乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 的合成以及在氧漂稳定剂中的应用

于兴凯，卫杰刚

（上海喜赫精细化工有限公司，上海 201620）

摘　要：乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 无磷环保，在碱性条件下对过渡金属离子螯合作用强，并具有优异的分散性能，既能有效抑制漂白工作液中的 Mn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+} 对过氧化氢的过度激活，避免产生布面黄斑与氧漂破洞，也能悬浮织物在漂白过程中脱落的各种杂质，防止污垢沉积于织物表面，导致织物色光暗淡和手感粗糙。以氯乙酸、乙二胺、癸酰氯为原料，合成 EDDHA-Na，测试产物的螯合与分散性能，并与 $MgSO_4$ 共同应用于棉织物漂白工艺，试验结果表明 EDDHA-Na 和 $MgSO_4$ 以质量比 5∶1 复配可以获得最佳的漂白效果。

关键词：无磷；EDDHA-Na；硫酸镁；氧漂稳定剂；白度

中图分类号：TS 190.2　　**文献标志码**：B　　**文章编号**：1673-0356(2023)02-0034-04

纺织品漂白液中的过渡金属离子如 Mn^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+} 都能催化过氧化氢剧烈分解，瞬间生成大量的过氧自由基，这种氧原子具有高度氧化力，可以破坏纤维中的 C—H 键，使纤维过度氧化引起黄变，甚至产生脆损导致强力下降[1]。为此，在过氧化氢高温碱性漂白过程中必须加入能螯合金属离子的稳定剂，抑制过氧化氢的过快分解，从而提高织物的白度、手感及强力保留率[2]。

乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 是一种含有酰胺基团的大分子金属离子螯合剂，分子结构不含磷，属于环保型螯合剂，可以与金属离子形成稳定的三元环网状立体结构，络合金属后稳定常数大，即使在高温碱性条件下，也难以离解出新的金属离子[3]。EDDHA-Na 作为过氧化氢漂白稳定剂，既可以螯合过渡金属离子，减少过氧化氢的无效分解，也可以通过氢键、范德华力等作用分散悬浮污垢，防止因污垢的沉积导致布面色光暗淡[4]。

1　试验部分

1.1　药品和仪器

药品：乙二胺（工业级，山东联盟化工集团有限公司）；27.5%过氧化氢（工业级，苏州菱苏过氧化物有限公司）；氢氧化钠（工业级，江苏永源化工有限公司）；氯乙酸（工业级，开封东大化工集团有限公司）；邻氯苯酚（工业级，常州宜旭化工新材料有限公司）；EDTA、DTPA、HEDP、DTPMPA（工业级，上海喜赫精细化工有限公司）；无水硫酸镁（工业级，潍坊市华康硫酸镁厂）；全棉针织布（14.5 tex×14.5 tex，280 g/m²，青岛凤凰印染有限公司）。

仪器：高温高压小样染色机（石狮市洪顺印染机械制造有限公司）；YG026H 多功能电子织物强力机（常州市天祥纺织仪器有限公司）；WSB-3A 型电子数字白度仪（武汉国量仪器设备有限公司）；GL-5250A 磁力搅拌器（海门市其林贝尔仪器制造有限公司）；TP602 型精密天平（苏州赛恩斯仪器有限公司）。

1.2　乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成

将 50 g 50%氯乙酸溶液加到 150 mL 三颈玻璃烧瓶中，在搅拌同时缓慢滴加 8 g 乙二胺溶液，冷水控制反应温度低于 60 ℃以免发生爆聚，每隔 5 min 补充 3 mL 三乙醇胺溶液，维持反应液的 pH 值为碱性，反应 5～7 h，反应液由澄清透明转变为乳白色并冷却至室温静置熟化 12 h，冰醋酸调节 pH 值为中性，在室温下搅拌并加入氧化金属型催化剂，缓慢滴加 28 g 邻氯苯酚，滴加完成后氮气置换两次并用氮气球保护，缓慢升温至 120 ℃，充分反应 4～6 h 后，滴加三乙醇胺溶液将产物 pH 值调整为中性，静置 12 h 后得到红棕色乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na，有效含量为 40%～45%。反应机理如图 1 所示。

