

## 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, адсорбированные 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, 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  $\varphi_r$ , и концентрации электролитов на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы при  $\varphi_\infty$  ( $r = \infty$ ) можем принять  $C_+ = C_- = C_\infty = C_p$ .



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

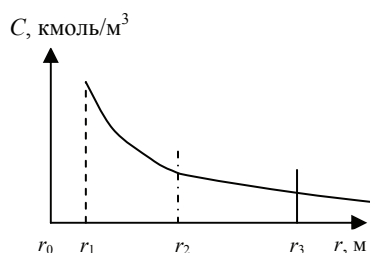


Рис. 2. Зависимость концентрации противоионов в двойном электрическом слое от расстояния до границы раздела фаз

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/м<sup>3</sup>;  $r$  – 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, м<sup>2</sup>;  $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала вещества при переходе из раствора в адсорбционный слой, Дж/моль;  $\phi_0$  – разность потенциалов в данной точке и в объеме жидкости (на «бесконечном» удалении от поверхности), Дж/Кл;  $\lambda$  – толщина диффузионного слоя, м;  $\delta$  – толщина слоя адсорбции, м;  $C_p$  – концентрация соли в растворе, кмоль/м<sup>3</sup>;  $F$  – 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,  $\text{м}^3$ ;  $N_{\text{ч.пиг}}$  – количество частиц пигмента, шт./ $\text{м}^3$ ;  $v_{\text{пиг}}$  – объемная доля пигмента в пасте.

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

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

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 (деканта-те)  $C_{\text{р}}^0$  и объемов исходной суспензии  $V$ ,  $\text{м}^3$ , и пасты  $V_{\text{п}}$ ,  $\text{м}^3$ ,

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

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. Subocheva, 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».