

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Дыскина Б.Ш. Дыскина
24.06 2016 г.

Разработка методики синтеза окрашенных алюмосиликатов

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ЮУрГУ-240100.62.2016.361.11.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры к.х.н.

Смолякова К.Р. Смолякова
24 июня 2016 г.

Автор работы,
студент группы Хим-433

Решевский Д.С. Решевский
24 июня 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

Смолякова К.Р. Смолякова
24 июня 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»
Направление «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Роско Б.Ш. Дыскина
15.04 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента

Решеткин Дмитрий Сергеевич

(Ф. И.О. полностью)

Группа Хим-443

1 Тема работы

Разработка методики синтеза оксалата
дихлорсеребра

(название)

утверждена приказом по университету № 661 от «15» апреля 2016 г.

2 Срок сдачи студентом законченной работы _____

3 Исходные данные к работе

Определение содержания кальция и Кетчид при
производстве цинкореактива

Обор. лаборатория дается по ссылке увеличения
Описание лаборатория дается по адресу
семинарского увеличения в Яблонском
он Вера Восстановитель

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

Обзор литературы по данному вопросу, обзор стандартов и областей применения окраски тканей, технологическому процессу изготовления текстильного изделия
Постановка целей и задач исследования

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов, слайдов презентации)

Цели и задачи
Объем исследования
Компьютерный состав изделия
Технологический процесс
Удобная обложка изделия
Методы исследования
Результаты исследования
Исходные данные
Результаты исследования
Результаты исследования
Результаты исследования
Результаты исследования
Результаты исследования
Результаты исследования

Всего 19 листов

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Обзор лит. дан.	Смирнова К.Р.	14.02.16 Смирнова К.Р.	Ремизин
Постановка эск.	Смирнова К.Р.	14.02.16 Смирнова К.Р.	Ремизин
Обсужд. рез.	Смирнова К.Р.	14.02.16 Смирнова К.Р.	Ремизин

7 Дата выдачи задания 15.04.2016

Руководитель Смирнова К.Р. | Смирнова К.Р.
(подпись руководителя) (И.О. Ф.)

Задание принял к исполнению Ремизин | Р.С. Ремизин
(подпись студента) (И.О. Ф.)

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Обзор лит. данных	20 июня 2016	Смирнова К.Р.
Постановка эск.	20 июня 2016	Смирнова К.Р.
Обсужд. результатов	20 июня 2016	Смирнова К.Р.

Заведующий кафедрой Фрели- | Фрелика БИИ.
(И.О. Ф.)

Руководитель работы Смирнова К.Р. | Смирнова К.Р.
(И.О. Ф.)

Студент Ремизин | Р.С. Ремизин
(И.О. Ф.)

АННОТАЦИЯ

Д.С. Решевский. Разработка методики синтеза окрашенных алюмосиликатов. – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-443, 2016. 87 с., 44 ил., 13 табл., библиогр. список – 26наим.

Ключевые слова: Пигмент, ультрамарин, нефелин, лазурит, цвет, алюмосиликаты.

Объекты исследования: пигмент, синтезированный с использованием компонентов: каолина, кальцинированной соды, серы, кервуда, восстановителей, и их последующей термообработкой.

Основная цель научно-исследовательской работы заключалась в разработке технологии синтеза окрашенных алюмосиликатов, используемых в качестве пигментов, с использованием различных восстановителей, и выявление зависимости восстановителей и температурного режима на качество получаемого пигмента.

В рамках поставленной цели решены следующие задачи:

