

ФОРМИРОВАНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В СУСПЕНЗИЯХ АЗОПИГМЕНТОВ

В.С. Орехов, А.И. Леонтьева, Д.Н. Труфанов, А.А. Дегтярев

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

Представлена членом редколлегии профессором А.Б. Климиником

Ключевые слова и фразы: водорастворимые примеси; двойной электрический слой; ионы; квантово-химические расчеты; Пигмент оранжевый Ж; сорбция; частицы органического вещества; энергия связи.

Аннотация: Приведены результаты исследования десорбции ионов водорастворимых примесей с поверхности частиц Пигмента оранжевого Ж в процессе его отмывки на фильтровальной перегородке. Рассмотрен процесс удаления ионов водорастворимых примесей с поверхности частиц органического вещества на основании модели структуры суспензии, основанной на двойном электрическом слое. Выполнены квантово-химические расчеты по определению энергии связи элементов молекул частицы органического вещества с ионами хлора и гидроксильной группы.

Получение органических веществ, таких как азо-, сульфо-, нитро- и хлорзамещенные соединения, сопровождается образованием водорастворимых примесей, как правило это соли (сульфат или хлорид натрия) и кислоты (соляная, серная). Удаление этих примесей осуществляется или отмывкой сформированного осадка на фильтрующей перегородке, или многократной декантацией суспензии с последующей репульпацией. Реализация этих процессов на производстве связана со значительными расходами промывной жидкости большими затратами электроэнергии и потерями целевого продукта вследствие его уноса промывной жидкостью. Как показали результаты исследования, промывная вода в процессе отмывки на фильтрах и репульпации не достигает равновесного состояния по концентрации водорастворимых примесей [1], это объясняется формированием на поверхности частиц органического вещества сорбционного слоя, содержащего растворенные примеси [2]. Результаты исследования по отмывке примесей на фильтровальной перегородке осадка Пигмента оранжевого Ж [3] показали, что на поверхности частиц органического вещества формируется слой сорбированных ионов хлорида натрия и соляной кислоты. Авторы работ [2, 4] утверждают, что природа сил сорбции хлорида натрия формирующихся на поверхности частиц органического вещества электрокинетическая. В результате система «твердая частица (органическое вещество) – ион хлора – ион натрия или водорода» формирует двойной электрический слой (рис. 1).

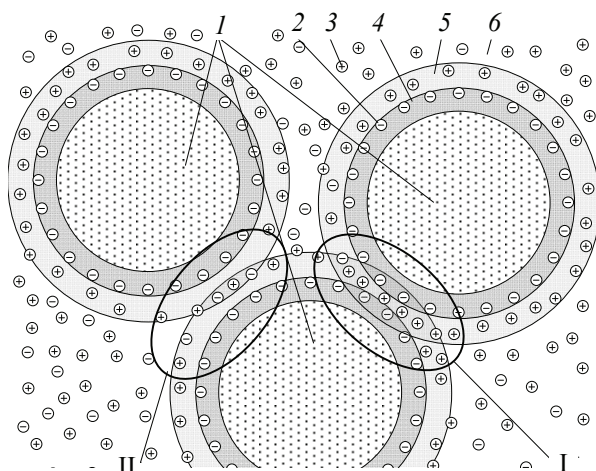


Рис. 1. Модель двойного электрического слоя для частиц органического вещества согласно теории Штерна: I – случай агломерации частиц органического вещества за счет объединения области противоионов; II – случай вхождения в область противоионов отрицательно заряженных частиц; 1 – частицы органического вещества; 2 – отрицательно заряженные ионы; 3 – положительно заряженные ионы; 4 – потенцилоопределяющая область; 5 – область расположения противоионов; 6 – диффузионная область

Согласно теории Штерна (см. рис. 1), слой расположен на незначительном удалении от поверхности частицы органического вещества [5], при этом связь потенцилоопределяющих ионов (адсорбционный слой) с их поверхностью имеет двойственную природу – электростатическую и адсорбционную. Для уравновешивания отрицательно заряженных ионов вокруг частицы органического вещества располагаются положительно заряженные ионы (слой противоионов) и далее диффузионный слой, содержащий как положительные, так и отрицательно заряженные ионы.

По теории Штерна формирование такой структуры связано с разностью концентрации водорастворимых примесей в декантате и жидкой фазе сгущенной суспензии органических веществ, но при этом остается открытым вопрос о причине формирования потенцилоопределяющего и диффузионного слоев и их процессе отмывки на фильтрах и декантацией.

При изучении механизма удаления водорастворимых примесей из осадка Пигмента оранжевого Ж отмывкой на фильтровальной перегородке были получены данные, представленные на графиках (рис. 2), по концентрациям водорастворимых примесей (ионов натрия, водорода и хлора) в промывной жидкости и осадке сорбированных на поверхности твердых частиц.

