

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МЕТОДОМ ДЕКАНТАЦИИ С ОТСТАИВАНИЕМ

А.И. Леонтьева, М.Ю. Субочева, В.С. Орехов

*Кафедра «Химические технологии органических веществ»,
ГОУ ВПО «ТГТУ»; htov@mail.tambov.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: адсорбционный слой; водорастворимые соли; двойной электрический слой; декантация; диффузионный слой; мицелла; потенциалоопределяющие ионы; ядро.

Аннотация: Приведен метод математического моделирования процесса удаления водорастворимых солей из органических пигментов декантацией с точки зрения теории двойного электрического слоя.

Основным качественным показателем пигментов является колористическая концентрация, зависящая от многих факторов, одним из которых является присутствие водорастворимых солей в составе паст готового продукта. Удаление солей – один из путей повышения качественных показателей пигментов.

Из всех методов удаления водорастворимых солей из осадков декантация является одним из самых простых и бережных к структуре кристаллов методов очистки, состоящим в разделении твердой и жидкой фаз отстаиванием.

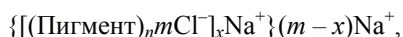
С целью определения количества циклов отмывки для достижения заданной концентрации водорастворимых солей в пасте пигмента была разработана математическая модель процесса удаления водорастворимых солей из органических пигментов.

При разработке математической модели принимаем следующие допущения: масса водорастворимых солей мала по сравнению с массой воды и твердых частиц; за время цикла (перемешивания с отстаиванием) градиентом концентрации водорастворимой соли в объеме суспензии пренебрегаем; характер зависимости, связывающей равновесные концентрации водорастворимых солей в пасте и растворе, линейный; объем пасты во всех циклах промывки постоянен; пигмент представляет собой шарообразную частицу радиусом r_0 .

Физическая модель процесса удаления водорастворимых солей из органических пигментов представлена на рис. 1.

Суспензии и осадки пигментов и красителей проявляют электропроводные свойства, которые оказывают влияние на процесс удаления водорастворимых солей [1–3]. Мелкие частицы твердой фазы (пигмента), размером в несколько микрон и менее, несут на себе электрический заряд относительно окружающей их водной дисперсионной среды [3], который возникает в результате избирательной адсорбции ионов одного определенного знака, ионизации поверхности или за счет адсорбции на поверхности полярных молекул [1]. Возникающая таким образом

система пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз пигмент-раствор (полярная жидкость) представляет собой двойной электрический слой [1, 3]. Комплекс – частичка пигмента в дисперсной фазе с окружающим его двойным электрическим слоем, представляет собой мицеллу. Агрегат, находящийся внутри мицеллы, представляет собой твердую фазу (частица пигмента), ядро мицеллы составляют пигмент с потенциалопределяющими ионами, состоящими из ионов хлора СГ. Ядро в совокупности с адсорбционным слоем образуют частицу, которая имеет диффузионный слой. Поэтому состав мицеллы можно представить следующим образом



где n – число молекул пигмента; m – число потенциалопределяющих ионов хлора; x – число ионов натрия в адсорбционном слое.

Благодаря тепловому движению, ионы, адсорбировавшиеся на поверхности частицы только под действием кулоновских сил, распределяются у поверхности и образуют диффузионную область двойного электрического слоя ($r_1 - r_3$) (рис. 2). Границей диффузионной области является внешняя плоскость Гельмгольца r_3 , до которой могут дойти электрические центры ионов, участвующих в тепловом движении. Между внешней плоскостью Гельмгольца и поверхностью частицы располагается плотная часть двойного электрического слоя. В плотном слое локализуется дипольный двойной электрический слой, образованный ориентированными диполями растворителя и растворенного вещества. В плотную часть двойного электрического слоя входят адсорбирующиеся ионы; их электрические центры образуют внутреннюю плоскость Гельмгольца r_1 [2].

По закону распределения Больцмана число фаз, по мере увеличения расстояния от границы раздела по направлению внутрь раствора, уменьшается [3], поэтому концентрации положительных C_+ и отрицательных C_- ионов в точке, потенциал которой равен φ_r , и концентрации электролитов на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы при φ_∞ ($r = \infty$) можем принять $C_+ = C_- = C_\infty = C_p$.



