

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

---

УДК 66.095.86

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЗОСОЧЕТАНИЯ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ СИНТЕЗЕ АЗОПИГМЕНТОВ

И.Л. Вольщак, А.В. Майстренко, Н.В. Майстренко

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

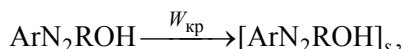
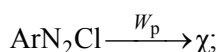
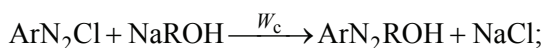
Рецензент д-р техн. наук, профессор К.В. Брянкин

**Ключевые слова и фразы:** азоксигменты; азосочетание; вычислительный эксперимент; математическая модель.

**Аннотация:** Рассмотрена задача математического моделирования процесса азосочетания (заключительной стадии технологического процесса синтеза азоксигментов) в реакторной системе непрерывного действия с перемешивающим устройством. Построенная математическая модель использовалась для проведения вычислительных экспериментов и выявления таких параметров процесса азосочетания, которые оказывают наибольшее влияние на качественные показатели получаемого азоксигмента.

Азоксигменты обладают чистотой и яркостью цветового тона, высокой укрывистостью, красящей способностью и устойчивостью к растворителям, вследствие чего имеют большое значение в эстетическом оформлении текстильных материалов, полиграфической продукции, лакокрасочных материалов и т.д. Непрерывная технология получения азоксигментов позволяет получить пигмент с более высокими качественными показателями и при этом значительно снизить человеческие трудозатраты [1].

Одной из ключевых стадий непрерывной технологии синтеза азоксигментов является стадия азосочетания. Механизм процесса азосочетания можно представить в виде следующей схемы химических реакций [2]:



---

Вольщак Игорь Леонидович – аспирант кафедры «Технологии продовольственных продуктов»; Майстренко Александр Владимирович – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологии продовольственных продуктов», декан факультета нанотехнологий, e-mail: mmf@nnn.tstu.ru; Майстренко Наталья Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Системы автоматизированного проектирования», ТамбГТУ, г. Тамбов.

где  $Ag, R$  – радикалы, содержащие бензольные кольца;  $W_c, W_p, W_{кр}$  – скорости реакций азосочетания, разложения диазосоединения и кристаллизации пигмента соответственно.

В качестве реактора азосочетания используется конструкция многосекционного емкостного реактора непрерывного действия с перемешивающим устройством. Исходным сырьем для процесса азосочетания являются диазосоединение (диазосоставляющая) и  $\beta$ -нафтол (азосоставляющая). Подача диазосоединения в реактор распределяется между секциями реактора в заданном соотношении. Отдельным потоком на вход в реакторную систему азосочетания подают  $\beta$ -нафтол в избытке, не превышающем ~5 % количества подаваемого в модуль диазосоединения. На выходе из реакторной системы получают суспензию кристаллов азокристалла, характеризующуюся гранулометрическим составом  $\psi(r)$ . Требуемый уровень кислотности реакционной среды сочетания обеспечивается добавлением в реактор щелочного агента.

Построим математическую модель процесса азосочетания. На рисунке 1 изображены схемы потоков в отдельной секции реактора азосочетания объемом  $V$ .

При построении математической модели процесса азосочетания примем ряд допущений:

- 1) реакция азосочетания протекает в растворе;
- 2) влияние изменения температуры вследствие экзотермичности реакции на протекание химических процессов внутри реакторной системы (модуля) считается несущественным;
- 3) расчет гранулометрического распределения кристаллов азокристалла состоит в вычислении дискретных значений числа кристаллов, принадлежащих тому или иному диапазону размеров из всего возможного интервала изменения размеров кристаллов, определяемого эмпирическим путем;
- 4) математическая модель представляет собой модель статистики.

Составим математическую модель статистики процесса азосочетания в модуле реактора идеального смешения. Уравнения покомпонентного материального баланса имеют следующий вид:

– по азосоставляющей

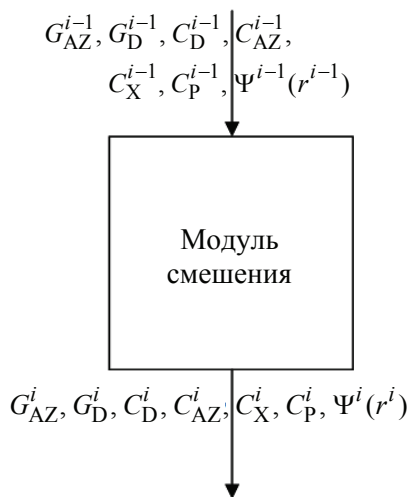
$$C_{AZ}^{(0)}G_{AZ}^{(0)} = k_c C_{AZ} C_D V + C_{AZ} G; \quad (1)$$

