

УДК 66.082.4

ПРОЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЯМИ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРИ ИХ РАЗДЕЛЕНИИ НА ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ПЕРЕГОРОДКЕ

Орехов В.С., Леонтьева А.И.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, e-mail: htov@rambler.ru

Проведен анализ электрокинетических свойств суспензий органических веществ и представлена классификация их частиц на гидрофильность и гидрофобность размером 40–935 мкм, распределенных в жидкой фазе, содержащей растворитель (вода) и растворенные соли и кислоты, образующие растворы электролитов. Определены заместители в химической структуре органических твердых частиц формирующие гидрофильные, гидрофобные свойства. Исследован ионный состав жидкой фазы, дана характеристика двойного электрического слоя, формируемого в результате координации отрицательных ионов вокруг частиц органического вещества. Оценено влияние гидрофильных, гидрофобных свойств и ионного состава жидкой фазы суспензии на время процесса фильтрации и конечную влажность сформированного осадка. Предложенные зависимости и значения эмпирических коэффициентов, учитывающих влияние на процесс фильтрации специфических свойств суспензий органических продуктов, наличие в молекуле целевого вещества гидрофильных и гидрофобных заместителей, ионный состав жидкой фазы, размер частиц, позволят более точно определить время процесса фильтрации и концентрацию целевого вещества

Ключевые слова: суспензия, органические продукты, твердая фаза, жидкая фаза, гидрофильность, гидрофобность, ионы, двойной электрический слой, фильтрация

MANIFESTATION OF THE ELECTROKINETIC PROPERTIES SUSPENSION PRODUCTS ORGANIC SYNTHESIS IN THEIR DIVISION ON THE WALL FILTERING

Orehov V.S., Leonteva A.I.

FGBOU VPO «Tambov State Technical University», Tambov, e-mail: htov@rambler.ru

The analysis of the electrokinetic properties of suspensions of organic matter consisting of particles of solid The analysis of the electrokinetic properties of suspensions of organic substances and the classification of particles on the hydrophilicity and hydrophobicity of 40–935 microns in size dispersed in a liquid phase containing the solvent (water) and dissolved salts and acid forming electrolyte solutions. Determined by the substituents on the chemical structure of organic solids forming a hydrophilic, hydrophobic properties. Investigated the ionic composition of the liquid phase, the characteristic of the electric double layer formed by the coordination of negative ions around the particles of organic matter. The effect of hydrophilic, hydrophobic and ionic composition of the liquid phase of the suspension at the time of the filtration process and the final moisture content of sediment formed. The proposed function and the values of empirical coefficients take into account the impact on the process of filtering the specific properties of suspensions of organic products, the presence of the target molecule in a matter of hydrophilic and hydrophobic substituents, the ionic composition of the liquid phase, particle size, will define more precisely the process of filtration and concentration of the target substance.

Keywords: suspension, organic products, the solid phase, liquid phase, hydrophilic, hydrophobic, ions, an electric double layer filtration

Выпускная форма азопигментов и аминсоединений (полупродуктов азопигментов) – это тонкодисперсный порошкообразный продукт с максимальной концентрацией целевого вещества и минимальным содержанием примесей.

Для получения азопигментов и их полупродуктов с требуемыми характеристиками качества необходимо выделить целевой компонент (твердая фаза) из суспензии при минимальной концентрации жидкой фазы содержащей растворенные примеси и термически обезвоживать очищенную пасту.

Основное количество водорастворимых примесей из азопигментов и их полупродуктов удаляется при разделении суспензии (фильтрация, центрифугирование) и при отмывке полученных осадков твердой фазы на фильтре или центрифуге или репульпацией.

