喹啉起不到良好的稳定作用。而当稳定剂用量过大时, 此时过氧乙酸不仅起不到稳定作用, 反而会对过氧乙酸的稳定性起到破坏作用。因此, 八羟基喹啉作为过氧乙酸稳定剂的最佳用量为 0.1%。

2.3.2 温度对过氧乙酸稳定性的影响

过氧乙酸本身不稳定, 受热易分解, 贮存过程中会逐步自然分解, 剧烈分解时会发生爆炸。它的分解速度受温度、浓度、纯度的影响。温度越高, 过氧乙酸的分解速度越快。

过氧乙酸的热分解按下述反应式进行:



在温度较低的情况下, 热分解反应主要是按上述第一个反应式进行的; 当温度较高时, 如 60℃ 以上, 第二个反应式进行的较快。常温下, 在这两个反应中, 反应 1 的速度比反应 2 快, 故反应 1 是主要的。

热分解反应 2 中, 由于生成了游离甲基, 它又会进一步诱导过氧乙酸发生分解作用, 这样能够发生连锁反应。当分解反应进行的很剧烈时, 如温度达 110℃ 以上, 就有发生爆炸的可能^[50]。

2.3.2.1 实验方法 取新合成的过氧乙酸分别放于 50、70、90℃ 的恒温水浴锅内, 每隔一段时间测定过氧乙酸的浓度, 见表 2-8。

表 2-8 温度对过氧乙酸分解速率的影响

Table 2-8 The effect of temperature on peracetic acid degradation velocity

温度 (°C)	时间 (h)	0	2	4	6	8	10
50	PAA 浓度 (%)	17.64	16.83	16.39	16.07	15.99	15.91
70	PAA 浓度 (%)	17.64	15.63	14.89	14.61	14.23	14.09
90	PAA 浓度 (%)	17.64	14.01	12.34	10.87	10.29	9.99

2.3.2.2 实验结果与讨论 在实验温度下,从表 2-8 中我们可以看出过氧乙酸的分解速率跟温度有关,在温度较低的情况下,热分解速率进行的较小,而在高温时(超过 60°C),热分解速大。由表 2-8 中我们还可以看出,过氧乙酸分解的速率随温度的提高而增大,也就是说,温度越高,过氧乙酸分解的越快,越不稳定。而在开始阶段(头两个小时),过氧乙酸的分解速率要远远大于后续阶段,过氧乙酸在后续阶段的分解速率开始趋于稳定。

2.4 本章小结

本章对漂白剂过氧乙酸的合成及其稳定性方面进行了详细地研究。

1. 研究了过氧乙酸工业合成的条件,重点研究了合成时间、合成温度、添加剂用量、催化剂用量等对过氧乙酸合成浓度的影响,确定了合成过氧乙酸的最佳工艺条件:

催化剂硫酸的用量	4%
冰醋酸与双氧水的配料比	1.2:1
静置时间(h)	26
反应温度	室温
添加剂用量	0.1%

2. 研究了 EDTA、焦磷酸钠、磺基水杨酸、八羟基喹啉四种稳定剂对过氧乙酸稳定性的影响。其中八羟基喹啉对过氧乙酸的稳定性最好,其最佳用量为 0.1%。

3. 研究了不同温度对过氧乙酸稳定性的影响。当温度较低时,过氧乙酸

的分解速率较慢，此时过氧乙酸较为稳定；而当温度较高时，分解速率较快，过氧乙酸不稳定。

第 3 章 过氧乙酸漂白效果的研究

3.1 实验方法

3.1.1 实验仪器、药品和材料

电热恒温水浴锅（山东省菏泽市南城益发仪器厂）

G026 强力测试仪（常州市第二纺织机械厂）

DZF-6050 型真空干燥箱（上海宏实设备有限公司）

WSC-S 测色色差计（上海精密科学仪器有限公司）

LP115 型 PH 计（上海梅特勒-托利多仪器有限公司）

合成的过氧乙酸

自制助剂

NaOH、H₂SO₄、Na₃PO₄、Na₂CO₃

预处理过的亚麻坯布(白度 52.3)：布号 101^{*}，坯布规格：纱支数为 24 支×24 支纱织密度、195×215 根/10 公分、布重 180 克/平方米

3.1.2 毛细管效应的测量方法

从亚麻布上剪下 15×2cm 的布条，悬挂起来，使底端刚好浸入蒸馏水溶液中，从浸入开始记时，半个小时后测量水在布上爬的高度^[5]。

3.1.3 木质素的测定方法

由于木质素结构的复杂性、多样性及在不同处理过程中的易变性，所以对其含量的测定是相当困难的。目前多数采用重量法即 Klason 法^[59]，该法主要用于测定在硫酸中不溶的木质素。国家标准中规定了苧麻中木质素的测定方法（Klason 法）^[60]，而亚麻布中木质素的含量比苧麻少得多，目前尚无亚麻布中微量木质素的测定方法，完全采用 Klason 的测定方法会带来很大误差。通过大量实验，对 Klason 法做了一些修改，达到了较好的效果。

根据布氏漏斗的大小剪几块质量相同的定性滤纸（相互质量差<0.5mg）。取 3g 亚麻布共三份，剪碎后称重记录。放于锥形瓶中，而后缓缓加入 30ml 72% 的硫酸溶液。在 20℃下放置 4h。然后，移至蒸馏烧瓶中，用蒸馏水稀释至 500ml，在 90℃下水浴 1h，趁热用已知重量滤纸抽滤，用少量蒸馏水洗涤 3 次，以清除沉淀及滤纸上残存的硫酸。取下滤纸。将另一块滤纸也用蒸馏水

抽滤一次。将此滤纸与有沉淀的滤纸一起在真空干燥机中烘至恒重（80℃,真空度<1kpa），放于干燥器中冷却，称重并记录。

计算公式： $W = (G_1 - G_2 / G) \times 100$

式中：W --- 布样的木质素含量(%)

G --- 布样的重量 (g)

G₁ --- 木质素与滤纸的总重 (g)