Рис. 1. Схема образования двойного электрического слоя вокруг частицы пигмента, находящейся в растворе

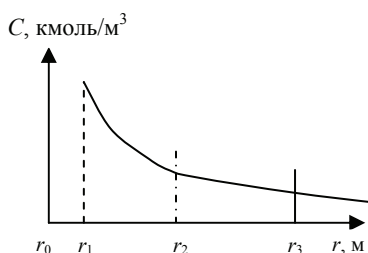


Рис. 2. Зависимость концентрации противоионов в двойном электрическом слое от расстояния до границы раздела фаз

Количество водорастворимой соли на поверхности ядра мицеллы складывается из количества противоионов водорастворимой соли в адсорбционном и диффузионном слоях мицеллы

$$v = v_{\text{ад}} + v_{\text{диф}}, \quad (1)$$

где v – количество водорастворимых солей на поверхности ядра мицеллы, кмоль; $v_{\text{диф}}$ – количество водорастворимых солей в диффузионном слое мицеллы, кмоль; $v_{\text{ад}}$ – количество водорастворимых солей в адсорбционном слое мицеллы, кмоль.

В диффузионном слое количество противоионов водорастворимой соли на поверхности частицы в мицелле в интегральной форме

$$v_{\text{диф}} = 4\pi \int_{r_1}^{r_3} Cr^2 dr, \quad (2)$$

где C – концентрация противоионов в диффузионной области, кмоль/м³; r – расстояние от поверхности частицы пигмента, м; r_1 – граница слоя адсорбции, м; r_3 – граница диффузионного слоя, м.

В адсорбционном слое количество противоионов водорастворимой соли на поверхности ядра в мицелле с учетом максимально возможного количества противоионов

$$v_{\text{ад}} = \frac{4\pi r_0^2}{S_{\text{мол}}} \cdot \frac{1}{1 + 1/C_p e^{\frac{\Delta\mu + zF\phi_0}{2}(1 + e^{-\delta/\lambda})}}, \quad (3)$$

где r_0 – радиус ядра мицеллы, м; $S_{\text{мол}}$ – площадь занимаемая одним противоионом, м²; $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала вещества при переходе из раствора в адсорбционный слой, Дж/моль; ϕ_0 – разность потенциалов в данной точке и в объеме жидкости (на «бесконечном» удалении от поверхности), Дж/Кл; λ – толщина диффузионного слоя, м; δ – толщина слоя адсорбции, м; C_p – концентрация соли в растворе, кмоль/м³; F – постоянная Фарадея, Кл; z – заряд ионов.

Подставим в уравнение (1) уравнения (2), (3):

$$v = 4\pi C_p \int_{r_0}^{r_0 + \lambda} e^{-Fz\phi_0/RT} r^2 dr + \frac{4\pi r_0^2}{S_{\text{мол}}} \cdot \frac{1}{1 + 1/C_p e^{\frac{\Delta\mu + zF\phi_0}{2}(1 + e^{-\delta/\lambda})}}, \quad (4)$$

где R – газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К.

Материальный баланс по количеству водорастворимой соли для процессов отстаивания и декантации, которое складывается из количества водорастворимой соли на твердом материале (пигменте) и в растворе составит

$$v_c = v_{\text{пиг}} + v_p = N_{\text{ч.пиг}} v_{\text{ч.пиг}} + C_p^0 V_{\text{п}} (1 - v_{\text{пиг}}), \quad (5)$$

где v_c – общее количество водорастворимых солей в суспензии пигмента, кмоль; v_p – количество водорастворимых солей в растворе, кмоль; $v_{\text{пиг}}$ – количество водорастворимых солей во всем объеме пигмента, кмоль; $v_{\text{ч.пиг}}$ – количество водорастворимых солей на поверхности одной частички пигмента, кмоль; $V_{\text{п}}$ –

объем пасты, м^3 ; $N_{\text{ч.пиг}}$ – количество частиц пигмента, шт./ м^3 ; $v_{\text{пиг}}$ – объемная доля пигмента в пасте.

Полученный слой пасты после декантации доводится до объема исходной суспензии V , м^3 , путем добавления воды в качестве растворителя, следовательно, объем внесенной воды в пасту составит $(V - V_{\text{п}})$, м^3 .

При этом количество водорастворимой соли не изменилось, объем пасты остался постоянным, объем воды в растворе увеличился на $(V - V_{\text{п}})$.

Следовательно, материальный баланс процесса разбавления пасты растворителем (водой) можно записать в виде

$$V_{\text{р}} = (1 - v_{\text{пиг}})V_{\text{п}} + (V - V_{\text{п}}) = V - v_{\text{пиг}}V_{\text{п}}, \quad (6)$$

где V – объем исходной суспензии, м^3 ; $V_{\text{р}}$ – объем раствора, м^3 .