В качестве оборудования для разделения тонкодисперсных суспензий в химической промышленности используются фильтры. Основными при оценке кинетики процесса фильтрации являются физические свойства твердой фазы суспензии (дисперсный состав, размер частиц, их форма и плотность) и вязкость жидкой фазы. При фильтрации суспензий, содержащих тонкодисперсные частицы, образуется осадок с высоким сопротивлением $r_{oc}/R_n > 10^3$, и уравнение для расчета времени фильтрации имеет вид [4]:

$$\tau = \frac{\mu \cdot r_{oc} \cdot l^2}{\Delta P \cdot x}, \quad (1)$$

где μ – динамическая вязкость жидкой фазы суспензии, спс; R_n – сопротивление фильтровальной перегородки, м⁻²; l – высота

слоя осадка, м; – разность давлений до и после фильтровальной перегородки, атм.; x – отношение объема осадка к объему фильтрата; r_{oc} – удельное сопротивление слоя осадка, м².

Величины: удельное сопротивление слоя осадка, вязкость жидкой фазы, концентрация твердых частиц в суспензии определяются экспериментально. На воронке

Бюхнера были получены значения удельного сопротивления слоя осадка и время процесса фильтрования для продуктов и полу-продуктов органического синтеза.

В табл. 1 приведены результаты по кинетике процесса фильтрования продуктов органического синтеза, полученные расчетным (уравнение (1)) и экспериментальным путем.

Таблица 1

Время фильтрации суспензий органических продуктов, полученных расчетным и экспериментальным путем

№ п/п	Наименование органических продуктов	Время фильтрации, расчетное, $\tau_{рас}$, мин	Время фильтрации непосредственно замеренное, мин			Относительная погрешность		
			$\tau_{экс;1}$	$\tau_{экс;2}$	$\tau_{экс;3}$	$\delta(1)$	$\delta(2)$	$\delta(3)$
1	Гамма-кислота	26,91	32,20	31,21	31,33	19,64	17,57	16,41
2	P-соль	24,98	34,14	33,30	34,04	34,67	33,29	34,16
3	G-соль	27,55	31,84	31,81	32,69	15,59	15,46	18,64
4	Нитродиазоксид	22,73	29,80	30,48	29,90	31,08	34,12	31,56
5	1/4 – толлил-3-метил-5-пиразолон	12,69	15,26	14,96	14,66	20,26	17,91	15,50
6	1/4 сульфобензил-3-метил-5-пиразолон	11,33	13,46	13,58	13,06	18,80	19,86	15,25
7	4-толуидин-3-сульфонат натрия	10,14	11,25	11,41	11,47	10,97	12,49	13,13
8	ПФД	19,53	22,28	22,03	22,11	14,07	12,79	13,21
9	2,4 – ДНХБ	6,80	7,61	7,73	7,69	11,96	13,70	13,04

Примечание. $\tau_{экс;1}$, $\tau_{экс;2}$, $\tau_{экс;3}$ – время параллельных опытов процесса фильтрования суспензий органических продуктов.

Относительная погрешность по времени процесса фильтрования, приведенная в табл. 1, составляет от 10 до 35%.

Суспензии органических продуктов представляют собой полукolloидные системы с содержанием частиц твердой фазы 6–10%, склонных к формированию агрегатов, а при наложении физико-механического воздействия к их распаду. В суспензиях ионы и растворенные вещества сорбируются на поверхности твердых частиц [2, 6]. Концентрация твердых частиц органических продуктов и примесей, в жидкой фазе изменяется в пределах 3–10% (табл. 2).

Вещества, находящиеся в жидкой фазе в виде ионов, адсорбируются на поверхности твердых частиц целевого вещества (Вандер-ваальсовы силы, адсорбция или хемосорбция), образуя двойной электрический слой (ДЭС) [8]. Сместить равновесие в сторону десорбции можно, увеличив температуру суспензии [1, 4] или повысив разность концентраций ΔC растворенных веществ в растворителе на поверхности частицы (на границе раздела фаз) и в объеме [6, 9].

Степень гидрофильности и сорбционной активности поверхности частиц орга-

нических продуктов зависит от полярности их молекул и электролитических свойств жидкой фазы [5]. Так, при наличии в молекуле органического вещества радикалов OH, COOH, CO, CON, CONH, SO₃H, NH₂, частица обладает гидрофильными свойствами, (каждая группа OH связывает от 1 до 3 молекул воды, группа COOH от 3 до 4 молекул, группы CO и CON – 2 молекулы, а группа CONH – 1 молекулу воды), а радикалы предельных углеводородов формируют гидрофобные свойства. Двойная связь также формирует гидрофобные свойства [3].