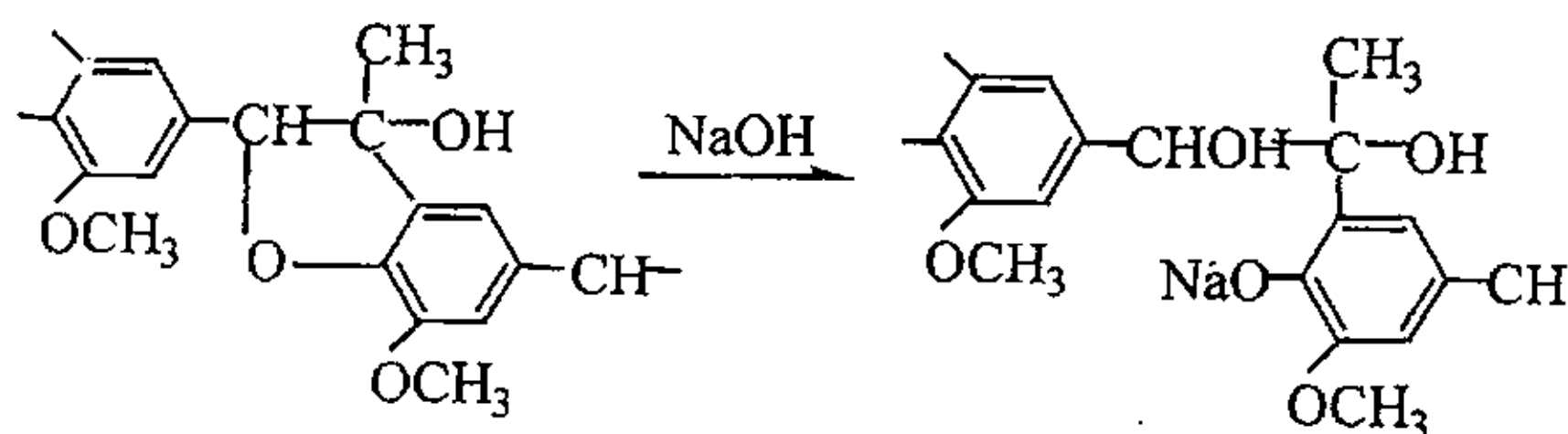
G₂ --- 空白滤纸的重量 (g)

3.1.4 亚麻织物的预处理

亚麻织物在漂白之前，都要进行预处理。预处理的目的是除去亚麻织物中的大部分杂质及木质素，并且在一定程度上提高亚麻织物的白度，使亚麻织物变得柔软，浸润性好，有利于后续的漂白工艺。

预处理一般采用碱煮练→水洗→酸煮练三步工艺，预处理的效果常以毛细管效应来表示，毛细管效应的高低直接影响漂白的质量，同时也是染整过程中的主要质量指标。但煮练过度亦能损伤纤维素，织物的损伤可用煮练后织物抗拉强度变化来衡量。本文对亚麻织物的预处理采用哈尔滨亚麻集团漂染分厂的现行工艺。

3.1.4.1 碱煮练的作用机理 由于亚麻含杂质较多，尤其是存在较多的木质素和麻皮。同时，在亚麻纤维中，木质素与果胶质、半纤维素、纤维素存在一定的化学联结，这种情况大大增加了亚麻织物前处理的负担。因此，在预处理工艺中需要用碱煮练方式使织物上的杂质在煮练时能膨化、松软、脱落、洗除。在碱煮练过程中亚麻中的木质素与碱发生了作用，大部分木质素都能溶解在碱液中。但木质素与氢氧化钠溶液化学作用的机理至今尚未完全搞清楚。也有人认为，碱液与木质素作用时，发生氧桥断裂而产生具有酚羟基的木质素的复杂复合体，以钠盐的形式转入到碱溶液中^[40]，表示为：



3.1.4.2 碱煮练 碱煮练试剂的配制：称取 NaOH 36g、Na₃PO₄10 g、Na₂CO₃14 g、助剂 10g，溶于 2L 水中，摇匀待用。

碱煮练：将 500g 左右亚麻布放入配制好的煮练试剂中，煮练一个小时，取出后用水洗至中性。

3.1.4.3 酸洗 酸洗试剂的配制：量取分析纯浓硫酸（95%~98%）5.4ml，溶于 2L 水中，摇匀待用。

酸洗：将配制好的酸洗试剂加热，当温度升至 50℃后停止加热，再放入经过碱煮练的亚麻布，4~5 分钟后，把布从溶液中取出。将附着在布上的酸性溶液挤出，室温下堆放一个小时，最后用水将布洗至中性。

酸洗的目的是中和残留于纤维上的碱液，除去纤维上吸附的残胶等有色物质，使纤维松散、洁白。

3.1.4.5 实验结果与讨论 分别对预处理后的亚麻布与处理前的各项指标进行测定，结果列于表 3-1。

表 3-1 预处理对亚麻布的影响

Table 3-1 The effect of pretreatment on flax textile

	预 处 理 前	预 处 理 后
白 度 (%)	48.7	53.6
毛 效 (cm)	6.0	7.2
抗拉强度 (N)	1250.3	1090.6
木质素含量 (%)	1.2	0.6

表 3-1 数据表明：预处理后亚麻织物的白度和毛效值明显提高；经碱煮练抗拉强度有所下降，证明碱煮对纤维有损伤；木质素含量明显降低，说明预处理过程可以有效的去除木质素。

3.2 过氧乙酸实验室漂白亚麻织物的研究

3.2.1 过氧乙酸的漂白原理

关于过氧乙酸的漂白机理还不完全清楚，目前一般认为过氧乙酸在漂白过程中，过氧羟基自由基成为活性漂白剂而起漂白作用。在氧化漂白剂中，氧化

能力较大者，漂白能力较强，但是容易使纤维变脆；氧化能力较小者，木质素的去除和漂白效果均不理想。氧化能力的大小，可由氧化还原电位表示，氧化还原电位高者氧化能力较强。过氧乙酸的氧化电位为 (0.986V)，具有较高的活性。因此过氧乙酸具有较强的漂白能力。

