

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ СУСПЕНЗИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ДЕКАНТАЦИЕЙ

Субочева М.Ю., Леонтьева А.И., Дегтярев А.А.

*ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»*

*Тамбов, Россия*

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

Из всего многообразия методов удаления водорастворимых солей из осадков можно выделить следующие: репульпация, промывка на фильтре, декантация.

Декантация является одним из самых простых и бережных к структуре кристаллов пигмента методов очистки, суть которого заключается 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 суспензии 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  $r_0$ .

Суспензии и осадки пигментов и красителей проявляют электрокинетические свойства, которые оказывают влияние на процессы 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 [4], который возникает в результате избирательной адсорбции ионов одного определенного знака, ионизации поверхности или за счёт адсорбции на поверхности полярных молекул [2]. Возникающая таким образом система пространственно разделенных зарядов на границе раздела фаз (пигмент-раствор (полярная жидкость)) представляет собой двойной электрический слой [3,4]. Комплекс – частичка пигмента в дисперсионной 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 Cl<sup>-</sup>. Ядро в совокупности с адсорбционным слоем образуют частицу, которая окружена диффузионным слоем. Поэтому состав мицеллы можно представить следующим образом:



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

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

$$v_{\text{диф}} = 4\pi \int_{r_1}^{r_3} C \cdot r^2 \cdot dr \quad (2)$$

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:

$$v_{\text{ад}} = \frac{4\pi r_0^2}{S_{\text{мол}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{C_p} \cdot e^{\frac{\Delta\mu + z \cdot F \cdot \varphi_0}{2} \left( 1 + e^{-\frac{\delta}{\lambda}} \right)}} \quad (3)$$

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;  $\varphi$  – 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;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл;  $z$  – заряд ионов.

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

$$v = 4\pi \cdot C_p \cdot \int_{r_0}^{r_0+\lambda} e^{\frac{F \cdot z \cdot \varphi}{R \cdot T}} \cdot r^2 \cdot dr + \frac{4\pi r_0^2}{S_{\text{мол}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{C_p} \cdot e^{\frac{\Delta\mu + z \cdot F \cdot \varphi_0}{2} \left( \frac{\delta}{1 + e^{\frac{\delta}{\lambda}}} \right)}} \quad (4)$$

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:

$$v_c = v_{\text{пигмент}} + v_p = N_{\text{ч.п.}} \cdot v_{\text{ч.п.}} + C_p^0 \cdot V_n \cdot (1 - v_{\text{пигмент}}) \quad (5)$$

где  $v_c$  – общее количество водорастворимых солей в суспензии пигмента, кмоль;  $v_p$  – количество водорастворимых солей в растворе, кмоль;  $v_{\text{пигмент}}$  – количество водорастворимых солей во всем объеме пигмента, кмоль;  $v_{\text{ч.п.}}$  – количество водорастворимых солей на поверхности одной частички пигмента, кмоль;  $V_n$  – объем пасты, м<sup>3</sup>;  $N_{\text{ч.п.}}$  – количество частиц пигмента, шт/м<sup>3</sup>;  $v_{\text{пигмент}}$  – объемная доля пигмента в пасте.

Полученный слой пасты после декантации доводится до объема исходной суспензии  $V$  м<sup>3</sup> путем добавления воды в качестве растворителя, следовательно, объем внесенной воды в пасту составит  $(V - V_n)$  м<sup>3</sup>.

При этом количество водорастворимой соли не изменилось, объем пасты остался постоянным, объем воды в растворе увеличился на  $(V - V_n)$ .

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

$$V_p = (1 - \varphi_{\text{пигмент}}) \cdot V_n + (V - V_n) = V - v_{\text{пигмент}} \cdot V_n \quad (6)$$

где  $V$  – объем исходной суспензии, м<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем раствора, м<sup>3</sup>.

Концентрация водорастворимых солей в растворителе (вода) становится равной  $C_p^1$ , когда количество вещества этих солей не изменяется

Концентрация водорастворимых солей в растворителе (вода)  $C_p^1$  находится итерационным путем (методом последовательных приближений).

1-ое приближение формируется из предположительного разбавления только раствора.

1-ый итерационный шаг. Находим концентрацию соли в растворе  $C_p^1$  при первом разбавлении исходя из концентрации соли в исходном растворе (декантате)  $C_p^0$  и объемов исходной суспензии  $V$  м<sup>3</sup> и пасты  $V_n$  м<sup>3</sup>:

$$C_p^1 = C_p^0 \cdot \frac{V_n}{V} \quad (7)$$

где  $C_p^i = C_p$  – мольная концентрация водорастворимых солей в растворителе, кмоль/м<sup>3</sup>.

Рассчитываем количество водорастворимых солей на поверхности пигмента:

$$v_{\text{пигмент}} = N_{\text{ч.п.}} \cdot v_{\text{ч.п.}} \quad (8)$$

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

2-ой итерационный шаг. Находим концентрацию соли в растворе  $C_p^1$  при первом разбавлении исходя из количеств водорастворимых солей в суспензии пигмента и на поверхности пигмента при первом разбавлении:

$$C_p^1 = \frac{v_c - v_{\text{пигмента}}}{V_p} = \frac{v_c - N_{\text{ч.п.}} \cdot v_{\text{ч.п.}}}{V - v_{\text{пигмента}} \cdot V_n} \quad (9)$$

Процесс последовательных приближений для уравнений (7)–(9) проводится до момента, когда разницы между итерациями для  $C_p^1$  рассчитываемое по уравнению (7) и  $C_p^1$  – по уравнению (9) не превысит 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:

$$v_c = v_{\text{пигмент}} + v_p = N_{\text{ч.п.}} \cdot v_{\text{ч.п.}} + C_p^1 \cdot V_n \cdot (1 - v_{\text{пигмент}}) \quad (10)$$

Эти данные используем для следующего процесса разбавления. Расчет повторяем пока концентрация  $C_p^i$  примет значение меньше либо равно требуемой.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Малиновская, Т.А. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза / Т.А. Малиновская. – М.: Химия, 1972. – 320 с.
- 2 Лукомский, Ю.Я., Гамбург, Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург – М.: ИД Интеллект, 2008. – 424с.
- 3 Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А.Петрий. 2 изд., – М.: Высшая школа, 1983. – 400 с.
- 4 Захарченко, В.Н. Коллоидная химия: учебник для вузов / В.Н. Захарченко – М.: Высшая школа, 1989. – 238 с.