– по диазосоставляющей

$$C_D^{(0)}G_D^{(0)} = k_c C_{AZ} C_D V + k_p C_D^{N_p} V + C_D G; \quad (2)$$

– по диазосолам

$$C_X^{(0)}G_D^{(0)} + k_p C_D^{N_p} V = C_X G; \quad (3)$$



**Рис. 1. Схема потоков в  $i$ -й царге реактора азосочетания:**

$C$  – концентрация;  $G$  – расход;  
индексы:  $AZ$  – азосоставляющая;  
 $D$  – диазосоединение;  $X$  – диазосолам;  
 $P$  – азокристалл

– по пигменту в жидкой фазе

$$C_p^{(0)}G^{(0)} + k_c C_{AZ} C_D V = W_{кр} V + C_p G. \quad (4)$$

Добавим к полученным уравнениям уравнения материального баланса по пигменту в твердой фазе. Для этого разобьем область изменения линейного размера кристаллов на  $N$  интервалов и обозначим через  $n_j$  число частиц пигмента в единице объема реакционной массы с размером  $r$ , где  $r_{j-1} < r < r_j$ ,  $j = \overline{1, N}$ . Уравнение материального баланса для кристаллов наименьшего размера в этом случае примет вид

$$n_1^{(0)}G^{(0)} + IV = n_1 G + \frac{n_1}{r_1 - r_0} \eta(r_1) V, \quad (5)$$

где  $r_0$  – размер зародыша кристалла;  $\eta(r)$  – скорость роста кристаллов;  $I$  – скорость зародышеобразования [3].

Для кристаллов произвольной размерной фракции  $r_i$  уравнение материального баланса запишется в виде

$$n_j^{(0)}G^{(0)} + \frac{n_{j-1}}{r_{j-1} - r_{j-2}} \eta(r_{j-1}) V = n_j G + \frac{n_j}{r_j - r_{j-1}} \eta(r_j) V, \quad j = 2, \dots, N. \quad (6)$$

С учетом уравнений материального баланса для кристаллов пигмента (5), (6) можно записать уравнение для расчета скорости кристаллизации азопигмента

$$W_{кр} = \frac{G}{V} \sum_{j=1}^N \frac{\gamma \bar{r}_j^3 \rho_p}{m_p} n_j, \quad (7)$$

где  $\gamma$  – коэффициент формы кристалла;  $\rho_p$ ,  $m_p$  – плотность и молярная масса азопигмента;  $\bar{r}$  – средний размер.

Дополним уравнения материального баланса регрессионными уравнениями оценки физико-колористических показателей азопигмента [4]:

$$Y^{(i)} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} d_{ms} + b_2^{(i)} \sigma + b_3^{(i)} d_{ms} \sigma \quad (8)$$

где  $Y^{(i)}$  – качественный показатель пигмента;  $b_0, \dots, b_3$  – коэффициенты регрессионного уравнения;  $d_{ms}$  – медианный размер плотности распределения поверхности кристаллов пигмента, мкм;  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение от медианного размера, мкм.

Таким образом, система уравнений (1) – (8), дополненная уравнениями для расчета констант скорости сочетания, скорости разложения, скорости образования и роста кристаллов, представляет собой математическую модель статистики процесса азосочетания в модульном реакторе идеального смешения.

Решение математической модели азосочетания осуществляется в несколько этапов. Вначале из уравнений (1) и (2) находятся концентрации

диазосоединения и азосоставляющей в зоне реакции азосочетания. А затем решаются уравнения (4) – (7). Для этого уравнение (4) записывается в виде

$$F_2(C_P) = C_P^{(0)}G^{(0)} + k_c C_{AZ} C_D V - W_{кр} V - C_P G = 0, \quad (9)$$

Решение данного уравнения производится методом половинного деления. Интервал изменения  $C_P$  выбирается от 0 до  $k_c C_{AZ} C_D V / G$ . Для вычисления значения скорости кристаллизации  $W_{кр}$ , уравнения (5), (6) решаются относительно  $n_j$  последовательно.

На завершающем этапе расчета математической модели процесса азосочетания вычисляются параметры гранулометрического распределения кристаллов азокрасителя и по полученным данным – физико-колористические показатели полученного азокрасителя (уравнение (8)). Работа алгоритма завершается выводом всех результатов.