- 1 Разработка методики синтеза окрашенных алюмосиликатов;
- 2 Определение влияния температурного режима и состава шихты на выход пигмента;
- 3 Физико-химические исследования полученных образцов.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ	9
1.1 Алюмосиликаты.....	9
1.2 Представители окрашенных алюмосиликатов	10
1.2.2 Нефелин	10
1.2.3 Ультрамарин.....	12
1.3 Состав, свойства и области применения синтетического ультрамарина	12
1.3.1 Химические основы процесса получения ультрамарина	17
1.3.2 Технологический процесс получения синтетического ультрамарина	24
1.3.3 Производство ультрамарина-полуфабриката	26
1.3.4 Обжиг шихты	29
1.3.5 Переработка полуфабриката в пигмент	32
1.3.4 Промывка	33
1.3.6 Сушка	33
1.3.7 Размол.....	34
1.4 Сравнение отечественных и передовых зарубежных технологий и решений производства ультрамарина	35
1.4.1 Отечественные технологии и решения.....	35
1.4.2 Зарубежные технологии и решения.....	39
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Объект исследования	40
2.2 Компоненты шихты.....	40
2.3 Методика приготовления образцов. Состав шихты.....	42
2.3.1 Предварительная подготовка сырья	43
2.3.2 Помол	43
2.3.3 Смешение	43
2.3.4 Окончательная подготовка перед обжигом.....	43

2.3.5 Обжиг	45
2.4 Методы испытаний пигментов.....	45
2.4.1 Метод определения массовой доли веществ, растворимых в воде.....	45
2.4.2 Порошковая рентгеновская дифракция	47
3 СИНТЕЗ ПИГМЕНТА	49
4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	66
4.1 Влияние изменения состава шихты.....	66
4.2 Окрашенный алюмосиликат нефелин	68
4.3 Сравнение лучших образцов с серийным ультрамарином	68
4.4 Влияние восстановителя на получение окрашенных алюмосиликатов	69
4.5 Влияние температурного режима на получение окрашенных алюмосиликатов	71
4.6 Влияние присутствия серы в восстановителе на получение окрашенных алюмосиликатов	73
4.7 Сравнение рентгенограмм промытых и не промытых образцов.....	75
4.8 Результаты исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде.....	76
4.9 Результаты рентгенографического исследования по содержанию количества лазурита в образцах.....	78

ВВЕДЕНИЕ

Алюмосиликаты— группа природных и синтетических силикатов, комплексные анионы которых содержат алюминий. Алюмосиликаты распространены в природе, они составляют до 50% массы земной коры. Существуют природные и синтетические алюмосиликаты. Природные виды представляют собой минералы в земной коре, а синтетические алюмосиликаты получают химическим путем с помощью гидротермического синтеза. Русский ученый Дмитрий Иванович Менделеев первым высказал идею, что алюмосиликаты представляют собой «неопределенные соединения», такие, например, как сплавы, но не простых тел, а близких по своим свойствам оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . Сам термин «алюмосиликаты» был введен в минералогию Владимиром Ивановичем Вернадским, впервые правильно оценившим роль алюминия в построении минералов. В 1890-е он приступил к созданию своей теории строения алюмосиликатов. Как и Д. И. Менделеев, он говорил о близости химических функций оксидов кремния и алюминия. Отвергал мысль о том, что алюмосиликаты есть соли кремниевых кислот. По его мнению, алюмосиликаты являются производными сложных алюмосиликатных радикалов, «каолиновых ядер». Гипотеза о «каолиновом ядре» как о замкнутой группировке атомов кремния, алюминия и кислорода оказалась актуальной при расшифровке структуры полевых шпатов.

К началу 20 в. был накоплен обширный экспериментальный материал по составу и свойствам алюмосиликатов, однако их строение все еще оставалась загадкой. Решающее влияние на изучение структуры алюмосиликатов оказало открытие в 1912 г. немецкими физиками явления дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и создание на этой основе принципиально нового метода исследования вещества – рентгеноструктурного анализа.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Алюмосиликаты

Алюмосиликаты – кремнекислые соединения, в которых Al занимает такое же положение в кристаллической структуре, как и Si. Типичные примеры комплексных анионов – $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_2\text{O}_6]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$. Частичное замещение в силикатах атомов Si на атомы Al создает вследствие их различных валентностей избыточный отрицательный заряд, компенсируемый внедрением в кристаллическую решетку алюмосиликатов катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} или Ca^{2+} , реже Ba^{2+} и Li^+ .

Алюмосиликаты распространены в природе и составляют до 50% массы земной коры. К ним, в первую очередь, относятся: полевые шпаты, например: ортоклаз $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, альбит $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; глинистые минералы; слюды, например: мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; нефелин $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ и др.

