

Разрушение двойного электрического слоя частиц азопигмента

О.В. Орехов, А.И. Леонтьева, Д.Н. Труфанов

ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

В производстве азопигментов процессы диазотирования и азосочетания параллельно с целевым веществом образуют соли натрия, калия и кальция. Для обеспечения требуемой кислотности среды в реакционную массу вводят кислоты или щелочи [1]. Кислоты с образовавшимися солями в жидкой фазе реакционной массы диссоциируют на ионы [2], наиболее распространенными среди них являются положительно заряженные ионы: водород, натрий, калий, кальций, отрицательно заряженные ионы - хлор, сульфатная группа. При образовании твердых частиц целевого вещества ионы формируют вокруг них координационный слой, состоящий из отрицательно заряженных ионов сорбированных на поверхности частиц органического вещества (потенциалообразующий слой) и расположенных на незначительном расстоянии положительно заряженных ионов (слой противоионов), ионы несорбированные на поверхности частиц твердой фазы образуют диффузионный слой в объеме жидкой фазы, то есть формируется двойной электрический слой [3,4] рис. 1.

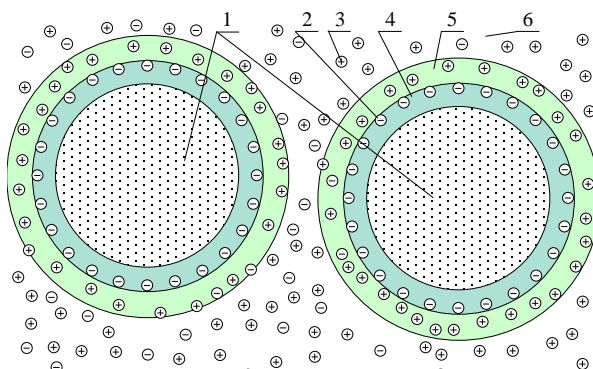


Рисунок 1 Модель двойного электрического слоя для частиц органического вещества; 1- частицы органического вещества; 2 – отрицательно заряженные ионы; 3 – положительно заряженные ионы; 4 – потенциалопределяющая область; 5 – область расположения противоионов; 6 – диффузионная область.

При удалении примесей (ионов солей и кислот) отмывкой сформировавшегося осадка на фильтрующей перегородке или многократной декантацией суспензии с последующей репульпацией, выводятся ионы из диффузионного слоя и часть ионов из потенциалообразующего слоя величина энергии связи которых с твердыми частицами органического вещества незначительна. То есть, достичь полного удаления водорастворимых примесей (ионов солей и кислот) из суспензий азопигментов используя традиционные методы очистки невозможно.

Для полного удаления водорастворимых примесей из суспензий азокрасителей, необходимо в жидкой среде суспензии сформировать условие обеспечивающее разрушение связи ионов находящихся в потенциалообразующем слое частиц органического вещества. Для разрушения связи ион- частица органического вещества, было предложено по окончании процесса удаления ионов из диффузионного слоя в жидкую фазу вводить нанометаллы формирующие активные центры координирующие вокруг себя ионы содержащиеся в двойном электрическом слое, при чем энергия связи наночастица металла – ион выше чем энергия связи частицы органического вещества с ионами. В качестве металлов в наноструктурированной форме использовали алюминий, никель платина с размером частиц 15-50 нм.