Концентрация водорастворимых солей в растворителе (вода) находится итерационным путем (методом последовательных приближений) и становится равной $C_{\text{р}}^1$, когда количество вещества этих солей не изменяется.

Первое приближение формируется из предположительного разбавления только раствора.

Первый итерационный шаг. Находим концентрацию соли в растворе $C_{\text{р}}^1$ при первом разбавлении, исходя из концентрации соли в исходном растворе (декантате) $C_{\text{р}}^0$ и объемов исходной суспензии V , м^3 , и пасты $V_{\text{п}}$, м^3 ,

$$C_{\text{р}}^1 = C_{\text{р}}^0 \frac{V_{\text{п}}}{V}. \quad (7)$$

Рассчитываем количество водорастворимых солей на поверхности пигмента

$$v_{\text{пиг}} = N_{\text{ч.пиг}} v_{\text{ч.пиг}}, \quad (8)$$

где количество одной частицы пигмента $v_{\text{ч.пиг}}$ определяем по уравнению (4).

Второй итерационный шаг. Находим концентрацию соли в растворе $C_{\text{р}}^1$ при первом разбавлении, исходя из количеств водорастворимых солей в суспензии пигмента и на поверхности пигмента при первом разбавлении

$$C_{\text{р}}^1 = \frac{v_{\text{с}} - v_{\text{пиг}}}{V_{\text{р}}} = \frac{v_{\text{с}} - N_{\text{ч.пиг}} v_{\text{ч.пиг}}}{V - v_{\text{пиг}} V_{\text{п}}}. \quad (9)$$

Процесс последовательных приближений для уравнений (7) – (9) проводится до момента, когда разницы между итерациями для $C_{\text{р}}^1$, рассчитываемых по уравнениям (7) и (9) не превысят заданное число.

Концентрация водорастворимых солей в растворе и на поверхности пигмента не изменяется, изменяется объем раствора за счет декантации, и, следовательно, общее количество солей, тогда материальный баланс процесса отстаивания суспензии и декантации дисперсионной фазы (раствора) можно записать

$$v_{\text{с}} = v_{\text{пиг}} + v_{\text{р}} = N_{\text{ч.пиг}} v_{\text{ч.пиг}} + C_{\text{р}}^1 V_{\text{п}} (1 - v_{\text{пиг}}). \quad (10)$$

Эти данные используем для следующего процесса разбавления. Расчет повторяем пока концентрация $C_{\text{р}}^i$ примет значение меньше либо равно требуемой.

Предложенная методика позволяет рассчитать технологические параметры процесса удаления водорастворимых солей из суспензий азокрасителей методом декантации и отстаивания.

Список литературы

1. Малиновская, Т.А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза / Т.А. Малиновская. – М. : Химия, 1972. – 320 с.
2. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1983. – 400 с.
3. Духин, С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – Киев : Наукова думка, 1975. – 248 с.

Mathematical Description of the Removal of Water-Soluble Salts from the Suspension of Organic Pigments with Decant Method

A.I. Leontyeva, M.Yu. Subочева, V.S. Orekhov

*Department "Chemical Processes of Organic Substances", TSTU;
htov@mail.tambov.ru*

Key words and phrases: adsorption layer; decanting; diffusion layer; electrical double layer; kernel; micelle; potential-determining ions; water-soluble salts.

Abstract: The method of mathematical modeling of the process of removal of water-soluble salts from organic pigments by decanting from the point of view of the theory of a double electric layer is given.

Mathematische Beschreibung des Prozesses der Entfernung der wasserlöslichen Salze aus der Suspension der organischen Pigmente durch die Methode der Dekantation mit dem Abklären

Zusammenfassung: Es ist die Methode der mathematischen Modellierung des Prozesses der Entfernung der wasserlöslichen Salze aus den organischen Pigmenten durch die Dekantation aus der Sicht der Theorie der doppelten elektrischen Schicht angeführt.

Description mathématique du processus de l'évacuation des sels solubles dans l'eau de la suspension des pigments organiques par la méthode du décantage avec une clarification

Résumé: Est citée la méthode du modélage du processus de l'évacuation des sels solubles par le décantage du point de vue d'une double couche électrique.

Авторы: *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химические технологии органических веществ»; *Субочева Мария Юрьевна* – старший преподаватель кафедры «Химические технологии органических веществ»; *Орехов Владимир Святославович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии органических веществ», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Беляев Павел Серафимович* – доктор технических наук, профессор, проректор по учебно-инновационной деятельности, заведующий кафедрой «Переработка полимеров и упаковочное производство», ГОУ ВПО «ТГТУ».