Таким образом, полученный алгоритм позволяет выполнить полный расчет процесса азосочетания, включая расчет потребительских свойств получаемого азокрасителя.

Составленная математическая модель процесса азосочетания использовалась нами при проведении вычислительных экспериментов, целью которых было исследование данного процесса и выявление таких его параметров, которые оказывают наибольшее влияние на качественные показатели получаемого азокрасителя.

Наиболее важными параметрами, оказывающими влияние на процесс азосочетания, являются время пребывания реакционной массы в аппарате и кислотность среды в реакторе.

На рисунке 2 показана зависимость конверсии  $K$ , проскока диазосоединения  $P$  и количества диазосмол  $D$  на выходе из реакторной системы от изменения величины pH в реакторе. Как видно из рисунка, эти зависимости носят экстремальный характер, что позволяет сделать вывод о необходимости постановки и решения задачи оптимизации параметров процесса азосочетания.

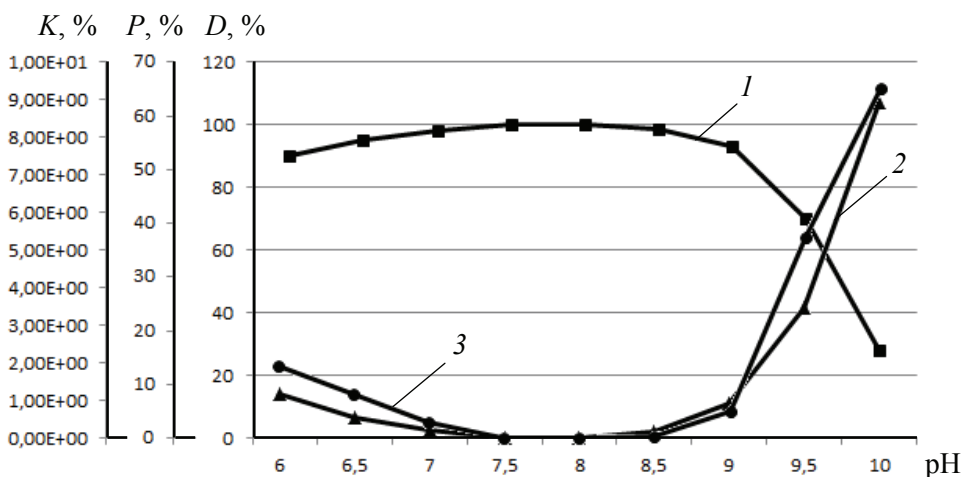
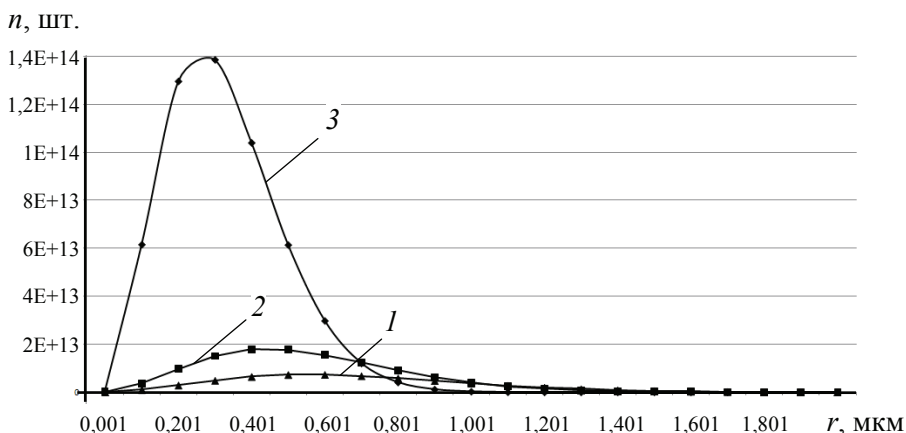
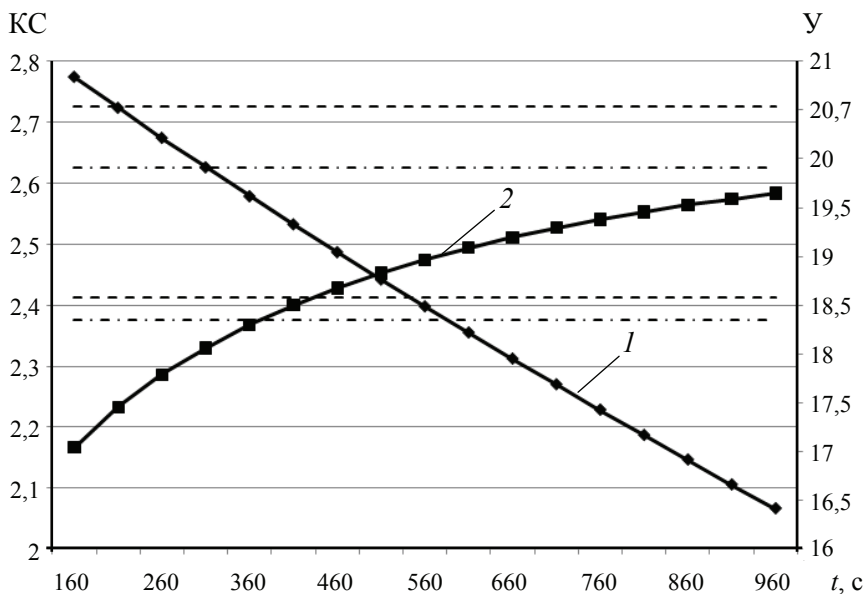