收稿日期：2022-09-29

第一作者：于兴凯（1984—），男，工程师，研究方向为新型绿色精细化学品的合成及在纺织化学中的应用。

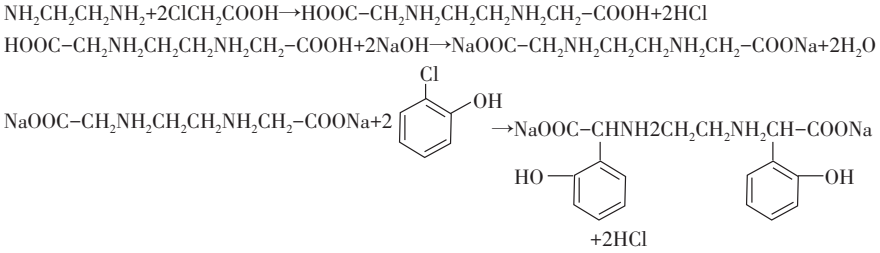

图 1　反应机理

1.3　EDDHA-Na 的性能测试方法

1.3.1　Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 螯合值

用分析天平准确称取 1.00 g EDDHA-Na 于 500 mL 锥形瓶中，加入 250 g 蒸馏水并充分搅拌均匀，用 0.1%氢氧化钠溶液调整待测液的 pH 值，然后用移液管加入 20 mL 1%浓度的 Na_2CO_3 溶液，并充分搅拌均匀。用 0.10 mol/L 的 $CaCl_2$ 或 $MgCl_2$ 溶液滴定，溶液由澄清透明转变为浑浊即为滴定的终点，以 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 计算钙离子和镁离子的螯合值。

1.3.2　过渡金属离子螯合值

用分析天平准确称取 1.00 g EDDHA-Na 样品并用蒸馏水定容至 500 mL，加入 0.1 mol/L 的 EDTA·2Na 溶液，用 0.1%氢氧化钠溶液调整待测液的 pH 值，分别用 0.1 mol/L 的 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 标准溶液、0.2 mol/L 的 $CuCl_2$ 标准溶液、0.1 mol/L 的 $MnCl_2$ 溶液、0.1 mol/L 的 $Zn(NO_3)_2$ 标准溶液滴定，分别测试 Fe^{3+}、Cu^{2+}、Mn^{2+}、Zn^{2+} 的螯合数值。

1.3.3　分散性能

计算 1.00 g EDDHA-Na 能分散碳酸钙的质量来表征分散性。

1.3.4　过氧化氢分解率

采用高锰酸钾滴定法计算过氧化氢分解率。

1.3.5　织物漂白工艺

工作液组成：32%液碱 6 g/L，毛效提升剂 FMEE 3 g/L，精练剂 FMES 4 g/L，渗透剂 PAS-80 2 g/L，50%过氧化氢 4 g/L，稳定剂 x g/L。

工艺流程：织物 98 ℃一浴退煮 50 min，浴比 1∶6，80 ℃和常温水各洗 2 道，排液后加入过氧化氢和片碱，98 ℃漂白 40 min，常温水洗烘干后用 DSBD-1 型电子数字白度仪测试白度，参照国家标准 GB/T 3917.1—2009 用 YG026H 多功能电子织物强力测试机，测量纬向撕破强力，并计算强力保留率。

2　结果与讨论

2.1　EDDHA-Na 的螯合与分散性能

螯合分散剂在中性条件下有最佳的螯合与分散效果，随着碱性的提高，工作液中存在的 OH^- 会优先结合金属离子，使金属离子脱离螯合剂的束缚，螯合剂的螯合能力随 pH 值的升高呈下降趋势[5]。为了彻底去除棉籽壳和浆料，棉型织物的过氧化氢漂白工艺一般是在碱浴中进行[6]，因此测试了乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 在碱性条件下的螯合与分散性能，数据见表 1。

通过表 1 数据可知，乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的螯合能力随 pH 值升高呈下降趋势，pH＞9 后下降幅度较为明显，EDDHA-Na 对过渡金属离子的螯合性能随着 pH 值升高下降幅度缓慢，对 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 的螯合性能比较稳定，受 pH 值的影响较小。由此可知 EDDHA-Na 对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的螯合耐碱性较差，对 Cu^{2+}、Fe^{3+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 的耐碱性较好，有助于在强碱浴中控制过氧化氢的分解。在分散力方面，EDDHA-Na 分散性能随 pH 值的升高变化较小，这有助于在碱性漂白工作液分散悬浮各种杂质，不仅提高白度，对毛效也有一定的提升效果。

2.2　EDDHA-Na 对过氧化氢分解率的影响

配制 5 g/L 过氧化氢工作液，螯合剂 EDDHA-Na 的浓度为 2 g/L，在过氧化氢工作液中加入 10 ppm Ca^{2+}、10 ppm Mg^{2+}、5 ppm Fe^{3+}、2 ppm Cu^{2+}、2 ppm Mn^{2+}，用氢氧化钠调整不同的 pH 值，温度恒温 95 ℃，磁力搅拌器恒温搅拌 40 min 后测量过氧化氢的残余量并计算过氧化氢残余率。

