

纳夫妥染色缓冲剂的选择及用量的计算与调整

王 懋 汤俊跃 张信平 陈美胜

(武义县布厂) (武义县环保监测站) (武义县科委)

控制稳定合适的偶合 pH 值, 是纳夫妥染色成败的关键。然而目前只凭经验估算或按酸碱平衡计算中和剂、抗碱剂用量, 不但浪费化工原料; 而且易产生色花、色差、色光不一等疵病。目前, 除用乙酸、乙酸钠作抗碱剂、中和剂染红棕色别外, 其它色档较难染好。

经染整工艺、分析化学、数学、微机计算学科工程技术人员的合作攻关, 不但确定了缓冲剂的选择原则, 开辟了硼酸盐等新的缓冲剂, 而且推导出 pH 值、缓冲剂用量计算与调整的函数式, 并编成微机计算软件。武义县布厂已应用微机配方染藏青、墨绿、草黄、咖啡、黑等色别。实践证明, 应用此法不但染浴 pH 值稳定, 保证染色质量, 而且节约缓冲剂用量, 从而降低染色成本, 减少染化料排放。

一、缓冲剂种类的选择

选择显色浴缓冲剂, 按如下原则:

(1) 色酚与色基的偶合 pH 值^[1]。按 $\text{pH} = \text{pK}_a \pm 1$ 的原则选用缓冲剂^[2]。

(2) 缓冲剂不应与显色液中的色基盐产生沉淀, 或缓冲剂本身在染液中产生沉淀, 使染料发硬。因此两性金属盐不是理想的缓冲剂。

(3) 缓冲剂应相对稳定, 不易挥发, 不应生成气体逸出, 即使生成气体, 缓冲剂加入量也应低于气体在此条件下的溶解度的 80%。

(4) 用量少。如用甲酸、乙酸、乙二酸、柠檬酸及其共轭碱均可作为 pH4~5 的缓冲剂, 只是分子量小的、化学价低的用量少, 反之用量多。

(5) 价廉。上述的共轭酸碱以柠檬酸最贵, 乙酸最便宜, 但若用过量的甲酸钠加盐酸生成甲酸组成共轭酸碱, 则最经济。

(6) 根据色光要求。如 AS/VB 蓝盐, 偶合 pH 高, 色光红, 反之色光蓝。因此可按用户色光要求选用硼酸盐、磷酸盐、碳酸盐及其共轭酸作不同偶合 pH 的缓冲剂。

(7) 经试验, 氧化剂、强还原剂不能作显色缓冲剂。

(8) 安全、无毒、无臭, 使用方便, 污染程度小。

下表为综合上述原则并经染色实践筛选出的缓冲剂, 适用于浸染和连续轧染。

二、浸染缓冲剂用量及调整通式^[2]

(1) 计算常数(下述未注明的量单位为

偶合 pH值	缓 冲 剂				适用色别举例		
	代号	酸型	碱型	pKa ^[3]	色酚	色基	色别
3.0~4.2	I	甲酸	甲酸钠	3.75	AS AS-G	G大红 GC黄	大红 嫩黄
4.3~5.7	II	乙酸	乙酸钠	4.76	AS-BO AS-BS	GBC枣红 RC大红	紫茜 深妃
5.8~7.1	III	碳酸 (CO ₂ ·H ₂ O)	碳酸氢钠	6.35	AS-LB AS-SG	GC橙 B红	草黄 黑
7.2~8.4	IV	磷酸二氢钠*	磷酸氢二钠	7.20	AS-GR AS-LB	BB蓝 G大红	墨绿 黄棕
8.5~10.0	V ₍₁₎	硼酸*	硼酸二氢钠	9.24	AS-E	B蓝	藏青
	V ₍₂₎	氯化铵	氢氧化铵	9.24	AS	VB蓝盐	蓝
10.1~11.0	VI	碳酸氢钠	碳酸钠	10.33	不续浴显色色别		

注：磷酸二级电离产物作缓冲剂，要先经试验，因其与某些重氢盐产生少量白色沉淀，但能显色。

V₍₁₎缓冲剂是硼砂水解产物。氢氧化铵易挥发，pH不稳定，以硼酸盐作缓冲剂 pH 稳定。

mol, 浓度为 mol/l)。

W 每浴染物重(kg)

L₁、L₂ 染物打底含液率、显色带液率

(%)

j_N 单位染物吸着氢氧化钠(g/kg)

V₁ 显色浴染前容量(l)

y₀、y_A 某染化料初浴、续浴投入量

y₁、y₂ 续浴染前反应生成量、染后消耗

量

Y'₀、Y'_n 初浴、续浴 n 浴某染化料染前

量

n 续浴数

[H⁺] 染前氢离子浓度，由偶合 pH 值确

定

k_a 弱酸的离解常数

ΔpH 染前染后 pH 差

a₀、a_A 初浴余酸量、续浴余酸量

余酸量 a = 盐酸加入量 - 色基反应耗量

显色浴染时容量(l) V₂ = V₁ + WL₁

染液损失率 K' = WL₂/V₂

染液剩余率 K = 1 - K'