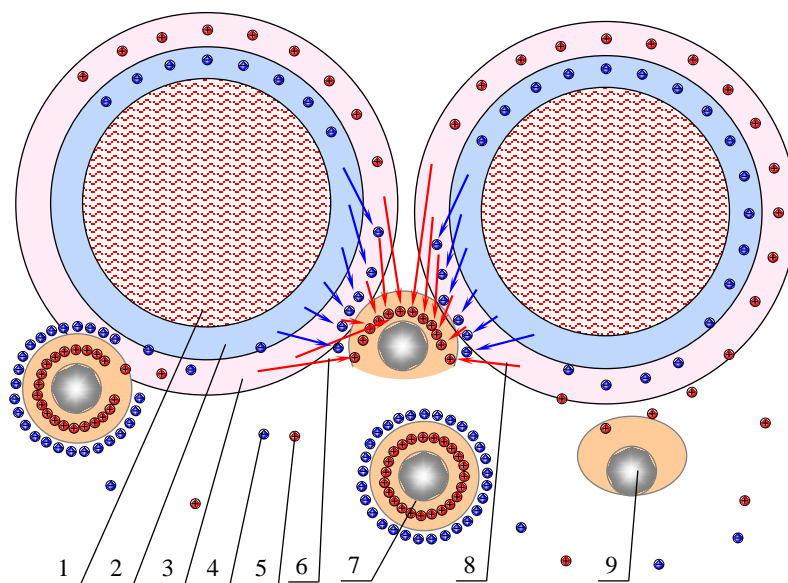


Рисунок 2 Модель разрушения двойного электрического слоя частиц органического вещества за счет перехода ДЭС ионов водорастворимых примесей на поверхность наночастиц; 1 – частицы органического вещества; 2 – потенциалопределяющая область; 3 – область расположения противоионов; 4 – отрицательно заряженные ионы; 5 – положительно заряженные ионы 6 – направление миграции положительно заряженных ионов; 7 – наночастица с ДЭС; 8 – направление миграции отрицательно заряженных ионов; 9 – наночастица.

Предлагаемый способ отмывки тонкодисперсных частиц органических веществ заключается в многократной декантации-репульсации суспензии азокрасителя. Первую и вторую репульсации проводили с использованием в качестве промывной жидкости – воды артезианской объемом равным объему жидкой фазы содержащейся в сгущенной суспензии полученной при отстаивании суспензии азокрасителя. Температура промывной жидкости 30 °С так как более высокая температура ведет к повышению растворимости и смачиваемости азокрасителя, и как следствие к увеличению потери целевого вещества.

Третью репульпацию осуществляли следующим образом: в сгущенную суспензию вводили промывную жидкость – артезианская вода содержащая наноматериалы – сорбенты ионов водорастворимых примесей в таком же объеме как и при первых двух репульпациях при температуре 30 °С. Металлы в наноструктурированной форме на своей поверхности из ионов водорастворимых примесей, формируют двойной электрический (рисунок 2). Перераспределение ионов осуществляется при перемешивании суспензии в течении 5-30 мин.

Для удаления мицелл, представляющих собой частицы наноматериалов с сорбированными на их поверхности ионами водорастворимых примесей, при формировании органического слоя над водным слоем, в суспензию вводят коагулянты, обеспечивающие осаждение мицелл в процессе декантации. В случае осаждения органического слоя, удаление частиц наноматериалов возможно фильтрованием суспензии с последующей промывкой на фильтровальной перегородке или проведение четвертого цикла декантации-репульпации.

В качестве нанометаллов, использовались, порошки наночастиц алюминия с размером частиц 15-50 нм, платины с размером частиц 15-50 нм, железа с размером частиц 15-50 нм, никеля с размером частиц 15-50 нм. В качестве коагулянта может быть применен полиоксихлорид алюминия PAC (PAX-PS), титановый коагулянт (ТУ 262212-001-45527070-2001), гидроксохлорид алюминия (ТУ 6-00-05795731-250-96), сульфат алюминия (ГОСТ 12966-85).

Способ удаления водорастворимых примесей многократной декантацией-репульпацией был реализован при очистке суспензий Пигментов оранжевого Ж и красного FGR (рисунок 3),

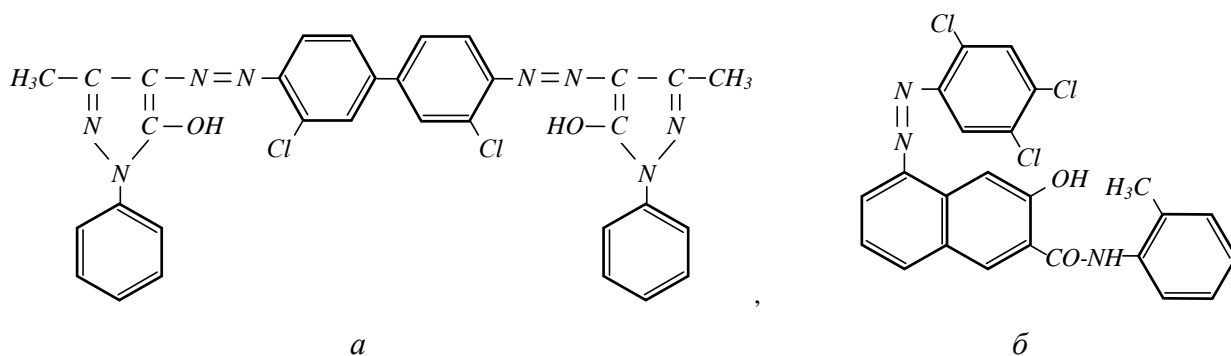


Рисунок 3 Структура азопигмента: *a* - оранжевого Ж; *б* - красного FGR,

В качестве водорастворимых примесей при синтезе пигмента оранжевого Ж образуются соли NaCl, Na₂SO₄, а так же в суспензии азопигмента присутствует HCl, H₂SO₄, получение пигмента красного FGR сопровождается образованием солей NaCl, Na₂SO₄, в качестве кислоты суспензия содержит HCl. Состав ионов содержащихся в жидкой фазе этих азопигментов одинаков и состоит из H⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻. Согласно теории формирования ДЭС вокруг частицы органических веществ [5] формируется потенциалоопределяющий слой за счет отрицательно заряженных ионов, а слой противоионов соответственно из положительно

