

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**Кафедра технологии нефтехимического
синтеза и переработки полимерных
материалов**

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Программа, тестовые задания и методические указания
к выполнению тестовых заданий
для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических
веществ, материалов и изделий» специализации
1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов»
заочной формы обучения**

Минск 2014

УДК 667.612.6

ББК 57.710я73

П 32

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Составители:

А. А. Мартинкевич

Н. Р. Прокопчук

Рецензент

кандидат химических наук, доцент кафедры ОиНХ БГТУ
В. А. Ашуйко

По тематическому плану издания учебно-методической литературы БГТУ на 2013 год. Поз. 169.

Для студентов специальности 1-48 01 02 «Технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс «Пигменты для современных лакокрасочных материалов» относится к числу специальных дисциплин, изучаемых студентами специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

Данная дисциплина базируется на основных разделах общеобразовательных дисциплин: общей и неорганической химии, физической, коллоидной, органической, аналитической химии, процессах и аппаратах химической технологии, общей химической технологии, химии и физике пленкообразующих веществ.

Непосредственно предшествует дисциплине «Пигментирование лакокрасочных материалов».

Основной целью дисциплины является повышение уровня профессиональной подготовки будущих специалистов лакокрасочной промышленности в вопросах химии, технологии и свойств пигментов, свойств и принципов получения пигментированных лакокрасочных материалов. Основной задачей изучаемой дисциплины является ознакомление будущих специалистов с применяемыми в промышленности неорганическими и органическими пигментами, технологиями их синтеза и применения в целях создания декоративных и защитных пигментированных лакокрасочных покрытий.

Курс «Пигменты для современных лакокрасочных материалов» относится к числу специальных дисциплин, изучаемых студентами специальности 1-48 1 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий», специализации 1-48 01 02 03 «Технология лакокрасочных материалов».

Знания, полученные студентами при изучении курса, являются основой для изучения специальных дисциплин «Пигментирование лакокрасочных материалов», «Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий», «Оборудование и основы проектирования лакокрасочных предприятий», выполнения курсовых проектов, учебной исследовательской работы студентов (УИРС) и дипломных проектов.

Основной целью дисциплины является повышение уровня профессиональной подготовки будущих специалистов лакокрасочной промышленности в вопросах химии, технологии и свойств пигментов.

Основной задачей изучаемой дисциплины является ознакомление будущих специалистов с применяемыми в промышленности неорганическими и органическими пигментами, технологиями их синтеза

и использования в целях создания декоративных и защитных пигментированных лакокрасочных покрытий.

Программа дисциплины разработана с учетом последних достижений науки и технологии в области синтеза пигментов и наполнителей.

Инженер химик-технолог в результате изучения данной дисциплины должен **знать** и **уметь** использовать:

- химизмы и механизмы синтеза органических и неорганических пигментов различных классов;
- химизмы и механизмы синтеза наполнителей различных классов;
- закономерности процессов кристаллизации и перекристаллизации при синтезе пигментов;
- способы управления процессом кристаллизации из различных фаз;
- основные методы синтеза пигментов;
- химические, физические, физико-химические, технологические, экологические свойства пигментов и наполнителей;
- зависимость свойств пигментов и наполнителей от их химической природы, кристаллической структуры, формы и размера частиц, а также других факторов;
- методы химической модификации поверхности пигментов и наполнителей.
- нормативно-справочную литературу и техническую документацию.

Подготовка студентов по данной дисциплине должна обеспечивать формирование следующих групп **компетенций**:

- **академических**, включающих теоретические знания и практические навыки в области синтеза и исследования свойств пигментов и наполнителей, особенности аппаратного оформления конкретных технологических процессов, способы подготовки сырья и методы управления процессами кристаллизации пигментов из различных фаз;
- **социально-личностных**, включающих нравственно-ценностные ориентации, знание идеологических и культурных ценностей общества и государства, способность работать в коллективе;
- **профессиональных**, включающих знания и умения формулировать проблемы и решать их с использованием современных информационных и компьютерных технологий, разрабатывать технологические режимы синтеза пигментов и наполнителей с учетом инновационных технологий, выбирать и оптимизировать режимы производства.

СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО ПЛАНА

Введение

Содержание, цель и задачи курса. Общие сведения о пигментах и наполнителях. Области применения пигментов. Роль пигментированных лакокрасочных материалов.

Раздел 1. Классификация пигментов

Классификация неорганических пигментов. Классификация органических пигментов. Классификация наполнителей.

Раздел 2. Основные свойства пигментов

Химический состав. Основные группы химических соединений, обладающих пигментными свойствами. Влияние примесей, водорастворимых солей на свойства пигментов. Изменение свойств пигментов с помощью специально вводимых добавок.