剩余率和损失率的比率 $\bar{K} = K/K'$

打底染物吸着氢氧化钠量 b = W · j_N/40

b 带入显色浴时的浓度 Δb = b/V₂

缓冲容量 β = Δb/ΔpH (ΔpH < 0.4 适用)

(2) 缓冲剂应有浓度的计算

1. 共轭酸碱总浓度(c)的计算

$$C = [HB] + [B^-] = \frac{\beta(K_a + [H^+])^2}{2.3K_a[H^+]} \quad (1)$$

2. 共轭酸碱各组分的计算,

$$\begin{cases} [HB]/[B^-] = [H^+]/K_a \\ [HB] + [B^-] = C \end{cases} \quad (2)$$

3. 共轭酸碱实际浓度的计算

以上算出的[B⁻]实际上为离子的有效浓度，简称活度(α)，而染液中加入的为实际浓度(c)。

$$c = \alpha/v \quad (3)$$

$$-lgv = \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba^0\sqrt{I}} \quad (4) \text{ (离子浓度} < 0.1 \text{ 适用)}$$

式中：A、B——常数；a⁰——离子水化半径(Å)；Z——离子电荷数；v——活度系数；I——离子强度。

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2 \quad (5)$$

如果共轭酸碱为 HB、NaB，则：

$$I = \frac{1}{2}(C_B + C_{Na^+}) \quad \because C_B = C_{Na^+} \quad \therefore I = C_B$$

如果共轭酸碱为 NaH₂B、Na₂HB，则：

$$I = \frac{1}{2}(C_{Na^+} \times 1^2 + C_{H_2B} \times 1^2 + 2C_{Na^+} \times 1^2 + C_{HB^-} \times 2^2) = C_{H_2B} + 3C_{HB^-}$$

注：按(2)式解出的是活度，要换算为浓

度，二价离子至少须两次换算校正。

(3) 缓冲剂加入量计算

所算的 C_{HB} 、 C_{B^-} 在中性浴中已可组成设计 pH 值的缓冲液，但在染浴中因有盐酸的存在，故还须计算加入浓度 (C_{HB}' 、 C_{B^-}') 及用量。其原则是不使染浴染前有 $a_0 C_{HB}'$ 或染后有 b 存在。

$$\text{初浴 } HB_0 = C_{HB}' \cdot V_1 - a_0 \quad (6)$$

$$B_0^- = C_{B^-}' \cdot V_1 + a_0 \quad (7)$$

当 $C_{HB} \cdot V_1 > a_0$ 时，则 $C_{HB}' = C_{HB}$ ；当 $C_{HB} \cdot V_1 < a_0$ 时，令 $HB_0 = 0$ (即无须另加，全由 $B^- + a_0$ 生成)，则 $C_{HB}' V_1 = a_0$ ， $C_{HB}' = a_0 / V_1$ 。为保持 pH 不变，相应将 C_{B^-} 提高到 C_{B^-}' ， $C_{B^-}' = K_a C_{HB}' / [H^+]$ 。然后以加入浓度代入 (6)、(7) 式算出 HB_0 、 B_0^- 。

$$\text{续浴 } HB_d = C_{HB}' V_1 K' + bK - a_d \quad (8)$$

$$B_d^- = C_{B^-}' V_1 K' - bK + a_d \quad (9)$$

当 $C_{HB}' V_1 k + bk < a_d$ ， $C_{B^-}' V_1 k' + a_d > bk$ 时适用上式计算；其它情况类似初浴方法处理。

(8)、(9) 两式的由来见附页。

(4) pH 值的验算

将染前 C_{HB} 、 C_{B^-} ；染后 $C_{HB} - \Delta b$ 、 $C_{B^-} + \Delta b$ 代入下式计算

$$\text{染前 } pH = -\lg \frac{K_a C_{HB}}{C_{B^-} - v_B^-}$$

$$\text{染后 } pH = -\lg \frac{K_a (C_{HB} - \Delta b)}{(C_{B^-} + \Delta b) v_B^-}$$

(5) 缓冲剂量的调整

当未能用微机控制染色，因操作不稳定仍会使 pH 波动而须调整。为了不降低缓冲容量，当实测 pH 大于或小于设计 pH 时，不可减少而应补充缓冲剂达到调整和稳定 pH 的目的。

当实测 pH 是设计 pH ± 0.1 时，说明 C_{HB} 或 C_{B^-} 偏低，应经计算相应补充，其计算方法为：

$$[H^+] = 10^{-pH \pm 0.1} \text{ 代入 } [H^+] = K_a C_{HB} /$$

$C_{B^-} - v_B^-$ 式求出 \bar{C}_{HB} (C_{B^-} 不变) 或 \bar{C}_{B^-} (C_{HB} 不变)，然后以 $(C_{HB} - \bar{C}_{HB}) V_1$ 或 $(C_{B^-} - \bar{C}_{B^-}) V_1$ 计算出应补充的共轭酸碱量。