3.2.2 漂白剂过氧乙酸的优点

与传统的亚麻织物漂白剂次氯酸钠相比，过氧乙酸的一个显著优点在于其漂白过程可以在低温、中性或弱酸性条件下进行，有利于保护纤维的机械强度，对纤维造成的损伤较少。另外，过氧乙酸对设备的腐蚀性要小于次氯酸钠，有利于节约成本；不产生任何有毒作用，排放物完全可生物降解。而与其它生态漂白剂相比，过氧乙酸具有以下优点：(1) 过氧乙酸有很高的氧化电位 (0.986v)，具有很高的活性；(2) 不需要对含氯漂白的现有设备进行改造，在工艺成本上与次氯酸钠漂白工艺成本基本相符。

3.2.3 各种因素对过氧乙酸漂白效果的影响

在漂白助剂和浴比不变的情况下，主要影响漂白效果的因素有过氧乙酸浓度、漂白液的 pH 值、浴液温度、漂白时间和添加剂用量。这些因素对漂白效果有着决定性的影响，本实验选择的浴比为 1:20。

3.2.3.1 过氧乙酸浓度对漂白效果的影响 pH 为 7、温度为 70℃、时间为 60min、焦磷酸钠用量为 1g/L 时，研究了过氧乙酸浓度为 0.8、1、1.5、2、2.5、3、3.5g/L 时对漂白效果的影响，漂白后测量亚麻布的白度。

3.2.3.2 PH 值对漂白效果的影响 温度为 70℃、时间为 60min、焦磷酸钠用量为 1g/L、浓度取上步实验的最佳浓度 1.5g/L 时，研究了 pH 值为 6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、10、11、12 时对漂白效果的影响，漂白后测量亚麻布的白度。

3.2.3.3 温度对漂白效果的影响 浓度为 1.5g/L、pH 为 7、时间为 60min、焦磷酸钠用量为 1g/L、PH 值取上步实验的最佳值 7 时，研究了浴液温度为 50、60、70、80、90℃时对漂白效果的影响，漂白后测量亚麻布的白度。

3.2.3.4 时间对漂白效果的影响 浓度为 1.5g/L、pH 为 7、焦磷酸钠用量为

1g/L、温度取上步实验的最佳值 70℃时,研究了漂白时间为 30、45、60、75、90、105、120min 时对漂白效果的影响,漂白后测量亚麻布的白度。

3.2.3.5 添加剂焦磷酸钠用量对漂白效果的影响 浓度为 1.5g/L、pH 为 7、温度为 70℃、时间取上步实验的最佳值 60min 时,研究了焦磷酸钠用量为 0.1、0.3、0.5、0.7、1、2、3 g/L 时对漂白效果的影响,漂白后测量亚麻布的白度。

3.2.3.6 优选过氧乙酸最佳漂白工艺 以上述实验结果为依据,选择较好的工艺参数,确定最佳的过氧乙酸漂白工艺。

3.2.3.7 木质素含量的测定 采用上述实验确定的最佳的过氧乙酸漂白工艺对亚麻织物进行漂白,测定漂白前后亚麻布中木质素含量的变化。

3.2.4 实验结果与讨论

3.2.4.1 过氧乙酸浓度对漂白效果的影响 浓度是影响漂白效果的重要因素。浓度过低时,漂白过程中达不到去除麻皮和提高白度的目的,不能满足行业标准的需要;浓度过高时,不仅会直接导致漂白工艺成本的上升,同时会带来负面效应,影响到亚麻中纤维的强度,如表 3-2 所示。

表 3-2 过氧乙酸浓度对漂白效果的影响

Table 3-2 The influence of peracetic acid concentration on bleaching effect

漂液浓度(g/L)	PH 值	漂液温度(°C)	时间(min)	焦磷酸钠(g/L)	浴比	白度 (%)
0.8	7	70	60	1	1:20	73.86
1	7	70	60	1	1:20	74.31
1.5	7	70	60	1	1:20	76.65
2	7	70	60	1	1:20	76.93
2.5	7	70	60	1	1:20	77.16
3	7	70	60	1	1:20	77.19
3.5	7	70	60	1	1:20	77.23
4	7	70	60	1	1:20	77.31
4.5	7	70	60	1	1:20	77.38

由表 3-2 中我们可以看出,在实验浓度范围内,随着过氧乙酸浓度的增加,织物白度也会与之相应的提高。这是因为过氧乙酸浓度增加,工作液中有效成分过羟基自由基的含量增加,能够更彻底地与纤维中各种天然色素和煮练中未去除的果胶、半纤维素等杂质发生氧化作用,提高织物白度。表 3-2 表明,在不同的浓度区段,浓度对白度的影响不同。过氧乙酸浓度从 0.8g/L 增加到 1.5g/L,白度随浓度变化增加明显;从 1.5g/L 到 4.5g/L 白度增加速度减慢;过氧乙酸浓度达到 1.5g/L 时,白度就能达到较好的水平;继续增加过氧乙酸浓度,白度值基本上不再变化。所以,从这一组的实验结果来看,在复漂后只要白度能达到行业标准(白度 80%),而且还能节约成本的前提下,过氧乙酸浓度取 1.5g/L 为宜。

3.2.4.2 PH 值对漂白效果的影响 由于过氧乙酸在酸性介质,中性介质和碱性介质中有不同的反应机理:1. 释放初生态氧(伴随乙酸)。2. 释放出过羟基(伴随羧基)。因此,与过氧化氢和次氯酸钠漂白一样,PH 值在过氧乙酸漂白中起着重要作用,能够直接影响到过氧乙酸的分解速率,进而影响到漂白效果。

PH 值对过氧乙酸的漂白效果如表 3-3 所示。

表 3-3 PH 值对漂白效果的影响

Table 3-3 The influence of PH on bleaching effect

漂液浓度(g/L)	PH 值	漂液温度(°C)	时间(min)	焦磷酸钠(g/L)	浴比	白度 (%)
1.5	7	70	60	1	1:20	74.08
1.5	7	70	60	1	1:20	75.13
1.5	7	70	60	1	1:20	76.74
1.5	7	70	60	1	1:20	76.81
1.5	7	70	60	1	1:20	76.67
1.5	7	70	60	1	1:20	73.41
1.5	7	70	60	1	1:20	69.90
1.5	7	70	60	1	1:20	55.94
1.5	7	70	60	1	1:20	56.65
1.5	7	70	60	1	1:20	57.04