заряженных. На основании анализа величин энергии связи ионов хлора и сульфатной группы с частицами Пигмента оранжевого Ж и красного FGR рассчитанных при помощи пакета программ Firetly, наиболее вероятным будет формирование потенциалоопределяющего слоя ионами хлора, а слоя противоионов ионами натрия. Ионы сульфогруппы и водорода будут в основном размещены в диффузионном слое.

При максимальном удалении ионов водорастворимых примесей из диффузионного слоя в суспензию вводятся наночастицы никеля и алюминия размером 15-50 нм., согласно выполненному расчету энергия связи ион – наночастица металла на 18-47% выше чем энергия связи ион – частица азокпигмента (таблица 1).

Таблица 1. Значения энергии связи рассчитанные с помощью программы Firetly

№	Наименование связи	Ед. изм.	Значение
1	Пигмент оранжевый Ж-ион хлора	кДж/моль	156
2	Пигмент оранжевый Ж- сульфат ион	кДж/моль	47
3	Пигмент красный FGR- ион хлора	кДж/моль	118
4	Пигмент красный FGR- сульфат ион	кДж/моль	34
5	Наночастица никеля - ион натрия	кДж/моль	196
6	Наночастица никеля- ион водорода	кДж/моль	98
7	Наночастица алюминия - ион натрия	кДж/моль	171
8	Наночастица алюминия - ион водорода	кДж/моль	71
9	Наночастица железа - ион натрия	кДж/моль	192
10	Наночастица железа - ион водорода	кДж/моль	91
11	Наночастица платины - ион натрия	кДж/моль	224
12	Наночастица платины - ион водорода	кДж/моль	124

Реализация вышеизложенного способа удаления водорастворимых примесей из суспензий азокпигментов оранжевого Ж и красного FGR с использованием в качестве промывной жидкости на третьем цикле репульсации-декантации артезианской воды содержащей наночастицы железа, никеля или платины с концентрацией 5×10^{-3} кг/м³ позволила получить следующие результаты эффективности удаления примесей с поверхности частиц органического вещества (таблица 2).

Таблица 2. Эффективность удаления водорастворимых примесей

Наночастицы используемые при репульсации	Общее количество промывных вод, м ³	Характеристики отмытой сгущенной суспензии	
		Концентрация водорастворимых примесей в жидкой фазе, кг/м ³	Концентрация водорастворимых примесей сорбированных на твердой фазе, кг/м ³
Пигмент оранжевый Ж			
Без наноматериала*	66	0,35	0,18
Железо	44	0,21	0,10
Никель	44	0,22	0,10

Платина	44	0,21	0,09
Пигмент оранжевый FGR			
Без наноматериала*	70	0,30	0,17
Железо	40	0,28	0,09
Никель	40	0,29	0,10
Платина	40	0,27	0,07

*- процесс многократной репульпации–декантации осуществлялся до достижения требуемой концентрации водорастворимых примесей в пасте азопигментов с использованием на каждом цикле объема воды равного объему сгущенной суспензии, (количество циклов для Пигмента оранжевого Ж - 6, для Пигмента красного FGR – 7).

На основании полученных данных (таблица 2), можно сделать следующие выводы:

1.Использование при отмывке тонкодисперсных органических продуктов многократной репульпации-декантации водами содержащими наночастицы металлов позволяет снизить количество промывных вод на 40-43%, при одновременном повышении характеристик качества (колористическая концентрация) на 20-40%.

2.Максимальная эффективность процесса разрушения ДЭС у частиц азопигмента обеспечивается наночастицами платины, а так же наночастицами железа или никеля.

Список литературы

- 1.Степанов, Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. - М.: Химия, 1984. - 592 с.
- 2.Захарченко В.Н. Коллоидная химия. – 2-е изд., перераб. - М.: Высшая школа. 1989г. – 237с.
- 3.Салем Р.Р. Теория двойного электрического слоя. - М.: Физматлит, 2003. – 104с.
- 4.Статья Маши
- 5.Мягченков В.А. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: КолосС. 2007. - 187 с.