Для систематизации полученных результатов область изменения концентраций водорастворимых примесей от подаваемой промывной жидкости разбита на 3 периода. *Первый период* (I) характеризуется изменением концентрации водорастворимых примесей в пасте без изменения концентрации сорбированных примесей на поверхности частиц органического вещества. *Второй период* (II) характеризуется падающей скоростью убыли концентрации водорастворимых примесей в пасте и возрастанием скорости убыли сорбированных примесей на поверхности частиц органического вещества. *Третий период* (III) характерен снижением скоростей изменения концентрации сорбированных примесей на поверхности частиц и в объеме пасты.

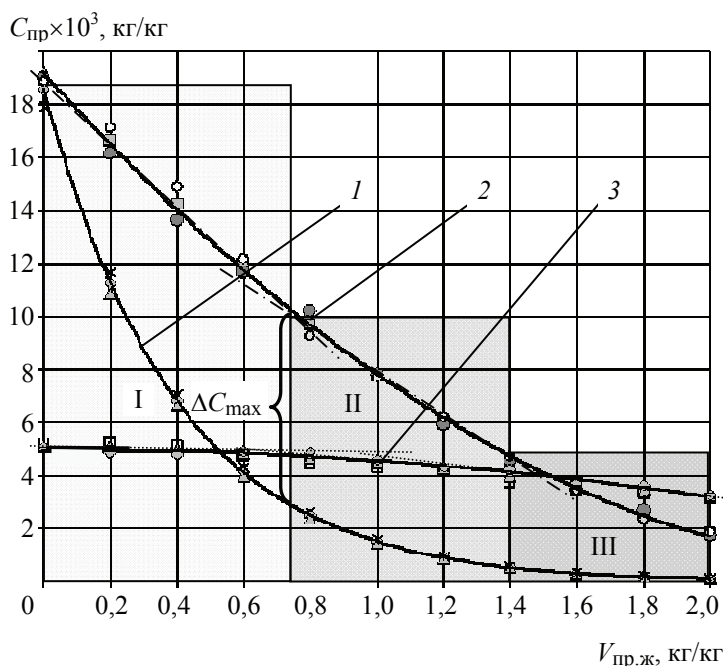


Рис. 2. Концентрация водорастворимых примесей $C_{пр}$ в пасте в зависимости от количества промывной жидкости при непрерывной и циклической ее подаче: I – период убыли концентрации примесей в пасте; II – период убыли концентрации сорбированных примесей; III – период падающей скорости убыли концентрации примесей; 1 – в проточных порах; 2 – в пасте; 3 – сорбированных на поверхности частиц пигмента

Из анализа приведенных данных (см. рис. 2) видно, что при непрерывной подаче промывной жидкости в поры осадка разность концентраций водорастворимых примесей в жидкой фазе пасты в проточных порах в конце первого периода составляет $7,8 \cdot 10^{-3}$ кг/кг. Изменение количества сорбированных ионов водорастворимых примесей на поверхности частиц пигмента в этом периоде незначительно и составляет $3,1 \cdot 10^{-4}$ кг/кг, что составляет 6 % от общего количества ионов в пасте.

Второй период характеризуется увеличением скорости процесса десорбции ионов примесей с поверхности частиц пигмента, общее количество десорбированных ионов в этом периоде составляет $6 \cdot 10^{-4}$ кг/кг, что соответствует 11 % от общего количества ионов примесей в пасте.

Скорость процесса десорбции ионов в третьем периоде возрастает на 22,5 %. При этом концентрация водорастворимых примесей в проточных порах незначительна и составляет $1,2 \cdot 10^{-4}$ кг/кг на конец периода промывки.

Анализ результатов, представленных на рис. 2, позволяет сделать вывод о снижении количества сорбированных ионов на поверхности частиц пигмента без замещения потенциалопределяющих ионов или замещение происходит на полярную молекулу воды, склонную к гидратации.

Для изучения природы связи «потенциалопределяющий ион – частица органического вещества» и определения энергии этой связи были выполнены квантово-химические расчеты химической структуры молекулы пигмента и энергии связи ионов с элементами молекулы Пигмента оранжевого Ж.

Химическая структурная формула Пигмента оранжевого Ж представляет собой азосоединение с двумя замещенными азогруппами на бензидиновом основании (рис. 3, а), в качестве исходного амина используется 3,3'-дихлорбензидин-дихлоргидрат, в качестве азосоставляющей фенилметилпиразолон (ФМП).