Большинство из рассматриваемых органических продуктов имеют тонкодисперсные частицы размером в несколько микрон и, следовательно, несут на себе электрический заряд относительно окружающей их жидкости [9]. Заряд этот обусловлен избирательной сорбцией отрицательно заряженных ионов из дисперсионной среды или диссоциацией молекул, образующих частицы. Так как суспензия электрически нейтральна, то в дисперсионной среде должны быть заряды противоположного знака, компенсирующие заряды твердых частиц и рас-

положенные в непосредственной близости от их поверхности.

Способность противоионов гидратировать формирует толщину гидратной оболочки, при этом ионы Li^+ , Cl^- и Na^+ гидратируются больше, чем K^+ и SO_4^{2-} . Наличие в жидкой фазе этих ионов приводит к образованию гидрофилизации поверхности твердых частиц и, следовательно, к снижению скорости процессов фильтрования и промывки (см. табл. 1).

Зависимостей, учитывающих влияние процессов адсорбции и десорбции, адгезии, когезии на кинетику процессов разделения (фильтрования) и очистки (репульпация, отмывка на фильтрах, декантация), нет. Можно перечислить основные факторы, влияющие на процессы адсорбции и адгезии:

1) полярность молекул твердых частиц и наличие в химической формуле заместителей, придающих соединению гидрофильные или гидрофобные свойства;

2) наличие в жидкой фазе растворенных веществ, обладающих свойствами электролита;

3) наличие ионов, способных гидратироваться на поверхности твердых частиц целевого компонента.

Фактором, определяющим силу электрокинетического воздействия на процессы фильтрования и отмывки, является размер твердых частиц. Чем мельче частицы и, следовательно, больше их удельная поверхность (достигающая $10^5-10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$), тем в большей степени проявляется действие поверхностных и электрокинетических сил и снижается пропускная способность жидкости порами осадка.

Рассматриваемый ряд органических продуктов характеризуется большим разбросом размера частиц целевого компонента, при этом средний размер частиц для рассматриваемого диапазона колеблется от 40 до 935 мкм.

Таблица 2

Физико-химические свойства суспензий органических продуктов и время их фильтрования