从表 3-3 中我们可以看出, 当 PH 值为 6~7.5 时, 白度值随 PH 值的增加而提高; PH 值为 7.5~10 时, 白度值随 PH 值的增加而降低; PH 为 7.5 时, 白度值最高; PH 值为 10 时, 白度值最低; PH 值 > 10 (实验中 PH 值最高为 12) 时, 白度值又随 PH 值的增加而提高。导致上述结果有如下几方面原因:

1. 在 PH 值=6~7.5 范围内变化时, 随 PH 值的增加, 过氧乙酸分解速率的最终分解速率提高, 有效成分增加, 并充分发挥了漂白作用, 白度值提高:

2. PH 值=7.5~10 范围内, 过氧乙酸的稳定性下降, 分解速率过快, 部分有效成分来不及挥发作用便失去活性, 使白度值随 PH 值的增加而降低;

3. 过氧乙酸漂白工作液平衡体系如下:



PH 值 > 10 时, 亚麻织物的白度值又略有上升, 可能是 H_2O_2 起了漂白作用。因此, 根据实验结果我们可以得出, PH 值为 7~8 时, 漂白效果最好。

3.2.4.3 漂液温度对漂白效果的影响 温度的高低直接影响到过氧乙酸的分解速率, 进而影响到漂白效果。为了使过氧乙酸的分解速率能够保证所有的过羟基离子尽可能得用于漂白, 控制好漂液的温度很关键。

表 3-4 漂液温度对漂白效果的影响

Table 3-4 The influence of temperature of the bleaching bath on bleaching effect

漂液浓度 (g/L)	PH 值	漂液温度(°C)	时间(min)	焦磷酸钠(g/L)	浴比	白度 (%)
1.5	7	50	60	1	1:20	74.78
1.5	7	60	60	1	1:20	76.40
1.5	7	70	60	1	1:20	77.02
1.5	7	80	60	1	1:20	77.33
1.5	7	90	60	1	1:20	76.63

从表 3-4 中可以看出, 漂液温度从 50°C 升至 80°C 时, 白度在提高, 而当温度高于 80°C 时, 白度则随着温度的升高而降低。这是因为, 低温时过氧乙酸分解速率的都在提高, 有效成分增加, 漂白效果好; 而当漂液温度过高时,

会引起过氧乙酸的快速分解,有效成分来不及充分利用,导致白度随温度升高反而下降。从图 3-3 中我们可以看出,在 $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 范围内,过氧乙酸对亚麻织物的漂白效果最好。

3.2.4.4 漂白时间对漂白效果的影响 漂白时间的长短能够决定过氧乙酸的分解程度,而过氧乙酸分解程度又决定着亚麻织物的白度。时间过短,白度值达不到行业标准,时间过长,又会影响到生产效率,增加工业成本。因此,控制好漂白时间的长短很关键。漂白时间对亚麻织物漂白效果的影响如表 3-5 所示。

表 3-5 漂白时间对漂白效果的影响

Table 3-5 The influence of bleaching time on bleaching effect

漂液浓度(g/L)	PH 值	漂液温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(min)	焦磷酸钠(g/L)	浴比	白度 (%)
1.5	7	70	30	1	1:20	73.30
1.5	7	70	45	1	1:20	74.71
1.5	7	70	60	1	1:20	76.59
1.5	7	70	75	1	1:20	76.71
1.5	7	70	90	1	1:20	76.92
1.5	7	70	105	1	1:20	77.16
1.5	7	70	120	1	1:20	77.33

从表 3-5 中我们可以看出,亚麻织物的白度随着漂白时间的增加而提高;当漂白时间从 30min 增加到 60min 时,白度随时间变化明显;当漂白时间从 60min 增加到 120min 时,白度增加较少。当时间为 120min 时白度值最高。因此,在实际生产中,可以根据对产品白度的要求不同,选择不同的漂白时间。在本论文中,在既考虑达到白度的行业标准值,又兼顾生产效率的同时,漂白时间取 60min 为宜。

3.2.4.5 焦磷酸钠对漂白效果的影响 焦磷酸钠对亚麻织物漂白效果的影响见表 3-6。

表 3-6 焦磷酸钠用量对漂白效果的影响
 Table 3-6 The influence of quantities on bleaching effect

漂液浓度(g/L)	PH 值	漂液温度(°C)	时间(min)	焦磷酸钠(g/L)	浴比	白度 (%)
1.5	7	70	60	—	1:20	60.52
1.5	7	70	60	0.1	1:20	71.55
1.5	7	70	60	0.3	1:20	75.19
1.5	7	70	60	0.5	1:20	75.63
1.5	7	70	60	0.7	1:20	75.78
1.5	7	70	60	1	1:20	76.19
1.5	7	70	60	2	1:20	75.90
1.5	7	70	60	3	1:20	75.33

焦磷酸钠的主要是来控制过氧乙酸的分解速率，使之能够达到有效分解，充分发挥过氧乙酸的漂白作用，起到稳定剂的作用。从表 3-6 中可以看出，焦磷酸钠的加入对提高白度有着决定性的影响，当仅仅加入 0.1g/L 浓度的焦磷酸钠时，亚麻织物的白度就提高了 10%。随着焦磷酸钠用量从 0.1g/L 到 1g/L，白度随焦磷酸钠用量变化增加明显，当焦磷酸钠的用量为 1g/L 时，漂白效果最好，白度达到最大值。而随着焦磷酸钠用量从 1g/L 增加到 3g/L，亚麻织物的白度反而呈下降趋势。此时，焦磷酸钠的继续加入对过氧乙酸的漂白效果开始起到一种反作用。所以，从这一组实验数据的结果来看，焦磷酸钠用量取 1g/L 为最佳。

3.2.4.6 确定最佳工艺 通过对表 3-2~3-6 的实验结果进行分析，并考虑到在实际应用中的工业成本问题，我们确定了过氧乙酸实验室漂白亚麻织物的最佳工艺为：

过氧乙酸的浓度 (g/L)	1.5
漂白液的 PH 值	7~8
温度 (°C)	70
时间 (min)	60
焦磷酸钠 (g/L)	1
浴比	1:20

3.2.4.7 木质素含量的测定 采用过氧乙酸的最佳漂白工艺对亚麻布进行漂白, 漂白前木质素含量为 0.6 %, 漂白后测得亚麻布中木质素含量为 0.3 %。可见, 过氧乙酸对木质素具有良好的去除能力。