Кристаллическое состояние пигментов. Основные кристаллографические системы (сингонии) неорганических пигментов. Полиморфизм и полиморфные превращения пигментов. Метастабильные формы и стабилизация кристаллографических систем. Изоструктурные системы и их значение в технологии пигментов. Влияние кристаллической структуры и ее дефектов на свойства пигментов.

Дисперсность и форма частиц пигментов. Влияние дисперсности и формы частиц на свойства пигментов. Методы оценки размеров частиц и степени полидисперсности пигментов. Удельная поверхность пигментов и методы ее определения.

Цвет пигментов. Основы теории цветности, взаимодействие света с веществом. Связь цвета с химическим строением пигментов. Электронные переходы, приводящие к возникновению цвета пигментов. Влияние кристаллической структуры и дисперсности на цвет пигментов. Характеристика цвета ахроматических и хроматических пигментов. Математическое представление цвета пигментов. Координаты цвета и цветности. Цветовой график МОК. Измерение цвета пигментов: спектрофотометрия и колориметрия. Воспроизведение цвета смеси пигментов.

Светостойкость и фотохимическая активность пигментов и мето-

ды их определения. Способы повышения светостойкости пигментов.

Оптические явления в пигментированных лакокрасочных покрытиях. Показатель преломления пигментов и его влияние на свойства пигментированных лакокрасочных покрытий. Укрывистость пигментов и факторы, на нее влияющие, а также методы ее определения и расчета. Зависимость экономической эффективности использования лакокрасочных материалов от укрывистости пигментов.

Интенсивность (разваливающая и красящая способность) пигментов. Факторы, влияющие на интенсивность. Методы определения интенсивности пигментов.

Свойства поверхности пигментов. Адсорбция газов и жидкостей на поверхности пигментов. Маслостойкость пигментов. Методы определения и расчета маслостойкости. Взаимодействие пигментов с пленкообразующими веществами. Изменение свойств поверхности пигментов путем обработки их модификаторами и поверхностно-активными веществами. Фотохимическая активность пигментов и методы ее оценки.

Раздел 3. Способы и методы синтеза пигментов

Синтез пигментов как направленный рост кристаллов. Управление процессом кристаллизации.

Синтез пигментов осаждением из водных растворов. Типы химических реакций при синтезе пигментов осаждением из водных растворов. Основные закономерности протекающих процессов. Выделение продуктов реакции в виде нерастворимых соединений. Процессы кристаллизации из растворов. Влияние условий на рост, структуру и форму кристаллов пигментов.

Синтез пигментов в твердой фазе. Типы химических реакций при синтезе пигментов твердофазным способом. Основные закономерности протекающих процессов. Структурные превращения в твердой фазе. Рекристаллизация и рост зерен. Выделение новой фазы из твердого раствора. Спекание.

Синтез пигментов из газовой фазы. Синтез пигментов окислением металлов в газовой фазе. Основные закономерности протекающих процессов.

Технологические способы получения пигментов. Основные стадии технологических процессов. Выпускные формы пигментов. Защита окружающей среды при производстве пигментов. Очистка сточных

вод и газовых выбросов.

Раздел 4. Неорганические ахроматические пигменты

Белые пигменты: титановые, цинковые и свинцовые белила, литопон. Синтез, свойства, технология и применение.

Черные пигменты. Технический углерод. Черни. Черный железоксидный пигмент. Свойства, технология и применение.

Серые пигменты. Алюминиевая пудра. Цинковая пыль.

Раздел 5. Неорганические хроматические пигменты

Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты. Крона. Синтез, свойства, технология и применение кронов. Свинцовые крона. Цинковые крона. Свинцово-молибдатный крон. Кадмиевые, ртутные, свинцовые пигменты. Природные и синтетические железоксидные пигменты.

Зеленые, синие и фиолетовые пигменты. Ультрамарин. Железная глазурь. Оксид и гидроксид хрома. Кобальтовые и никелевые пигменты. Медные пигменты. Смешанные зеленые пигменты.

Раздел 6. Наполнители

Общее понятие о наполнителях. Назначение и области применения наполнителей. Классификация наполнителей по химическому составу. Важнейшие наполнители, применяемые в лакокрасочной промышленности, их свойства и области применения. Общие методы добычи и переработки природных наполнителей. Получение основных синтетических наполнителей.

Раздел 7. Органические пигменты

Общая характеристика органических пигментов и пигментных лаков. Важнейшие органические пигменты, применяемые в лакокрасочной промышленности. Азо- и диазопигменты, фталоцианиновые пигменты, полициклические пигменты. Осажденные органические пигменты. Способы получения, свойства, применение.

Раздел 8. Пигменты целевого назначения

Противокоррозионные пигменты. Пигменты для противоположающихся составов. Бактерицидные пигменты. Пигменты для светотехнических составов. Флуоресцирующие, фосфоресцирующие, светоотражающие пигменты. Термостойкие и термоиндикаторные пигменты. Пигменты-антипирены. Пигменты для полиграфических красок. Пигменты для художественных красок. Перламутровые пигменты.