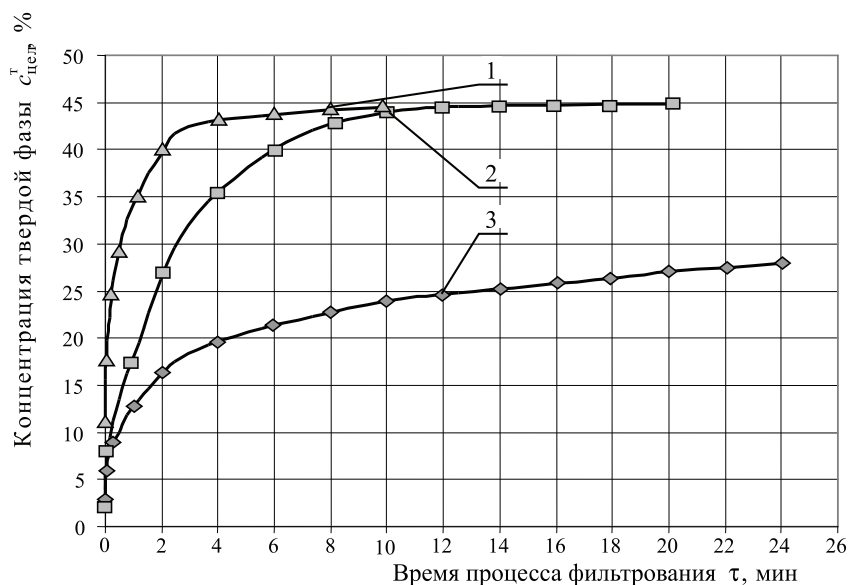
Название органических продуктов	Ионный состав жидкой фазы, %					Присутствие в молекуле твердой фазы заместителей		Средний размер частицы, мкм	Содержание твердой фазы, %		Время процесса фильтрования, мин
						гидрофильных	гидрофобных		суспензии	пасте	
Гамма-кислота	Na^+	SO_4^{2-}	H^+	K^+		OH, NH_2 , SO_3H #	-	40	8,17	30,5	31,56
	5,51	18,45	0,094	1,12							
Р-соль	Na^+	SO_4^{2-}	H^+	K^+	Cl^-	OH, SO_3H		97	2,95	29,3	34,06
	6,27	4,98	0,05	0,121	7,79						
Г-соль		SO_4^{2-}	H^+	K^+	Cl^-	OH, SO_3H		257	37,3	54,5	31,41
		5,12	0,064	2,51	0,905						
Нитродиазоксид		NO_3^-	H^+		SO_4^{2-}	SO_3H		265	2,58	45,5	30,06
		0,349	0,646		30,81						
1/4-толил-3-метил-5-пиразолон	Na^+	SO_4^{2-}	H^+	Cl^-	NH_4^-	-C = O		425	7,1	37,5	14,96
	0,144	0,291		4,201	1,986						
1/4 сульфобензил-3-метил-5-пиразолон	Na^+	HSO_4^-	SO_4^{2-}	H^+	NH_4^-	-C = O		370	20,28	35,3	13,37
	1,18	9,11	7,48	0,08	2,14						
4-толуидин-3-сульфонат натрия	Na^+		SO_4^{2-}		OH^-	SO_3Na NH_2		935	10,2	42,4	11,38
	2,47		1,27		1,36						
ПФД	Na^+	Fe^+		H^+	Cl^-	NH_2		104	24,92	48,7	22,14
	0,62	1,86		0,08	5,87						
2,4 – ДНХБ		NO_3^-	SO_4^{2-}	H^+			NO_2 , -Ph	350	21,91	47,8	7,68
		3,16	22,41	0,52							

Из анализа данных табл. 2 видно, что наличие гидрофильных заместителей OH, SO₃H в молекулах органического вещества, большого количества ионов хлора в жидкой фазе и тонкодисперсной твердой фазы способствует продолжительному времени фильтрования (суспензия Р-соли – 25,38 мин; содержание ионов водорастворимых примесей – Na⁺ = 6,27%, Cl⁻ = 6,67% Р-соли, средний размер частиц 97 мкм), а наличие гидрофобных заместителей (у 2,4 – ДНХБ) и несмотря на присутствие большого количества ионов NO₃⁻ = 3,16%, = 22,4%, H⁺ = 0,52% при среднем размере частиц 350 мкм снижает время фильтрования до 6,45 мин.

Определить влияние каждого из вышеперечисленных факторов процесса фильтрования на конечную влажность продукта и время процесса затруднительно.

С учетом всего вышесказанного расчетную зависимость для определения времени процесса фильтрования тонкодисперсной суспензии органических продуктов можно представить в следующем виде:

$$\tau_{\text{фил}} = C_1 \cdot V_{\text{сус}} \cdot F_{\text{фил}} \cdot \left(c_{\text{цел}}^{n_1 k_1}; \Delta P^{k_2}; d_{\text{экв}}^{k_3}; S^{k_4}; c_{\text{пр}}^{\rightarrow k_5} \right). \quad (2)$$



Изменение концентрации твердой фазы при фильтровании суспензии органических продуктов: 1 – кривая фильтрования суспензии 4-толуидин-3-сульфоната натрия; 2 – кривая фильтрования суспензии нитродиазооксида; 3 – кривая фильтрования суспензии Р-соли

Из анализа графической зависимости (см. рисунок) установлено, что влияние начальной концентрации твердой фазы в суспензии на скорость процесса фильтрации незначительно и им можно пренебречь, так за первые 40 с фильтрования концентрация твердого вещества в фильтре увеличивается