Рис. 2. Зависимости качественных показателей от pH: 1 – конверсия  $K$ ; 2 – проскок  $P$ ; 3 – диазосмолы



**Рис. 3. График зависимости гранулометрического состава от среднего времени пребывания, с:**  
 1 – 100; 2 – 500; 3 – 1000



**Рис. 4. График зависимости красящей способности и укрывистости от среднего времени пребывания.**

1 – красящая способность (КС); 2 – укрывистость (У);

--- коридор допустимых значений красящей способности для типового образца;

- - - коридор допустимых значений укрывистости для типового образца.

Значительное влияние на качественные показатели процесса азосочетания оказывает и время пребывания реакционной массы в реакторе. При этом увеличение времени пребывания позволяет добиться более высоких качественных параметров процесса азосочетания (более высокий выход, меньшее количество диазосмол). Однако увеличение времени пребывания не может быть бесконечным и лимитируется требованиями по обеспечению производительности процесса, также время пребывания реакционной массы в аппарате оказывает сильное влияние на параметры

гранулометрического распределения кристаллов пигмента (рис. 3) и как следствие на физико-колористические показатели получаемого пигмента (рис. 4). Это позволяет, варьируя в заданных пределах временем пребывания реакционной массы, получать пигмент с заданным набором физико-колористических показателей.

Проведенные вычислительные эксперименты, моделирование технологических процессов синтеза азопигментов, исследование их статических режимов, построение областей допустимых режимов функционирования реакторной системы азосочетания позволяют сделать вывод о необходимости постановки и решения задачи оптимизации технологических режимов процесса азосочетания. Это позволит не только повысить качество получаемого азопигмента, но и получать азопигмент с заданными качественными и физико-колористическими показателями.

#### *Список литературы*

1. Баранов, Б.А. Разработка прогрессивных технологий и оборудования перенастраиваемых автоматизированных анилинокрасочных производств / Б.А. Баранов // Хим. пром-сть. – 1997. – № 1. – С. 62–73.
2. Разработка и внедрение гибкой автоматизированной установки непрерывной технологии получения азопигментов / В.И. Бодров [и др.] // Хим. пром-сть. – 1986. – № 1. – С. 50–54.
3. Дворецкий, С.И. Исследование кинетики кристаллизации азопигментов в процессе их синтеза в аппарате смешения непрерывного действия / С.И. Дворецкий, А.В. Майстренко // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 34, № 12. – С. 115–119.
4. Макрокинетика процесса растворения 3-нитро-4-аминтолуола / Б.А. Баранов [и др.] // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 6. – С. 1457–1461.

---

## **Modeling of Azocoupling in Continuous Synthesis of Azopigments**

**I.L. Volshak, A.V. Maystrenko, N.V. Maystrenko**

*Tambov State Technical University, Tambov*

**Key words and phrases:** azocoupling; azo; computing experiment; mathematical model.

**Abstract:** The problem of mathematical modeling of the reactor system of continuous azocoupling (the final stage of the process of synthesis of azopigments) with a mixer has been considered. The mathematical model is used to conduct computational experiments and detect the process parameters of azocoupling that have the greatest impact on the quality of azopigments.

---

© И.Л. Вольщак, А.В. Майстренко, Н.В. Майстренко, 2012