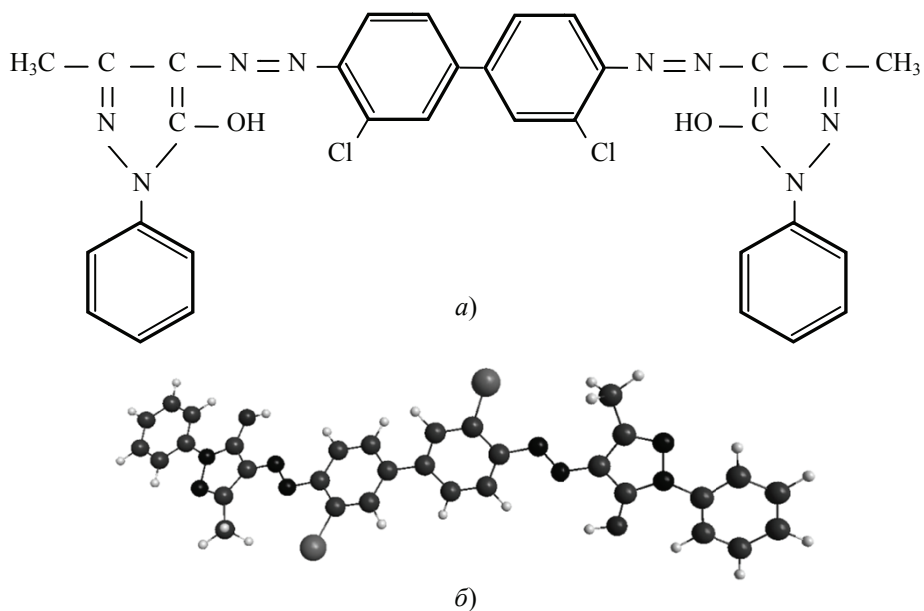


Рис. 3. Структура азокрасителя оранжевого Ж:
а – химическая; б – геометрическая

Изображение геометрической структуры Пигмента оранжевого Ж дано с учетом наиболее вероятных величин энергии связи элементов соединений, формирующих пигмент (см. рис. 3, б), получено при использовании пакета программ Chemcraft. Наиболее вероятной конфигурацией молекулы пигмента является вариант, представленный на рис. 3, б, согласно которому молекула имеет угол смещения в бензедииновом основании на $4,5^\circ$, в то же время азосоставляющие ФМП также смещены относительно плоскости бензольного кольца (основание молекулы) на $2,5^\circ$, а также молекула развернута в бензедииновом основании по оси на $30,9^\circ$.

На основании анализа значений величин энергии связи ионов хлора с различными элементами молекулы Пигмента оранжевого Ж, рассчитанных при помощи пакета программ Firefly, можно сделать следующие выводы: наиболее вероятной точкой присоединения иона хлора к молекуле пигмента является водород в гидроксильной группе ФМП (рис. 4, а), где энергия связи составляет порядка 156 кДж/моль, второй вероятной точкой присоединения является водород группы CH_3 ФМП (рис. 4, б) – энергия связи в этой точке составляет 18 кДж/моль.

Все остальные варианты точек присоединения ионов хлора к молекуле Пигмента оранжевого Ж имеют энергию связи менее 10 кДж/моль и маловероятны. Присоединение иона OH^- к молекуле пигмента возможно к азоту, находящемуся в соединении ФМП, энергия связи 50 кДж/моль (рис. 4, в), и к $\text{C}-\text{C}$ связи бензедиинового основания (рис. 4, з), энергия связи составляет 40 кДж/моль, гидротирование молекулы пигмента в точке азота ФМП снижает энергию связи иона хлора в точке присоединения группы CH_3 ФМП до 12 кДж/моль.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- 1) одна молекула Пигмента оранжевого Ж способна координировать вокруг себя до двух ионов хлора;
- 2) при промывке осадка Пигмента оранжевого Ж возможно удаление только одного иона хлора;
- 3) удаление сорбированного иона хлора с энергией связи 18 кДж/моль возможно при одновременном присоединении молекулы воды к пигменту в точке азота ФМП.