Зависимость для расчета величины конечной влажности осадка (при τ_{фил}) можно записать в виде выражения:

$$\omega = C_2 \cdot \left[\Delta P^{k_7}; d_{\text{экв}}^{k_8}; S^{k_9}; c_{\text{пр}}^{\rightarrow k_{10}} \right], \quad (3)$$

где c_{цел}^н – начальная концентрация твердого вещества в суспензии, кг/м³; c_{пр}^н – концентрация водорастворимых примесей в суспензии органических продуктов; кг/м³; k₁–k₁₀ – степенные коэффициенты; C₁ – коэффициент, учитывающий вязкость жидкой фазы суспензии и сопротивление фильтрующей перегородки; C₂ – коэффициент, учитывающий вязкость жидкой фазы суспензии, удельное сопротивление слоя осадка и сопротивление фильтрующей перегородки; F_{фил}^н – площадь поверхности фильтрования, м²; V_{сус}^н – объем суспензии, м³.

Для оценки влияния вышеперечисленных параметров на скорость процесса фильтрования были выполнены исследования кинетики процесса фильтрования суспензий Р-соли, нитродиазооксида и 4-толуидин-3-сульфоната натрия, результаты которой представлены на рисунке.

в 3,5–6 раз, при этом этот промежуток времени составляет от 2,7 до 7,1 % от всего времени процесса фильтрования.

Влияние таких параметров, как давление фильтрования (ΔP) и коэффициент сжимаемости осадка (S), оценено в работах [7, 22] и экспериментально установ-

лено, что для сжимаемых осадков при $S = 0,1 \dots 0,95$ зависимость для определения времени фильтрования выглядит следующим образом:

$$\tau_{\text{фил}} = C \cdot (\Delta P)^{(1-S)} \quad (4)$$

Тогда зависимость (3) с учетом уравнения (4) и принятым допущением отсутствия влияния начальной концентрации твердой фазы в суспензии ($C_{\text{цел}}^{\text{н}}$) на время процесса фильтрования примет вид:

$$\tau_{\text{фил}} = C_1 \cdot V_{\text{сус}} \cdot F_{\text{фил}} \cdot (\Delta P)^{(1-S)} \cdot \left(d_{\text{экв}}^{k_3}; c_{\text{пр}}^{\rightarrow k_5} \right) \quad (5)$$

Время фильтрования суспензий органических продуктов по предложенной зависимости (5) можно рассчитать, зная влияние концентрации водорастворимых примесей и диаметр частиц целевого вещества на кинетику процесса разделения.

При определении влияния размера частиц целевого компонента и содержания водорастворимых примесей на время процесса фильтрования, такие величины, как $V_{\text{сус}}$, $F_{\text{фил}}$, $(\Delta P)^{(1-S)}$, будут постоянными, и зависимость (5) перепишем в следующем виде:

$$\tau_{\text{фил}}^{\text{ОВ}} = \tau_{\text{фил}} \cdot C_1' \cdot \left(d_{\text{экв}}^{k_3}; c_{\text{пр}}^{\rightarrow k_5} \right), \quad (6)$$

где $\tau_{\text{фил}}'$ – время фильтрования суспензии органических продуктов, рассчитанное по зависимости (1) без учета влияния концентрации водорастворимых примесей в жидкой фазе суспензии и среднего размера частиц целевого продукта; C_1' – коэффициент, отражающий зависимость объема суспензии, удельное сопротивление слоя осадка, площади поверхности фильтрования, движущей силы процесса, коэффициента сжимаемости осадка, динамической вязкости;

Концентрацию твердой фазы в осадке в конечный момент времени можно записать как:

$$C_{\text{ТВ}}^{\text{к}} = C_2' \cdot \left(d_{\text{экв}}^{k_8}; c_{\text{пр}}^{\rightarrow k_{10}} \right), \quad (7)$$

где C_2' – коэффициент, отражающий зависимость объема суспензии, площади поверхности фильтрования, движущей силы процесса, коэффициента сжимаемости осадка, динамической вязкости.

Экспериментально были определены значения эмпирических коэффициентов зависимостей (6,7) (табл. 3).