3.3 本章小结

本章对漂白剂过氧乙酸漂白效果进行了详细地研究。

1. 分别研究了过氧乙酸漂白浓度、漂液温度、时间、PH 值、助剂用量等对亚麻织物漂白效果的影响, 通过优化筛选确定了过氧乙酸漂白亚麻织物的最佳工艺条件:

过氧乙酸的浓度 (g/L)	1.5
漂白液的 PH 值	7~8
温度 (°C)	70
时间 (min)	60
焦磷酸钠 (g/L)	1
浴比	1:20

2. 通过对过氧乙酸漂前、漂后木质素含量的测定, 说明过氧乙酸去除木质素的能力较强, 适合于用做亚麻织物的初漂剂。

第4章 亚麻织物漂白工艺的研究

亚麻织物在经过了预处理、初次漂白后，有效地去除了亚麻织物中的木质素及其它有色物质，白度值达到了 76%左右，抗拉强度 850N。显然，白度值还未达到行业标准 FZ/34002-92 的要求，需要进行二次漂白。

双氧水虽然去除木质素能力弱，但具有较强的氧化性，并且价格便宜，已广泛应用于纸浆及纺织工业中。在现有的亚麻织物漂白工艺中，用做二次漂白的漂白剂。因此，本章采用已有的双氧水漂白工艺对亚麻织物进行漂白。

4.1 亚麻织物实验室漂白工艺的研究

4.1.1 用过氧乙酸进行初漂、二漂的漂白实验

采用过氧乙酸的最佳的漂白工艺对预处理后的亚麻布进行初次漂白，然后，在相同条件下进行二次漂白，二漂后进行白度、毛效、抗拉强度的测定。

4.1.2 用过氧乙酸进行初漂、双氧水二漂的漂白实验

采用过氧乙酸的最佳的漂白工艺对预处理后的亚麻布进行初次漂白，然后，采用工业上应用的双氧水漂白工艺对初漂后的亚麻布进行二次漂白，二漂后进行白度、毛效、抗拉强度的测定。

4.1.3 结果与讨论

两种漂白工艺的漂白结果见表 4-1

表 4-1 两种漂白工艺的漂白结果

Table 4-1 The result of two kinds of bleaching technics

不同的漂白工艺	白度 (%)	毛效 (cm)	抗拉强度 (N)
过氧乙酸初漂、二漂	82.19	9.4	943.2
过氧乙酸初漂、双氧水二漂	82.47	9.7	986.7

从两种漂白工艺的漂白结果看，我们可以得出如下结论：

1. 两种漂白工艺均可使亚麻织物得白度值达到 80%以上,超过了行业标准 FZ/34002-92 的要求,并且毛效值与抗拉强度均符合行业标准的要求。因此两种漂白工艺均可作为全无氯漂白工艺。

2. 从使用过氧乙酸初漂、过氧乙酸复漂和过氧乙酸初漂、双氧水复漂的结果来看,后者的白度值、毛效和抗拉强度均要略优于前者,说明过氧乙酸虽然去除木质素的能力较强,但漂白效果一般。

3. 从经济成本方面考虑,由于过氧乙酸的价格要远高于双氧水的价格,因此,确定过氧乙酸初漂、双氧水复漂为本论文的亚麻织物全无氯漂白新工艺。

4.2 亚麻织物工业化漂白工艺的研究

4.2.1 工业化漂白工艺条件的研究

在取得实验室漂白工艺参数后,为了进一步研究漂白剂过氧乙酸在工业中的应用前景,在工厂的小样机上进行重复实验,以取得工业化生产的工艺参数。

4.2.1.1 实验仪器、药品和材料

WSC-S 测色色差计(上海精密科学仪器有限公司)

LP115 型 PH 计(上海梅特勒-托利多仪器有限公司)

意大利产 MCS 型卷染机

双氧水(30%)(工业纯)

浓硫酸(工业纯)

硫代硫酸钠溶液(0.1 mol/L)

高锰酸钾溶液(0.02 mol/L)

碘化钾(分析纯)

12% 过氧乙酸(自制)

焦磷酸钠(工业纯)

预处理过的亚麻坯布(白度 52.3):布号 101[#],坯布规格:纱支数 24 支×24 支纱织密度、195×215 根/10 公分、布重 180 克/平方米,哈尔滨亚麻

厂生产。

4.2.2 工业化实验内容

根据上述实验室最佳漂白工艺参数,采用过氧乙酸的最佳的初漂工艺对预处理后的 1000 米亚麻布进行初次漂白后,采用现工业上应用的双氧水漂白的复漂工艺对初漂后的亚麻布进行二次漂白。漂后对亚麻布进行白度、抗拉强度的测定,并与未漂前的亚麻布的白度、抗拉强度进行比较。

工艺条件见表 4-2 所示。

表 4-2 工业化漂白的工艺参数

Table 4-2 The technical parameter of industrialized bleaching

初漂	液位 (L)	过氧乙酸浓度 (g/L)	焦磷酸钠用量 (g/L)	PH 值	漂液温度 (°C)
	500	3.5	1	7	70
复漂	液位 (L)	双氧水 (g/L)	稳定剂 (g/L)	PH 值	漂液温度 (°C)
	500	4	1	10.5	85

4.2.3 实验结果与讨论

对过氧乙酸初漂、双氧水复漂后的成品亚麻布进行白度、抗拉强度的测定,并与未漂白前的亚麻布进行对比,对比结果见表 4-3。

表 4-3 两种亚麻布的比较

Table 4-3 The compare of the two kinds of line cloth

	白度 (%)	抗拉强度 (N)
漂前亚麻坯布	49.61	1090.6
漂后亚麻布	82.47	986.7

从表 4-3 中我们可以看出经过过氧乙酸初漂、双氧水复漂的亚麻织物在白度方面有了质的提高,达到了行业标准。而亚麻布漂前与漂后抗拉强度差别却不大,说明过氧乙酸作为初漂剂在工业上完全可以可行。