УКАЗАНИЯ К ВЫБОРУ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Усвоение программы курса базируется на знании студентами всех ранее изученных общих, химических, фундаментальных, инженерных и специальных дисциплин.

Тестовая работа включает три вопроса, составленных на основании различных разделов программы.

Вариант работы выбирается по двум последним цифрам номера зачетной книжки в соответствии с приведенной ниже табл. 1. Далее из табл. 2 выбираются номера вопросов, соответствующих нужному варианту тестовой работы.

Таблица 1

Варианты тестовых работ

Последние цифры номера зачетной книжки					Вариант задания	Последние цифры номера зачетной книжки					Вариант задания
11	31	51	71	91	1	01	21	41	61	81	11
12	32	52	72	92	2	02	22	42	62	82	12
13	33	53	73	93	3	03	23	43	63	83	13
14	34	54	74	94	4	04	24	44	64	84	14
15	35	55	75	95	5	05	25	45	65	85	15
16	36	56	76	96	6	06	26	46	66	86	16
17	37	57	77	97	7	07	27	47	67	87	17
18	38	58	78	98	8	08	28	48	68	88	18
19	39	59	79	99	9	09	29	49	69	89	19
20	40	60	80	00	10	10	30	50	70	90	20

Ответы должны быть конкретными, четко раскрывающими суть поставленного вопроса. При необходимости следует приводить технологические схемы и режимы. Все упомянутые химические превращения должны быть проиллюстрированы соответствующими уравнениями реакций. В конце работы должна быть указана использованная литература.

Таблица 2

Вопросы к тестовым работам

Вариант	Номера тестовых вопросов		
1	6	14	34
2	7	15	35
3	8	16	36
4	9	17	37
5	10	18	38
6	11	19	39
7	12	20	40
8	13	21	41
9	1	22	42
10	2	23	43
11	3	24	44
12	4	25	45
13	5	26	46
14	6	27	18
15	7	28	19
16	8	29	20
17	9	30	21
18	10	31	22
19	11	32	23
20	12	33	24

ТЕСТОВЫЕ ВОПРОСЫ

1. Пигменты. Общие сведения и классификация.
2. Кристалличность пигментов.
3. Дисперсность и удельная поверхность пигментов.
4. Укрывистость пигментов.
5. Красящая и разбеливающая способность пигментов.
6. Цвет пигментов. ПЗ-переход. $d-d$ -переход.
7. Цвет пигментов. Переход электрона с катиона более низкой валентности на катион более высокой валентности.
8. Электронные переходы, вызванные дефектами кристаллической структуры.
9. Электронные переходы, обуславливающие цвет органических соединений.
10. Цвет. Основные определения. Измерение цвета.

11. Измерение белизны. Законы смешения цветов.
12. Смачиваемость пигментов. Термодинамика и кинетика смачивания.
13. Избирательность и инверсия смачиваемости. Маслостойкость и объем смачивания.
14. Диспергируемость и абразивность пигментов.
15. Светостойкость и фотохимическая активность пигментов.
16. Методы синтеза пигментов. Управление процессом кристаллизации.
17. Измельчение и микронизация пигментов
18. Белые пигменты и наполнители. Диоксид титана: свойства и сырье для его получения. Производство сернокислотным способом.
19. Белые пигменты и наполнители. Диоксид титана: свойства и сырье для его получения. Производство хлоридным способом.
20. Белые пигменты и наполнители. Диоксид титана: свойства и сырье для его получения. Химическое модифицирование поверхности.
21. Цинковые белила. Производство оксида цинка из металлического цинка.
22. Цинковые белила. Производство оксида цинка из отходов и рудных концентратов, по способу Витерия, гидрометаллургическому способу. Модификация поверхности оксида цинка.
23. Литопон.
24. Свинцовые белила.
25. Белые наполнители. Свойства и функции наполнителей в лакокрасочных материалах и покрытиях. Технология производства.
26. Черные пигменты. Технический углерод.
27. Черные пигменты. Черни.
28. Черные железоксидные пигменты.
29. Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты. Свинцовые крона.
30. Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты. Свинцово-молибдатный крон. Цинковые крона.
31. Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты. Природные и синтетические железоксидные пигменты.
32. Синие и зеленые пигменты. Ультрамарин.
33. Синие и зеленые пигменты. Оксид и гидроксид хрома.
34. Синие и зеленые пигменты. Железная лазурь.
35. Синие и зеленые пигменты. Смешанные зеленые пигменты.
36. Органические пигменты: общая характеристика и классифи-

кация. Азопигменты.

37. Органические пигменты: общая характеристика и классификация. Фталоцианиновые пигменты.

38. Органические пигменты. Полициклические пигменты. Антрахиноновые.

39. Органические пигменты. Полициклические пигменты. Дioxазиноновые.

40. Органические пигменты. Полициклические пигменты. Периленовые.