表 1 不同 pH 值条件下的螯合与分散值

		pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
螯合值/(mg·g^{-1})	$CaCO_3$	1 581.5	953.3	536.5	280.4	250.0	239.7
	$MgCO_3$	6 035.9	5 507.2	2 862.7	1 461.8	644.4	327.2
	$Cu(OH)_2$	280.5	281.3	282.1	271.8	250.2	247.4
	Fe_2O_3	503.7	309.9	295.2	287.9	250.9	222.3
	$MnCO_3$	750.5	502.7	407.1	330.3	350.7	333.4
	$ZnCO_3$	400.4	356.6	352.6	350.4	320.7	340.3
分散值/(mg·g^{-1})	$CaCO_3$	187.71	184.01	202.30	187.68	190.19	164.26

表 2 不同 pH 值条件下的过氧化氢残余率

单位:%

NaOH 用量/(g·L^{-1})	0	2	4	6	8	10
空白	13.19	0.12	0.01	0.01	0.01	0.01
Na_2SO_3	25.74	21.66	5.28	1.33	0.01	0.01
EDTA·4Na	26.77	19.34	11.99	3.27	0.29	0.01
MA-AA·Na	15.13	14.59	14.74	3.95	2.41	0.33
EDDHA-Na	22.05	21.38	19.69	19.76	17.26	5.31
HEDP-2Na	23.38	20.16	18.10	16.93	13.49	9.85
DTPMPA-7Na	31.52	27.33	25.39	22.47	17.66	15.47

通过表 2 可知,没有添加螯合剂的过氧化氢工作液,即使在中性条件下,过氧化氢的分解也很迅速,40 min 后过氧化氢残余 13.19%。随着 pH 值的升高,过氧化氢分解速度加快,40 min 后几乎没有过氧化氢残留。在过氧化氢工作液中添加螯合剂后,在碱性条件下过氧化氢的残余率都有提升,这说明无论是胶体吸附型还是络合型的螯合剂,都可以捕捉金属离子,起到抑制过氧化氢分解的作用,其中有机磷类的螯合剂如 HEDP-2Na、DTPMPA-7Na 控制过氧化氢分解效果最为理想,但这类螯合剂存在含磷不环保与分散力弱的缺陷[7]。水玻璃、EDTA·4Na、马-丙酸共聚物耐碱性较差,在强碱条件下几乎没有控制过氧化氢分解的效果,其中水玻璃在碱性条件下还会生成坚硬硅垢,导致面料手感粗硬,并需要对设备进行定期的停机清洗[8]。EDDHA-Na 在碱性条件下稳定过氧化氢效果明显好于水玻璃、EDTA·4Na、马-丙酸共聚物,在 8 g/L 的碱用量条件下甚至好于 HEDP-2Na。

2.3 EDDHA-Na 对纯棉布漂白效果的影响

EDDHA-Na 在碱性条件下能有效控制过氧化氢分解,无磷环保,可以用来替代有机磷类螯合剂,实现漂白废水的无磷排放。参照 1.3.5 工艺,测试不同用量的螯合剂 EDDHA-Na 对漂白织物白度及强力保留率的影响。

表 3 不同用量的 EDDHA-Na 的漂白效果

EDDHA-Na 用量/(g·L^{-1})	白 度/%	强力保留率/%	H_2O_2 残留率/%
0	75.77	87.31	1.36
0.5	78.92	91.29	11.38
1.0	80.05	92.58	13.96
1.5	81.77	93.25	13.55
2.0	81.82	93.20	17.13
2.5	82.06	93.15	16.08
3.0	82.07	93.09	17.30

通过表 3 分析,没有添加螯合剂 EDDHA-Na 作为氧漂稳定剂的漂白工作液,漂白后棉布白度仅为 75.77%,强力保留为 87.31%,过氧化氢残余 1.36%,过氧化氢几乎全部分解,白度和强力指标均不理想。工作液中添加 EDDHA-Na 作为氧漂稳定剂后,过氧化氢在漂白结束后仍有高于 10%的残余,说明螯合剂 EDDHA-Na 捕捉金属离子控制过氧化氢的无效分解是有效的。随着螯合剂 EDDHA-Na 用量的增加,棉布的白度也相应提高,当 EDDHA-Na 用量高于 1.5 g/L,棉布的白度、强力保留率提升缓慢,继续提高 EDDHA-Na 的用量意义不大,因此确定 EDDHA-Na 的最佳用量为 1.5 g/L,用量约为过氧化氢的 25%。