计算出的数值愈大，即 β 愈大，pH 愈不易波动。

三、部分实验、生产实测数据

表 1 部分实验实测数据与设计 pH 对照表

AS/G 大红基(大红) 设计 $\Delta pH = 0.3$				AS/B 蓝基(中蓝) 设计 $\Delta pH = 0.2$			
设计 pH (染前)	缓冲剂代 号	实测 pH		设计 pH (染前)	缓冲剂代 号	实测 pH	
		染前	染后			染前	染后
3.00		2.98	3.30	6.00		6.05	6.25
3.50	I	3.49	3.78	6.50	III	6.59	6.80
4.00		4.02	4.35	7.00		6.98	7.15
4.50		4.56	4.86	7.50	IV	7.48	7.51
5.00	II	5.02	5.34	8.00		7.96	8.13
5.50		5.46	5.75	8.50		8.52	8.57
6.00		6.03	6.34	9.00	V(1)	9.00	9.08
6.50	III	6.51	6.80	9.50		9.45	9.50
7.00		7.04	7.29	10.00		10.05	9.98
7.50	IV	7.50	7.65	10.50	VI	10.55	10.48

注：当显色 pH > 7 时，偶合时色基重氮盐析出的盐酸不再中和色酚钠盐 -ONa 而成 -OH，而是中和共轭碱使染后 pH 降低。

表 2 生产实测数据与设计 pH 对照表

AS-SG/B 红基(黑)				AS-E/B 蓝基(深藏青)			
缓冲剂代 号	浴次	染前 pH		缓冲剂代 号	浴次	染前 pH	
		设计	实测			设计	实测
	初浴		6.35		初浴		8.50
III	3		6.33	V(1)	2		8.50
	6	6.35	6.36		7	8.50	8.48
	10		6.34		11		8.52
	15		6.40		16		8.47
	20		6.38		20		8.46

四、结论与分析

(1) 缓冲剂的选择原则和新辟的缓冲剂是实用的。

(2) 设计与调整偶合 pH 值的函数式是符

合实际的，基本上不须在染色过程中加共轭酸碱调节稳定 pH，其偏差不超过 ±0.1pH。

(3) 根据不同偶合 pH 选择不同缓冲剂，缓冲剂用量少，费用低，降低染色成本。

(4) 消除或减轻因 pH 波动而引起的染物色差、色花和色光不一等疵病。

(5) 编成微机程序，计算方便、正确、快速。

(6) 为试验最佳偶合 pH 提供 pH3~11 范围的缓冲剂及计算式，使试验方便。

(7) 打底浴游离碱多少，主要考虑色酚钠盐的稳定性，而无须考虑偶合 pH 的高低。

(8) 减少排放染色废水中缓冲剂量，降低污染程度。

浸染工艺配方有关函数式如下：

类别	类型	y_1	y_2	函 数 式
计 算	I			$Y'_n = Y'_0 K^n + (1 - K^n)[(\bar{K} + 1)(y_\Delta + y_1) - y_2 \bar{K}]$
	II	0		$Y'_n = Y'_0 K^n + (1 - K^n)[(\bar{K} + 1)y_\Delta - y_2 \bar{K}]$
	III	0	0	$Y'_n = Y'_0 K^n + (1 - K^n)(\bar{K} + 1)y_\Delta$
设 计	I			$y_\Delta = Y'_0 K' + y_2 K - y_1$
	II	0		$y_\Delta = Y'_0 K' + y_2 K = y_0 K' + y_2 K$
	III	0	0	$y_\Delta = Y'_0 K' = y_0 K'$
验 算	I			$Y'_0 = (y_\Delta + y_1)(\bar{K} + 1) - y_2 \bar{K}$
	II	0		$Y'_0 = y_0 = y_\Delta(\bar{K} + 1) - y_2 \bar{K}$
	III	0	0	$Y'_0 = y_0 = y_\Delta(\bar{K} + 1)$
说 明	I 类型适用缓冲剂共轭酸碱的计算			
	II 类型适用各种对棉纤维有亲和力的染料、氢氧化钠的计算			
	III 类型适用各种对棉纤维无亲和力的促染剂、缓染剂等的计算			
适用染料	直接、冰染、硫化、士林、活性等			
适用设备	往复、笼子、喷染、液流、小批量间歇轧染等			

参 考 资 料

〔1〕上海市纺织工业局：《染料应用手册》，第九分册，纺织工业出版社，1985年。
〔2〕武汉大学等：《分析化学》，人民教育出版社，

1978年。
〔3〕中国矿冶学院等：《化学分析手册》，科学出版社，1982年。
〔4〕王懋：《染色溶液 PH 值的计算与调整》，84-1期《浙江纺织》。