41. Органические пигменты: общая характеристика и классификация. Полициклические пигменты.

42. Органические пигменты. Полициклические пигменты. Тioxиндигоидные.

43. Органические пигменты. Осажденные органические пигменты. Красочные лаки.

44. Органические пигменты. Осажденные органические пигменты. Крапплаки.

45. Органические пигменты. Осажденные органические пигменты. Прочные красочные лаки (фастели).

46. Пигменты для лакокрасочных материалов специального назначения.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ

Тестовая работа выполняется либо от руки (текст чернилами, схемы карандашом), либо представляется в виде компьютерной распечатки. Использование ксерокопий не допускается. Записи ведутся разборчиво и аккуратно и не могут допускать двойного толкования.

Страницы работы нумеруются. На страницах необходимо оставлять поля для замечаний преподавателя шириной не менее 2,5 см. Устранять замечания не разрешается. Тестовая работа должна быть доработана согласно замечаниям. Работа, выполненная неудовлетворительно, выполняется вновь с учетом замечаний преподавателя. Работа, подготовленная не по своему варианту, возвращается студенту без проверки.

Итоговой оценкой по результатам проверки тестовой работы яв-

ляется запись в рецензии «допускается (не допускается) к собеседованию». Допущенные к собеседованию тестовые работы представляются преподавателю при собеседовании, по результатам которого ставится оценка «зачтено» («не зачтено»).

Тестовая работа должна содержать по каждому из вопросов:

- краткие сведения по общей (вводной) части;
- полную информацию о свойствах (химических, физических, технических, санитарно-гигиенических) конкретного пигмента или группы пигментов, химизм синтеза, технологическую схему процесса получения (при необходимости), области применения и их ограничения, достоинства и недостатки.

Если вопрос касается свойств пигментов в целом (кристалличность, укрупненность и т. д.) или пигментов для получения покрытий специального назначения (флюоресцирующих, противообрастающих и т.д.), то ответ должен содержать не только термины и определения, но и конкретные примеры свойств и формул пигментов, а также механизмов их действия (для пигментов покрытий специального назначения) в приложении к практической разработке рецептур лакокрасочных материалов.

ПРИМЕР ВЫПОЛНЕНИЯ ТЕСТОВОГО ЗАДАНИЯ

Вопрос:

Белые пигменты и наполнители. Диоксид титана: свойства и сырье для его получения. Производство сернокислотным способом.

Ответ:

По масштабам производства и применения в лакокрасочных материалах белые пигменты занимают первое место, они составляют 75% всего объема выпускаемых пигментов. Белые пигменты необходимы не только для изготовления пигментированных лакокрасочных материалов белого цвета, но и всех цветных красок светлых тонов. Белые пигменты и наполнители входят в состав пигментных смесей в количестве 80–95% (мас.), и по мере возрастания красящей способности цветных пигментов содержание базисного белого пигмента в колерных красках возрастает. Белые пигменты широко применяются также в производстве пластмасс, химических волокон, резины, бумаги, полиграфических красок, строительных материалов, керамики, неорганических глазурей и эмалей, косметических и других изделий.

Из большого числа неорганических веществ белого цвета нашли

практическое применение в качестве пигментов лишь немногие технические продукты, отвечающие определенному комплексу требований. Это диоксид титана (анатазной и рутильной формы), цинковые белила, литопон (смесь сульфида цинка и сульфата бария) и свинцовые белила. Несмотря на более высокую стоимость диоксида титана, в пересчете на конечный продукт – готовое лакокрасочное покрытие, этот пигмент оказывается экономичнее других. Рутильная форма пигментного диоксида титана обеспечивает длительный срок службы покрытий в атмосферных условиях, в то время как анатазная форма диоксида титана, цинковые белила и литопон долговечны только в покрытиях, применяемых внутри помещений.

Диоксид титана TiO_2 полиморфен, он кристаллизуется в двух сингониях: брукит – в ромбической, рутил и анатаз – в тетрагональной, но последние различаются строением кристаллической решетки. В обоих случаях каждый атом титана находится в центре октаэдра и окружен 6 атомами кислорода. Пространственное же расположение октаэдров разное: в анатазе на каждый октаэдр приходится только 2 общих ребра, а в рутиле - 4. Элементарная ячейка анатаза состоит из двух молекул, а рутила - из четырех.

Благодаря более плотной упаковке ионов в кристаллах рутил превосходит анатаз по стабильности, плотности, твердости, показателю преломления, диэлектрической постоянной и обладает пониженной фотохимической активностью. При температуре 915–950°C анатаз переходит в рутил, но полученный при этом рутил отличается высокой абразивностью и низкой дисперсностью. В 1949 г. была найдена возможность управления кристаллизацией введением рутилизирующих добавок и зародышей.

В чистом виде диоксид титана, особенно в анатазной форме, обладает высокой фотохимической активностью, что вызывает разрушение лакокрасочной пленки («меление») и выцветание органических пигментов. Модифицирование поверхности частиц диоксида титана гидроксидами Al, Si, Zn резко уменьшает фотохимическую активность.