4.3 对比实验

本文所确定的过氧乙酸—双氧水漂白工艺与哈尔滨亚麻集团漂染分厂现

有漂白工艺进行对比。

4.3.1 两种漂白工艺条件

过氧乙酸-双氧水漂白工艺采用上述实验所确定的工艺条件。

哈尔滨亚麻集团漂染分厂现有漂白工艺为次氯酸钠初漂、双氧水复漂。分别用这两种工艺对 1000 米亚麻布进行漂白，漂后测量白度、毛效和抗拉强度。工艺条件如表 4-4 所示。

表 4-4 工业化现行漂白工艺参数

Table 4-4 The present bleaching technical parameter of industrialization

初漂	液位 (L)	次氯酸钠浓度 (g/L)	焦磷酸钠用量 (g/L)	PH 值	漂液温度 (°C)
	500	4	—	8	25
复漂	液位 (L)	双氧水 (g/L)	稳定剂 (g/L)	PH 值	漂液温度 (°C)
	500	5	1	10.5	85

4.3.2 结果与讨论

对比实验结果见表 4-5 所示。

表 4-5 两种漂白工艺漂白效果对比

Table 4-5 The compare of bleaching effect between two kinds of bleaching technics

不同的漂白工艺	白度 (%)	毛效 (cm)	抗拉强度 (N)
次氯酸钠初漂、双氧水二漂	82.47	8.7	746.9
过氧乙酸初漂、双氧水二漂	82.39	9.4	986.7

从表 4-5 中我们可以看出，采用过氧乙酸初漂—双氧水复漂工艺的成品亚麻布无论是在白度，还是在毛效上与采用次氯酸钠初漂—双氧水复漂的工艺成品亚麻布相当，均超过行业标准 FZ/34002992 的要求。同时，我们还可以从表 4-5 中还可以看出，采用过氧乙酸初漂的漂白工艺在抗拉强度上要大大优于采用次氯酸钠初漂工艺的亚麻布，这说明过氧乙酸对亚麻纤维的损伤程度大大小于次氯酸钠对亚麻布纤维的损伤程度。

4.3.3 两种漂白工艺经济效益分析

采用本论文所确定的过氧乙酸初漂—双氧水复漂的漂白工艺,以10000米亚麻布为单位计算漂白工艺成本,并与现行的漂白工艺进行了粗略的成本分析对比。结果如下:

以下为哈尔滨亚麻集团漂染分工司现行漂白工艺成本:

原材料	氢氧化钠	2500 元
	碳酸钠	800 元
	磷酸三钠	1200 元
	硫酸	400 元
	次氯酸钠	120 元
	过氧化氢	300 元
	助剂	500 元
	水	1000 元
	蒸汽	300 元
能源	电	2000 元
其它费用		6000 元
合计		15120 元

平均每米亚麻布漂白成本 1.512 元。

本论文所确定的过氧乙酸初漂—双氧水复漂的漂白工艺成本:

原材料	氢氧化钠	2500 元
	碳酸钠	800 元
	磷酸三钠	1200 元
	硫酸	400 元
	焦磷酸钠	50 元
	过氧乙酸	800 元
	过氧化氢	200 元
	助剂	500 元
	水	900 元
	蒸汽	300 元
能源	电	2000 元

其它费用	6000 元
合计	15700 元
平均每米亚麻布漂白成本 1.570 元。	

4.3.4 结果与讨论

从我们上述所做的工艺成本分析我们可以看出,采用本论文所确定的过氧乙酸初漂—双氧水复漂的漂白工艺,在成本上与哈尔滨亚麻集团漂染分工司现行漂白工艺成本基本相符。此外采用本论文所确定的工艺还有几点现行的次氯酸钠初漂—双氧水复漂的漂白工艺所不能比拟的优点:

1. 在强调环保意识的今天,用对环境友好的工艺生产的绿色产品价值明显高于普通工艺生产的产品。

2. 由于国外发达国家已开始限制含氯漂白剂漂白的纺织品。所以全无氯漂白工艺的实行将保证我国的亚麻产品可以进入世界各国的市场,这对亚麻产品生产企业来说意味着巨大的经济效益。

3. 减少污水处理费用。废水处理费用减少也就意味着企业经济效益的增加。

因此,通过上述分析,我们可以看出无论是从漂白效果、经济成本还是环境保护的角度出发,该工艺完全可以取代现行的漂白工艺。

4.4 本章小结

本章对亚麻织物漂白工艺进行了探讨,并与哈尔滨亚麻集团漂染分工司现行漂白工艺在漂白效果和经济成本上作了对比:

1. 用本论文所确定的漂白工艺与现行漂白工艺在漂白效果上做了对比,结果表明,在白度值、毛效、抗拉强度上都要略优于现行漂白工艺的漂白效果。

2. 通过对两种漂白工艺进行成本分析,结果表明,本论文所确定的漂白工艺与哈尔滨亚麻集团漂染分厂现行漂白工艺在漂白成本上基本相符,而再考虑到现行漂白工艺所不具备的其它优点,本论文所确定的漂白工艺完全可以取代现有的漂白工艺。

结 论

本文从理论上和实验上详细研究了利用环保型漂白剂过氧乙酸作为两步漂白法中的初漂剂对亚麻织物漂白的新工艺。对于第一步漂白工艺,以过氧乙酸为漂白剂,并将其作为主要研究对象,详细探讨了过氧乙酸的工业合成及保存的最佳条件;详细分析了各种因素(浓度、温度、漂白时间、稳定剂、PH 值等)对过氧乙酸漂白效果的影响,并通过“优化筛选”确定了过氧乙酸的最佳漂白工艺条件,并对过氧乙酸和次氯酸钠的漂白效果进行了对比实验。结果表明,过氧乙酸的漂白效果,要优于次氯酸钠。本文还研究了过氧乙酸对亚麻中木质素去除的效果。