2.4 $MgSO_4$ 对漂白效果的影响

乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 螯合金属作用明显,对过渡金属离子有强烈的捕捉作用,但是对过

氧化氢分解出的过氧自由基 HOO·没有屏蔽作用，过氧自由基 HOO·属于无效氧化成分，会导致纤维发生黄变与白度下降，出现氧漂破洞[9]，一些胶体类物质可以吸附过氧自由基，如 $MgSO_4$ 在碱性条件下形成氢氧化镁胶体，这种胶体带正电荷，具有类似海绵的结构，微孔缝隙多，吸附能力强，不仅可以吸引带负电荷的 HOO^-，形成 $Mg^{2+}(COO^-)_2$ 结构物，也可以吸附过氧自由基 HOO·，阻止 HOO^- 和过氧自由基 HOO·与纤维接触[10]。$MgSO_4$ 和 EDDHA-Na 是两种不同类型的螯合剂，有很好的协同增效作用，EDDHA-Na 在碱性条件下具有优异的分散与悬浮作用，可以将氢氧化镁胶体均匀分散在漂白工作液中，抑制相互聚集，避免絮凝沉淀，增加氢氧化镁胶体对过渡金属离子的吸附面积。根据 2.3 试验得出 EDDHA-Na 最佳用量为 1.5 g/L，继续添加不同用量的 $MgSO_4$，分析 $MgSO_4$ 的用量对漂白白度的影响。

表 4　$MgSO_4$ 对漂白效果的影响

$MgSO_4$ 用量 /(g·L^{-1})	白　度 /%	强力保留率 /%	H_2O_2 残留率 /%
0	81.63	82.35	14.30
0.1	83.21	81.63	17.56
0.2	84.79	82.70	17.19
0.3	84.95	82.82	15.64
0.4	84.73	82.35	17.59
0.5	84.68	82.91	16.06
0.6	83.31	82.25	17.11

根据表 4 分析，漂白工作液中添加 $MgSO_4$ 后白度从 81.63%提高到 84.95%，过氧化氢残留率也有提高，对织物的强力保留率影响不明显。$MgSO_4$ 用量 0.3 g/L 有最佳的白度值，继续提高 $MgSO_4$ 用量对漂白效果提升不明显，高用量镁盐会形成大量胶体极易发生絮凝沉淀，起不到稳定过氧化氢的作用，并且这种镁盐胶体沉淀在织物上，会产生染色色斑。由此可知，$MgSO_4$ 的最佳用量为螯合剂 EDDHA-Na 用量的 20%即可，两者复配后既有螯合作用，又具有吸附功能，有最佳的协同与增效作用。

3　结　论

(1)以氯乙酸、乙二胺、邻氯苯酚为原料，在金属氧化物的催化下，制得有效含量 40%～45%的乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na，产物在 pH 值中性条件下 Ca^{2+} 螯合值为 1 581.5 mg/g，Mg^{2+} 螯合值为 6 035.9 mg/g，Cu^{2+} 螯合值为 280.5 mg/g，Fe^{3+} 螯合值为 503.7 mg/g，Mn^{2+} 螯合值为 750.5 mg/g，Zn^{2+} 螯合值为 400.4 mg/g。EDDHA-Na 对碳酸钙的分散力为 181.71 mg/g。乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 在碱性条件下也具有优异的螯合性能，随着 pH 值的升高，对铜、铁、锰、锌离子等过渡金属的螯合值几乎没有变化。

(2)乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 与 $MgSO_4$ 有良好的协同作用，能同时络合金属离子和吸附过氧自由基 HOO·。通过试验确定了乙二胺二邻苯基乙酸钠 EDDHA-Na 与 $MgSO_4$ 的质量比为 5∶1 可以获得最佳的漂白效果，EDDHA-Na 与 $MgSO_4$ 体系可以替代传统的硅酸钠和有机磷类氧漂稳定剂，杜绝硅垢和减少含磷废水排放。

参考文献：

[1] 袁久刚，王强，张凤艳，等. 无机黏土用于棉针织物氧漂稳定剂的研究[J]. 针织工业，2007(11)：47-49.

[2] 周纯洁，王帅，郑茹. 高分子螯合剂的制备及应用研究进展[J]. 应用化工，2016，45(10)：1946-1949.

[3] 路丹丹，崔景东，李静. 胡麻纤维过氧化氢漂白工艺研究[J]. 毛纺科技，2017，45(7)：45-49.

[4] 于兴凯，卫杰刚，左建民. 乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成及在皂洗中的应用[J]. 丝绸，2012，49(10)：33-35.

[5] 吴岭，汤建新，李文，等. 微生物螯合剂的合成及其条件优化研究[J]. 包装学报，2017，9(5)：28-34.