Диоксид титана химически инертен, нерастворим в слабых кислотах и щелочах и органических растворителях. Не ядовит, ПДК в воздухе рабочих зон – 10 мг/м³. Может применяться со всеми видами пленкообразователей и растворителей. Пригоден для водно-эмульсионных, воднодисперсионных и порошковых красок. Пигментный диоксид титана также широко используется для окрашивания изделий из резины, пластмасс, линолеума, бумаги и химических волокон. Кроме пигментного диоксида титана, содержащего 82–

95% (мас.) TiO_2 , вырабатывается диоксид титана для твердых сплавов, стекол, керамики с более высоким содержанием TiO_2 .

Для переработки в пигментный диоксид титана используются минералы: *природный рутил*, содержащий 92–95% (мас.) TiO_2 и примесь Fe_2O_3 , придающую ему красный цвет (рутил красный); *ильменит* $\text{FeO} \times \text{TiO}_2$ или *арканзит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{TiO}_2$; *титаномагнетиты*, состоящие из зерен ильменита и магнетита и содержащие 8–12% (мас.) TiO_2 .

В чистом виде титансодержащие минералы встречаются редко. Для освобождения от примесей других минералов и пустой породы измельченные руды подвергают магнитному и другим видам обогащения и получают концентраты примерно следующего состава, % (мас.):

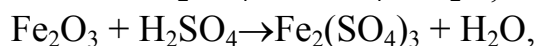
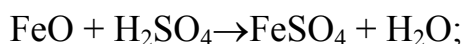
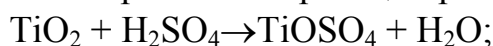
TiO_2	40–52	CaO	0,6–2,0
FeO	25–36	MgO	0,6–3,0
Fe_2O_3	10–22	MnO	0,3–0,8
SiO_2	1–3	V_2O_5	<0,3
Al_2O_3	0,5–3	Cr_2O_3	<0,1

Технология производства пигментного диоксида титана.

Переработка титановых концентратов и шлаков в пигментный диоксид титана имеет целью не только освобождение от примесей, но и придание TiO_2 требуемой кристаллической формы, дисперсности, адсорбционных свойств и подавление фотохимической активности. Для получения диоксида титана применяют два способа: сернокислотный – для концентратов, содержащих около 40% TiO_2 , и хлоридный – экономически выгодный только для переработки концентратов, содержащих не менее 75% TiO_2 (так как получаемые отходы FeCl_3 практически не находят применения).

Сернокислотный способ. Это сложный процесс, состоящий из трех основных стадий и ряда вспомогательных операций (рис. 1).

1. Первой стадией является *разложение* тонкоизмельченного *титансодержащего концентрата* 85–92%-ной серной кислотой при 180–220°С и непрерывном перемешивании реакционной массы сжатым воздухом с получением раствора титанилсульфата TiOSO_4 . При этом протекают следующие экзотермические реакции разложения:



а также аналогичные реакции с оксидами Mn, Ca, Al и другими примесями (кроме диоксида кремния, который в этих условиях инертен).

Все реакции протекают бурно после предварительного нагрева с выделением большого количества паров воды, H_2SO_4 , SO_3 и SO_2 , которые улавливаются в скруббере, орошаемом водой. Реакцию разложения проводят периодическим методом. Многочисленные попытки применения реакторов непрерывного действия с механическим перемешиванием не оправдали себя как технически, так и экономически, так как наблюдался большой коррозионный и эрозионный износ аппаратуры.