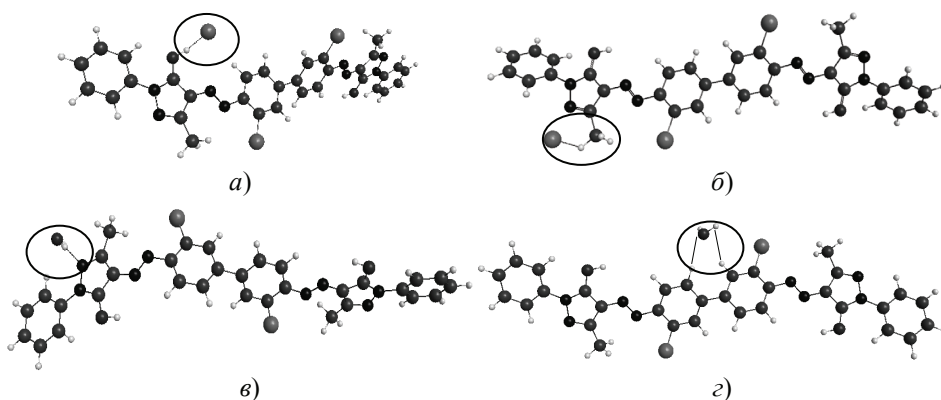


Рис. 4. Структурная форма молекулы Пигмента оранжевого Ж при присоединении ионов хлора (а, б) и воды (в, з): а – к гидроксильной группе; б – метильной группе; в – азоту; з – бензидиновому основанию

Для разработки методики определения количества сорбированных водорастворимых примесей на поверхности частиц органических пигментов необходимо определить размеры и формы частиц пигмента, компоновку молекул в частице пигмента, а также дать механизм формирования слоя противоионов и диффузионного слоя с позиции квантово-химического подхода.

Список литературы

1. Повышение эффективности удаления водорастворимых примесей из паст азокрасителей / М.А. Колмакова [и др.] // Тр. ТГТУ : сб. науч. ст. молодых ученых и студентов / Тамб. гос. техн. ун-т. – 2008. – Вып. 21. – С. 29–32.
2. Малиновская, Т.А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза / Т.А. Малиновская, И.А. Каринский, О.С. Кирсанов. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
3. Колмакова, М.А. Совершенствование процесса удаления водорастворимых примесей из паст органических пигментов путем циклической промывки-продувки осадка : автореф. дис. ... к-та техн. наук : 05.017.08 / М.А. Колмакова. – Иваново, 2012. – 16 с.
4. Мягченков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы. – 2-е изд., перераб. – М. : Колосс, 2007. – 187 с.
5. Захарченко, В.Н. Коллоидная химия / В.Н. Захарченко. – 2-е изд., перераб. – М. : Высшая школа, 1989. – 237 с.

Creating Double Eclectic Layer on the Surface of Organic Substance in Azo-Pigments Suspension

V.S. Orekhov, A.I. Leontyeva, D.N. Trufanov, A.A. Degtyarev

*Department “Chemical Technology of Organic Substances”, TSTU;
htov@tambov.mail.ru*

Key words and phrases: binding energy; electric double layer; ions; G orange pigment; particles of organic substances; quantum-chemical calculations; sorption; water-soluble impurities.

Abstract: The article describes the results of the study of ion desorption of water-soluble impurities from the surface of the orange G pigment particles in the process of its washing on the filter septum. We examine the process of removing ions of water-soluble impurities from the surface of particles of organic substance based on the model structure of the suspension on the electric double layer. Quantum chemical calculations to determine binding energy of the molecules of the elements of organic substance particles with chloride ions and hydroxyl groups have been made.

Formierung der doppelten elektrischen Schicht auf der Oberfläche der Teilchen des organischen Stoffes in den Suspensionen der Azopigmente

Zusammenfassung: Sind die Ergebnisse der Forschung der Desorption der Ionen der wasserauflösbaren Beimischungen von der Oberfläche der Teilchen des orangen G-Pigmentes im Laufe seines Wässerns auf der Filterscheidewand angeführt. Es ist den Prozess der Entfernung der Ionen der wasserauflösbaren Beimischungen von der Oberfläche der Teilchen des organischen Stoffes aufgrund des Modells der Struktur der Suspension, die auf der doppelten elektrischen Schicht gegründet ist, betrachtet. Es sind die quanten-chemischen Berechnungen nach der Bestimmung der Energie der Verbindung der Elemente der Moleküle des Teilchens des organischen Stoffes mit den Ionen des Chlors und der Hydroxylgruppe erfüllt.

Formation de la couche électrique double sur la surface des particules de la substance organique dans les suspensions des azopigments

Résumé: Sont cités les résultats des études de la désorption des ions des additions à partir de la surface des particules du pigment orange G lors de son lavage sur une cloison de filtrage. Est examiné le processus de l'élimination des ions des additions hydrosolubles à partir de la surface des particules de la substance organique à la base du modèle de la structure de la suspension fondée sur une couche électrique double. Sont exécutés les calculs chimiques des quanta sur la définition de l'énergie de la liaison des molécules des particules de la substance organique avec les ions de chlore et du groupe d'hydroxyle.

Авторы: *Орехов Владимир Святославович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии органических веществ»; *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химические технологии органических веществ»; *Труфанов Денис Николаевич* – аспирант кафедры «Химические технологии органических веществ»; *Дегтярев Андрей Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии органических веществ», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

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