[6] 刘建平. 在氧漂体系中过氧化氢分解速率对漂白棉织物性能的影响[J]. 染整技术，2019，41(1)：23-26.

[7] 惠岚峰，刘忠，刘鹏涛，等. 一种新型螯合剂在脱墨浆过氧化氢漂白中应用的方法[J]. 天津造纸，2018，40(4)：36-37.

[8] 李栋，韩卿，王亚娟，等. 硅酸钠模数对 AOMG 脱墨浆过氧化氢漂白的影响[J]. 中华纸业，2009，30(4)：41-44.

[9] 杜冬花. 金属离子螯合剂在日用化工产品中的应用[J]. 中国洗涤用品工业，2012(11)：68-71.

[10] 李静，张辉，丁明其，等. 废纸脱墨浆镁基碱源过氧化氢漂白的实验研究[J]. 造纸科学与技术，2019，38(3)：52-57.

(下转第 41 页)

除火灾和爆炸所带来的隐患。

4　结束语

纺织企业的防爆是一个系统工程，除了日常管理，还涉及防爆设备、防爆技术等方面。纺织生产工序有十多个，根据现场调研，主要防爆部位在前纺的清梳车间的除尘室，重点在除尘机组和相关的除尘风管这部分。通过现场测试，发现除尘机组粉尘浓度远小于爆炸浓度下限，但为了防止发生意外，还需要定期检查和清理风管和除尘机组，安装防爆装置，增加火花探测和熄火系统，这样才能彻底消除火灾和爆炸这类的安全隐患。

参考文献：

[1] 吕作舟. 纺织纤维粉尘爆炸和防爆措施[J]. 棉纺织技术，1988，16(2)：79-81.

[2] 石建中，汪秀清. 国内纺织企业粉尘爆炸预防现状的调研[J]. 纺织科技进展，2011(5)：1-2.

[3] 石建中，刘堂文. 纺织工业粉尘爆炸危险区域划分方法[J]. 工业安全与环保，2012，38(8)：84-85.

[4] 纺织工业粉尘防爆安全规程：GB 32276—2015[S].

[5] 石建中，汪秀清. 火花探测熄灭系统在纺织行业应用的可行性[J]. 纺织学报，2012，33(2)：121-124.

Research on Dust Concentration Distribution and Explosion-proof Measures of Textile Factory Dust Removal Units

CHEN Bo[1], GOU Yongfu[1], YAN Suqian[2], MAO Zhenhai[1], ZHANG Shuili[1]

(1. Xi'an Textile Group Co., Ltd, Xi'an 710025, China;

2. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Most of the dust in cotton textile enterprises is combustible dust. When it reaches the dangerous concentration of explosion and has enough oxygen, an explosion accident will occur when encountering an open flame. The honeycomb dedusting unit with potential safety hazards in the clear-cut carding workshop of cotton textile enterprises was investigated. The dust concentration inside the unit was tested. The minimum dust concentration of the first level was 2.968 mg/m^3 (for polyester fiber production), and the maximum was 32.261 mg/m^3 (for cotton fiber production), both of which were lower than the lower dust explosion limit of 50 g/m^3. The second level was far below than the lower explosion limit, and did not reach the explosion hazard concentration. However, in order to reduce the risk of explosion, it was recommended to install an explosion venting device in the dust removal unit, and add spark detection and flameout systems to completely eliminate the potential safety hazards of explosion.

Key words: clear-cut carding workshop; dust; explosion-proof; lower limit of explosion concentration; explosion venting device

(上接第 37 页)

Synthesis of Ethy Diaminedhephen Acetic-Na and Application in Hydrogen Peroxide Stabilizer

YU Xingkai, WEI Jiegang

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: EDDHA-Na has strong chelating ability on heavy metal ions under alkaline conditions and the excellent dispersion properties, which is environmentally friendly. It can not only effectively inhibit the Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} activoting hydrogen peroxide in the bleaching solution, avoid the generation of yellow spots and the holes by oxygen bleaching on the fabric surface, but also disperse the various impurities which fall off during the bleaching process. EDDHA-Na can prevent the deposition of dirt on the surface of the fabric, which can lead to the gray color and coarseness of fabric. EDDHA-Na was synthesized from ethylenediamine, chloroacetic acid and decyl chloride. The chelating and dispersing properties were tested. The results showed that the best bleaching effect could be obtained by adding EDDHA-Na and magnesium sulfate with the ratio as 5 : 1.

Key words: phosphorus-free; EDDHA-Na; magnesium sulfate; hydrogen peroxide stabilizer; whiteness