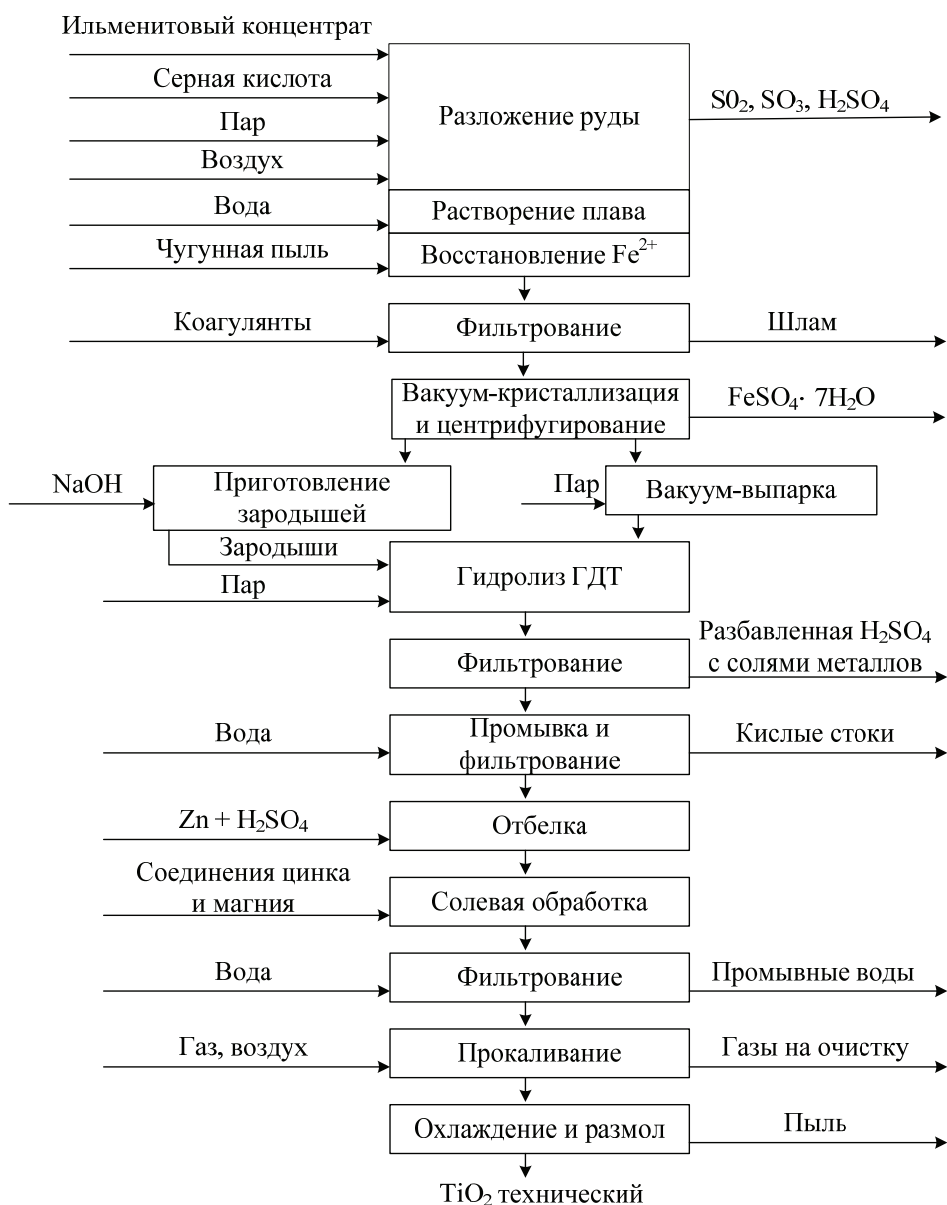


Рис. 1. Технология производства диоксида титана сернокислотным методом

Кислые растворы сульфатов титана, железа и других элементов, присутствующих в сырье, имеют сложный коллоидно-химический состав, изменяющийся в зависимости от содержания кислоты, температуры,

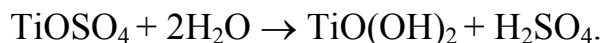
времени выдержки.

При проведении реакции разложения реактор непрерывно продувают сжатым воздухом, который перемешивает суспензию, а затем при кристаллизации солей и застывании плава делает его пористым. После окончания реакции разложения и охлаждения плава в реактор подают воду (из расчета получения раствора с содержанием TiO_2 примерно 120 г/л) и все водорастворимые соли переходят в раствор.

Для последующего удаления сульфата железа (II) из раствора титанилсульфата проводят восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} , для чего в реактор добавляют чугунную стружку. В кислой среде проходит реакция восстановления трехвалентного железа выделяющимся водородом. Одновременно восстанавливается и небольшое количество (3–5 г/л) Ti^{4+} до Ti^{3+} . Соединения Ti^{3+} являются сильными восстановителями, они практически исключают возможность повторного окисления воздухом Fe^{2+} и этим предотвращают адсорбцию ионов Fe^{3+} на диоксиде титана, придающих ему желтую окраску.

Кислые растворы титанилсульфата, сульфатов железа, алюминия, марганца отстаивают или отфильтровывают от шлама, состоящего из остатков неразложившейся руды, диоксида кремния, нерастворимого сульфата кальция, а затем осветляют, отделяя коллоидные частицы коагуляцией с помощью флокулянтов – высокомолекулярных ПАВ. После вакуум-кристаллизации железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием. Железный купорос является побочным продуктом производства.

2. Важнейшей стадией, определяющей пигментные свойства диоксида титана, является термический гидролиз титанилсульфата, протекающий по реакции:



Это уравнение не раскрывает сложного хода реакции гидролиза и полного состава получаемых веществ. Титанил-ионы в водном растворе образуют гидроксокомплексы, в которых атомы титана связаны через оловые мостики. При термическом гидролизе происходит переход оловых мостиков в оксо-связи. Такой продукт гидролиза по брутто-составу примерно соответствует $\text{TiO}(\text{OH})_2$ и его называют *метатитановой кислотой* (МТК). Фактически часть основных групп в полиионе замещены на сульфогруппы, которые частично сохраняются в виде концевых групп и в продукте гидролиза, имеющем полимерное строение и называемом гидратированным диоксидом титана (ГДТ): $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$.