对于两步漂白工艺的总体研究,分别研究了以过氧乙酸为初漂剂,过氧乙酸、双氧水为复漂剂,进行了亚麻织物漂白效果的研究;并通过工业化放大实验在漂白效果与经济成本上与现行的次氯酸钠初漂、双氧水复漂工艺进行了对比。结果表明,亚麻织物经预处理后,采用过氧乙酸为初漂剂、双氧水为复漂剂的漂白工艺,所漂白的亚麻步不仅在白度值、抗拉强度、毛细管效应等漂白效果上均能达到行业标准,而且在生产成本上也与次氯酸钠漂白工艺成本相符。实验证明,本法完全可以取代目前工业上所采用的与氯有关的漂白工艺,将大大改善亚麻漂白对环境的影响,实现亚麻纺织工业污染控制达标。本实验为亚麻织物全无氯漂白新工艺的工业化应用提供了很好的基础。对促进我国纺织工业发展,提高亚麻产品质量会带来巨大贡献,它有广阔的市场前景和很大的社会、经济效益,为增强我国亚麻纺织工业的国际竞争力,具有重大现实意义。

论文所确定的漂白工艺大部分是在实验室里进行的,在确定了实验室最佳漂白工艺后,在哈尔滨亚麻集团漂染分厂进行了放大试验,进一步研究了工业应用的技术条件。但由于条件有限,只是摸索出了初步的工业化漂白工艺,较为成熟的工业化漂白工艺可在毕业后继续进行。

论文中木质素含量的测定,采用重量法,这种方法对于木质素含量很少的样品,分析误差较大。亚麻织物在经过过氧乙酸漂白后,木质素含量已降至很低的程度,采用重量法测定木质素的含量产生误差较大。而至今还没有适合于微量木质素测定的文献报道,如有可能,毕业后可在木质素含量的测定方面继续做工作,探索微量木质素的准确测定方法。这对纺织业和造纸工

业具有重要意义。

生物漂白技术由于对环境没有污染而越来越受到人们的关注。近年来，生物漂白的研究多集中在用于纸浆的预处理，生物法预处理可以提高纸浆的可漂性，减少有效氯的用量，减轻环境污染，并提高了成纸的白度。因此，在亚麻织物漂白工艺中，可以借鉴生物漂白技术在纸浆漂白中取得的成果，开发出适合于亚麻织物漂白的微生物。相信在不远的将来，这种对环境保护极其有利的新技术，将会得到更为广泛的应用

攻读硕士学位期间发表的论文

- 1 卢俊峰, 刘波等 亚麻织物全无氯漂白工艺的研究. 化学与粘合, 2004, (4)

参 考 文 献

1. 姜生, 王滨立, 史加强. 亚麻纤维及织物吸湿、散湿性能的研究. 黑龙江纺织, 2001, (4): 1-5
2. 王玉富, 关凤芝, 宋宪友. 亚麻种植业与 WTO. 中国麻作, 2001, 23 (1): 29-32
3. 郭翔宇, 刘宏曼, 王勇. 黑龙江省亚麻业的优势与面临的挑战. 中国麻业, 2002, 18(1): 11-14
4. 王菊生, 孙铠. 染整工艺原理 (第一册). 纺织工业出版社, 1982: 116-134
5. 陆钟钰主编. 染整工业词典. 中国纺织出版社, 1994: 243-246
6. 李淑华, 黄晶, 高洪清. 浅谈我国亚麻纺织工业的基本现状与发展趋势. 纺织科学研究, 1997, 10(4): 1-5
7. 张洵栓. 染整概论. 纺织工业出版社, 1989: 128-147
8. A.Welker, T.G.Schmitt. A basic investigation in origins of AOX-substances in paper sludges. Wat Res, 1997, 31(4): 805-815. Joseph Sullivan, Maurice Douek. Determination of inorganic chlorine species in kraft mill bleach effluents by ion chromatography. Journal of Chromatography, 1998, 804: 113-121
9. 曹朴芳, 江曼霞. 我国造纸工业污染防治概况. 中国造纸, 1994, (5): 60-65
10. 章杰. 关于环保型染料的几个热点问题. 印染, 2000, 26 (8): 42-45
11. Improved method of treating fibrous material. Paper chemistry INST, GB1119546
12. P. Khristova, J. Tomkinson et al. Elemental chlorine free bleaching of flax pulp. Bioresource Technology, 2002, 85: 79 - 85
13. 周学飞, 刘伯林, 李元禄. 制浆漂白技术新进展. 纤维素科学与技术, 1999, 7 (3): 54-58
14. 王菊生, 孙铠. 染整工艺原理 (第二册). 纺织工业出版社, 1982: 68-214. Johnson Paul R. Elemental chlorine-free bleach plant effluent management in a volatilizing fluidized bed. Appita, 1998, 51 (5): 369- 372
15. Jaschinski Thomas, Patt Rudolf. Method for bleaching lignocellulosic fibers, US6136041.
16. 姜繁昌, 周岩, 张元明等. 亚麻纤维在 NaOH、NaClO 处理后微细结构的变化. 纺织学报, 1990, 11 (10): 432-427

17. D.G.Meadows. The pulp mill of the future:2005 and beyond. TAPPI,1995, 78(10): 55—60
18. Brogdon Brian N, Dimmel Donald R et al. The influence of the bleaching medium on chlorine dioxide delignification. Wood chem. Techol, 2001, 21 (2):143-156
19. 窦正远, 郑志彤. 无氯漂白的发展与在我国实现的前景. 国际造纸, 1995,14 (2) : 6-27, 56
20. R.J.Albert. Survey shows world wide grow thin mills using TCF processes. Pulp & Paper,1994, (6) :93-103
21. Amini B, Webster J. Delignification of aspen wood with pernitric acid. Tappi J, 1995,78(10):121~133
22. 刘正超. 染花药剂. 2. 中国纺织出版社, 2001: 267-281
23. B.Dillner, P.Tibbling. Optimum use of peroxide and ozone in TCF Bleaching. Pulp bleaching Conf — papers. Atlanta,1994,333-337
24. F. Lopez, M.J. Diaz. Optimization of hydrogen peroxide in totally chlorine free bleaching of cellulose pulp from olive tree residues. Bioresource Technology, 2003,87: 255 - 261
25. M.H.El-Rafie, A.Higazy, A.Hebeish. Bleaching of linen fabrics using a hydrogen peroxide/urea system.American Dyestuff Reporter, 1992, (3) : 48-67
26. 印染手册. 2. 中国纺织出版社, 2001: 137-138
27. Edward L, Springer. On-site peracids:Tools for bleaching strategies to meet the cluster rule and conside rations on selecting a mong them. Tappi J,1994,77(6):103-108
28. G.Vazquez, J.Gonzalez et al. Preliminary studies on TCF bleaching of pinus pinaster acetosolv pulps. Bioresource Technology, 2002, 81: 141-149
29. 赵建. 采用混合过氧乙酸处理和无氯漂白程序制备杨木漂白 KP 浆的研究. 北方造纸, 1997. (4): 71-75
30. J.D.Ricketts. Role of Peracids Revisited for Delignification bleach. Pulp & Paper,1995, (5) : 89-94
31. 孙凌虹, 邱玉桂. 过氧乙酸强化氧漂.广东造纸,1998, (1) :10-13
32. 赵建, 石淑兰, 胡惠仁. 过氧酸预处理时过氧酸与木素的反应机理.纤维素科学与技术,1998, 6 (3) : 59-64