Таблица 3

Значения эмпирических коэффициентов k_3, k_5, k_8, k_{10}

№ п/п	Наименование органических продуктов	Эмпирические коэффициенты					
		k_3	k_5	C_1'	k_8	k_{10}	C_2'
1	4-толуидин-3-сульфонат натрия	-0,392	0,033	104,018	0,074	$-5,143 \cdot 10^{-3}$	26,754
2	ПФД	-0,301	0,031	69,784	0,062	$-5,178 \cdot 10^{-3}$	37,056
3	2,4 – ДНХБ	-0,388	0,023	62,583	0,1	$-4,829 \cdot 10^{-3}$	24,881
4	1/4-толил-3-метил-5-пиразолон	-0,241	0,031	52,696	0,074	$-8,036 \cdot 10^{-3}$	34,562
5	Г-соль	-0,19	0,047	82,673	0,059	-0,022	34,645
6	1/4 сульфобензил-3-метил-5-пиразолон	-0,197	0,049	64,244	0,117	-0,025	16,56
7	Р-соль	-0,101	0,133	38,546	0,067	-0,053	21,573
8	Нитродиазоксид	-0,141	0,123	44,079	0,178	-0,051	16,782

Использование зависимостей (6), (7) и значений эмпирических коэффициентов (табл. 3), учитывающих влияние на процесс фильтрования специфических свойств суспензий органических продуктов, наличие в молекуле целевого вещества гидрофильных и гидрофобных заместителей, ионный состав жидкой фазы, размер частиц, позволит более точно определить время процесса фильтро-

вания и концентрацию целевого вещества в осадке, сформированном из тонкодисперсных суспензий органических веществ.

Список литературы

1. Акселеруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое – тело жидкость). – Л.: Химия, 1974. – 256 с.
2. А.с. № 710583 СССР Способ промывки осадка на фильтрующих аппаратах.

3. Дебай П. Полярные молекулы. – М.-Л.: ОНТИ, 1971 – 176 с.
4. Жужиков В.А. Фильтрование. – М.: Химия, 1980. – 400 с.
5. Лукомской Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учебник. – М.: Издательский дом «Интеллект», 2008. – 424 с.
6. Малиновская Т.А., Каринский И.А., Кирсанов О.С. Разделение суспензий в промышленности органического синтеза. – М.: Химия, 1983 – 264 с.
7. Миказан П.С., Ранкис Г.Ж. Основы электродинамики. – Рига: Звайгзне, 1967 – 182 с.
8. Салем Р.Р. Теория двойного электрического слоя. – М.: Физматлит, 2003. – 104 с.
9. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. – М.: Химия, 1982.
5. Lukomskoi Y.Y., Gamburg Y.D. Fiziko-khimicheskie osnovy elektrokhimii: Uchebnik. Izdatelskiidom « Intelekt », 2008. 424 p.
6. Malinovskaya T.A., Karinskii I.A., Kirsanov O.S. Razdelenie suspenzii v promyshlennosti organicheskogo sinteza. M.: Khimiya, 1983 264 p.
7. Mikazan P.S., Rankis G.ZH. Osnovy elektrodinamiki. Riga: Zvaizne, 1967 182 p.
8. Salem R.R. Tyeoriya dvoinogo elektricheskogo sloya. M.: Fizmatlit, 2003. 104 p.
9. Khyeifets L.I., Nyeimark A.V. Mnogofaznye protsessy v poristykh sredakh. M.: Khimiya, 1982.

References

1. Akselerud G.A., Lysyanskiy V.M. Ekstragirovanie (sistema tverdoe – telo zhidkost). L.: Khimiya, 1974. 256 p.
2. A.s. № 710583 SSSR Sposob promyvki osadka na filtryushchikh apparatakh.
3. Debai P. Polyarnye molekuly. M.-L.: ONTI , 1971 176 p .
4. Zhuzhikov V.A. Filtrovaniye. M.: Khimiya, 1980. 400 p .

Рецензенты:

Промтов М.А., д.т.н., профессор кафедры «Техносферная безопасность» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

Гагапова Н.Ц., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Технологические процессы и аппараты» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 20.08.2012.