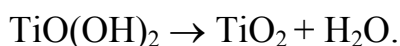
Для ускорения гидролиза и повышения выхода, а главное, для получения частиц ГДТ определенного размера в предгидролизный раствор вводят специально подготовленные *зародыши*. Для получения зародышей отбирают 0,3–0,5% (мас.), в расчете на TiO_2 , предгидролизного кислого раствора в отдельный реактор, где при непрерывном перемешивании его нейтрализуют раствором NaOH до $\text{pH} = 3$. При этом выпадает коллоидный осадок гидрозоля гидроксида титана, после 1–2-часовой выдержки при 60–80°C переходящий в микрокристаллические зародыши переменного состава. Условия приготовления зародышей определяюще влияют на процесс гидролиза и качество пигмента.

Так как в растворах с концентрацией $\text{TiO}_2 < 200$ г/л рано наступает коагуляция продуктов гидролиза, что препятствует кристаллохимическому росту частиц, предгидролизные растворы предварительно концентрируют до содержания в них TiO_2 200–240 г/л. Это осуществляют в вакуум-выпарных аппаратах при 60°C. Гидролиз проводят в реакторах, снабженных мешалкой и змеевиками для обогрева и охлаждения. Подготовленный предгидролизный раствор нагревают, вводят зародыши, доводят до кипения (105–110°C), разбавляют водой и продолжают кипятить до 96–97%-ного превращения титанилсульфата в ГДТ, который отделяют от раствора фильтрованием и промывают водой. Сульфаты других металлов в кислой среде не гидролизуются и остаются в растворе серной кислоты.

Осажденный ГДТ подвергают 5–6-кратной промывке, на последних стадиях деминерализованной водой. Однако полностью отмыть прочно адсорбированные ионы Fe^{3+} не удастся. Для удаления оставшихся ионов Fe^{3+} проводят «отбелку»: ионы Fe^{3+} восстанавливают водородом до Fe^{2+} , для чего вводят порошок металлического цинка и химически чистую серную кислоту.

После отбелки проводят солевую обработку, добавляя для получения рутильной формы TiO_2 до 3% (мас.) ZnO и специально подготовленные рутилизирующие зародыши. Для получения анатазной формы TiO_2 вводят минерализатор K_2CO_3 , облегчающий удаление воды при прокаливании, и 0,5% фосфорной кислоты, стабилизирующей анатазную форму.

3. Следующей стадией является *прокаливание ГДТ с* получением диоксида титана:



При прокаливании вместе с водой удаляется и SO_3 (состав ГДТ $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$).

Прокаливание проводят в трубчатых вращающихся печах при температуре 850–900°C, время пребывания продукта в печах – около 8 ч. Выходящие из печей дымовые газы подвергаются мокрой очистке от SO_3 , H_2SO_4 и уносимой газами пыли TiO_2 в скрубберах, орошаемых аммиачной водой. Полученный диоксид титана охлаждают и размалывают.

4. Заключительными операциями получения пигментного диоксида титана являются *мокрый размол, классификация частиц* по размерам и *поверхностная обработка* (рис. 2). Предварительно измельченный в сухом виде диоксид титана репульпируют в очищенной воде (300–350 г/л TiO_2), добавляют силикат натрия и щелочь и подвергают непрерывному мокрому размолу в шаровой или бисерной мельнице. Вытекающая из мельницы пульпа направляется для классификации частиц в гидроциклоны или центрифуги. Отделенные частицы размерами более 1 мкм возвращают на повторный размол.

Пульпу с частицами менее 1 мкм подвергают солевой обработке растворами $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2SiO_3 , ZnSO_4 и коагулируют. Осадок TiO_2 отфильтровывают и отмывают от ионов Na^+ и SO_4^{2-} . В зависимости от дальнейшего назначения диоксид титана обрабатывают модификаторами – ПАВ или кремнийорганическими соединениями. Полученный пигментный диоксид титана сушат, подвергают микронизации и упаковывают. На предприятия, производящие воднодисперсионные лакокрасочные материалы, диоксид титана перевозят в цистернах в виде 65–70%-ной водной пасты. Операция сушки в технологическом процессе получения TiO_2 таким образом исключается.

Недостатком сернокислотного способа является большой расход серной кислоты – 2,1 т на 1 т диоксида титана. Вся серная кислота превращается в отходы: кислые шламы, железный купорос, разбавленную и загрязненную «гидролизную» кислоту и очень разбавленные кислые воды от промывки железного купороса, ГДТ и газовых выбросов.

Железный купорос, получаемый в количестве 3,2–3,6 т на 1 т TiO_2 , используется в производстве желтых и красных железо-оксидных пигментов и как коагулянт при очистке водопроводной воды. Избыток купороса прокаливают с известью и получают «окатыши» – сырье для доменной выплавки чугуна. Выделяющиеся газы SO_2 и SO_3 снова превращают в серную кислоту.