33. 王伟, 陈嘉翔. 生物漂白的研究现状及应用前景. 国际造纸, 1994, 13 (6): 31-33
34. A.L. Torres, M.B. Roncero et al. Effect of a novel enzyme on fibre morphology during ECF bleaching of oxygen delignified Eucalyptus kraft pulps. Bioresource Technology, 2000, 74: 135-140
35. G. M. Gübitz, D. W. Stebbing. Lignin-hemicellulose complexes restrict enzymatic solubilization of mannan and xylan from dissolving pulp. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 50(3): 390-395
36. J. H. Clarke, J. E. Rixon. Family-10 and Family-11 xylanases differ in their capacity to enhance the bleachability of hardwood and softwood paper pulps. Applied Microbiology and Biotechnology, 1997, 48(2): 177- 83
37. E.C Setliff. Biomechanical pulping with white-rot fungi. TAPPI, 1990, 73 (8) :141—147
38. 姜繁昌, 邵宽, 周岩. 苧麻纺纱学. 纺织工业出版社, 1986: 57-69
39. 史加强. 亚麻纤维理化性能对染色机理的影响. 纺织学报, 1999, 20 (1) :16-19
40. 郭雅琳, 赵玉萍, 林福海. 亚麻的化学组成和微观结构对染色性能的影响. 化学通报, 2002, 65(6): 407-410
41. 史加强, 董勤霞. 亚麻纤维染色难点分析及稀土在亚麻粗纱染色中的应用. 印染助剂, 1997, 14(2): 27-28
42. 蒋挺大. 木质素. 化学工业出版社, 2001:16-77
43. N.Nishimura et al. Structural characterization of kenaf lignin: differences among kenaf varieties. Industrial Crops and Products, 2002, 15(2): 115— 122
44. I.Kawamura, J.Higuchi. Chim biochem lignin cellulose hemicelluloses. Grenoble, 1964, 17(5): 469-474. Л.Н. Чеснокова, Е.Д. Гельфанд. Способ количественного определения лигнина в древесном сырье. Архангельский ордена Трудового Красного Знамени лесогехнический институт им. В.В. Куйбышева, 271949/23-04
45. 高洁, 鲍禾, 李忠正. 木质素的化学—基础与应用. 轻工业出版社, 1988: 339-343
46. 邱逸. 高效快速灭菌剂——过氧乙酸. 药学通报, 1981, 16 (3) :16-17
47. 上海桃浦化工厂. 过氧乙酸的生产和应用. 上海人民出版社, 1975:8-10
48. 王德汉等. 构皮碱法浆过氧乙酸漂白的研究. 中国造纸学报, 1996: (11):

29~34

49. 陈嘉翔. 制浆化学. 轻工业出版社, 1990: 2-116, 408-412
50. 赵敏. 过乙酸漂白. 印染, 2000, 24 (12) : 51-53
51. 吕希伦. 无机过氧化物化学. 科学出版社, 1987: 25-35
52. 杨文芳, 王蕾. 生态漂白剂过醋酸漂白亚麻织物的研究, 印染, 2002, 26(8): 1-4
53. 彭崇慧, 冯建章等. 定量化学分析. 北京大学出版社, 1985: 115-116
54. Wood W S. The bleaching mechanism of perhydrol. Appita, 1952, 17(4): 337-341
55. Ward W K. Chemistry and Chemical Technology of Cotton. Interscience Publiser, 1955, 17(3): 36-43
56. Thomas J. Kerr, Robert D. Kerr and Ronald Benner. Isolation of a Bacterium Capable of Degrading Peanut Hull Lignin. Appl. Environ. Microbiol, 1983, 46(5): 1201-1206
57. 苧麻化学成分定量分析方法. 国家标准 GB/T5889-1986

致 谢

本论文是在导师哈尔滨理工大学化学与环境工程学院院长刘波教授的悉心指导下完成的，从论文的选题到最后的完成，无不凝聚着刘老师的心血。在做硕士论文期间，刘老师严谨求实的治学态度、渊博的学识和高尚的品德，都令我受益非浅，在此，我谨向导师表示崇高的敬意和衷心的感谢。

本论文的大部分工作是在哈尔滨理工大学化学与环境工程学院完成的，实验的最后阶段是在哈尔滨亚麻集团漂染分厂完成的。在整个实验过程中，原哈尔滨亚麻集团副总工程师、漂染分厂厂长冯云老师为本论文的完成提供了无私的帮助，并对实验中遇到的困难给予了耐心的指导，在论文完成之际，谨向冯云老师表示深深的谢意。同时感谢黑龙江大学的研究生杨培霞，在共同参与完成这个课题的实验过程中给予的协助和帮助。

哈尔滨亚麻集团漂染分厂为本论文提供了大量的亚麻布，在哈尔滨亚麻集团漂染分厂做工业化测试的过程中，冯昊厂长、技术员李颖等对本论文给予了必要的技术指导，在此向他们表示由衷的感谢。

感谢哈尔滨理工大学化学与环境工程学院实验中心主任车成斌老师在实验过程中给予的大力协助。同时感谢张辉、孙晓君、何云龙、丁为民、赵春山、秦梅、李东平等老师对本论文给予的帮助。

还要感谢由君、高昆、李姝丹、姜姐、汪晓敏等同学在做硕士论文过程中给予的帮助和支持。

最后，对在这两年半的硕士学习和生活中给予我帮助和关心的所有老师、同学表示深深的谢意。