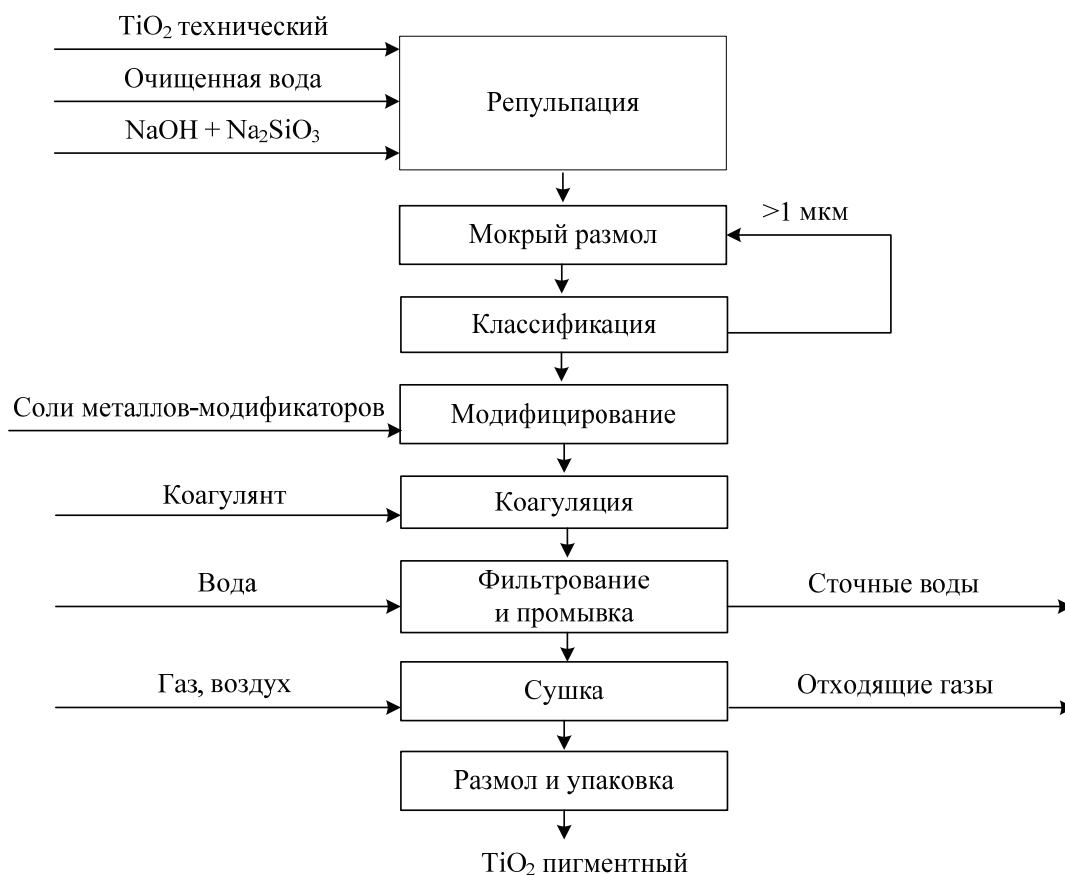


Рис. 2. Получение пигментного диоксида титана из технического

Разбавленную 15–20%-ную гидролизную кислоту концентрировать весьма трудно, так как имеющиеся в ней соли Al, Mg, Fe и другие образуют гелеобразные шламы. Гидролизную кислоту используют для производства удобрения – суперфосфата.

Таким образом, производство диоксида титана сернокислотным способом представляет собой сложный комплекс производств серной кислоты, суперфосфата, железоксидных пигментов и металлургического сырья, а иногда и выплавки чугуна, и все же большое количество шлама и сильно разбавленных кислых промывных вод остается неиспользованным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974.
2. Ермилов, П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные

материалы / П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987.

3. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986.

4. Кочнова, З. А. Производство пигментированных лакокрасочных материалов / З. А. Кочнова, Т. Н. Фомичева, М. Ф. Сорокин. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.

5. Горловский, И. А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / И. А. Горловский, Н. А. Козулин. – Л.: Химия, 1980.

6. Ермилов, П. И. Диспергирование пигментов / П. И. Ермилов – Л.: Химия, 1971.

7. Горловский, И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1990.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Содержание учебного плана	5
Указания к выбору тестовых заданий	8
Методические указания к выполнению тестовых заданий	11
Пример выполнения тестового задания	12
Литература	19

ПИГМЕНТЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Программа, тестовые задания и методические указания
Составители: **Мартинкевич** Александр Александрович
Прокопчук Николай Романович

Редактор *К. В. Великода*
Компьютерная верстка *К. В. Великода*
Корректор *К. В. Великода*

Издатель:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.