Алюмосиликаты природного происхождения, не содержащие кристаллизационной воды и групп OH, – тугоплавкие, термически стойкие вещества. Все алюмосиликаты не растворимы в воде, разлагаются фтористоводородной кислотой, расплавами щелочей и карбонатов щелочных металлов. Некоторые алюмосиликаты медленно взаимодействуют с CO_2 и водой, подвергаясь в природных условиях выветриванию с образованием кварца и других минералов.

Синтетические алюмосиликаты получают гидротермальным синтезом, нагреванием Al_2O_3 и SiO_2 с оксидами металлов. Природные алюмосиликаты – компоненты шихты в производстве керамики, стекла, цементов и др.; слюды – электро-и теплоизоляционные материалы; нефелин – сырье для получения алюминия. Синтетические алюмосиликаты образуют основную кристаллическую фазу керамических материалов; некоторые из них, например цеолиты – адсорбенты в хроматографии, а также при очистке, осушке и разделении газов,

реагенты при умягчении воды, катализаторы, носители катализаторов и другие [1].

1.2 Представители окрашенных алюмосиликатов

1.2.2 Нефелин

Нефелин – породообразующий минерал в хибинитах, луювритах, какортокитах и других декоративных породах, используемых в качестве поделочного камня. Назван из-за легкой растворимости в кислотах с образованием гелеобразного кремнезема (греч. «нефеле» – облако). Термин «nepheline» ввел французский минералог Р.Ж. Гаюи (ReneJustHaüy), описавший минерал по образцам, найденным близ Неаполя (Италия) в 1801 году [2].

Состав: алюмосиликат натрия и калия $-(\text{Na},\text{K})[\text{AlSiO}_4]$. Характерные примеси: кальций, магний, окись железа, кремнезем, вода. Изоморфен с калиевым алюмосиликатом – кальсилитом ($\text{K}[\text{AlSiO}_4]$). Относится к так называемым фельдшпатоидам – группе породообразующих минералов, близких по составу к полевым шпатам. Обычно образует зернистые агрегаты; изредка встречается в виде короткопризматических или утолщенных таблитчатых кристаллов.

Окраска: белая, желтоватая, серая с зеленоватым или синеватым оттенком, красновато-бурая. Блеск: от стеклянного до жирного. Непрозрачный или просвечивающий в агрегатах; отдельные тонкие кристаллы могут быть почти прозрачны. Хрупкий. Твердость: 5,5...6. Средний удельный вес: 2,6 г/см³. Похож на апатит, скаполит, полевые шпаты.

Полупрозрачный массивный нефелин зеленовато-серого, иногда красноватого цвета, с характерным жирным блеском называют элеолитом (elaeolite), что можно перевести как «жирный камень». Эта разновидность впервые описана немецким химиком М.Г. Клапротом (MartinHeinrichKlaproth) по образцам, найденным на юге Норвегии (Ларвик, фюлькеВестфолл) в 1809 году.

В полупрозрачных кристаллах нефелина иногда наблюдается перламутровое свечение, связанное с интерференцией света (опалесценция). Включения пластинок гематита придают обработанному кабошоном нефелину мерцающий блеск, свойственный авантюрину, а игольчатые вроски эгирина и других минералов вызывают в нем эффект кошачьего глаза.

Нефелин образуется в магматических щелочных горных породах; является порообразующим минералом в нефелиновых сиенитах и связанных с ними пегматитах. Встречается в сланцах и гнейсах. Нередко замещается содалитом, канкринитом, а также минералами из группы цеолитов (анальцит, натролит, томсонит и др.) [3].

Нефелин – промышленно важный минерал. Содержащие его породы могут быть использованы в качестве руды алюминия, а также в производстве цемента. Крупнейшие месторождения нефелина расположены в Хибинском щелочном массиве на Кольском полуострове. Здесь же добывают апатит, титанит, эгирин, полевые шпаты и другие востребованные в промышленности минералы.

Разновидности желтоватого и красного цвета добывают в пегматитах Ильменских и Вишневых гор Южного Урала. Здесь же встречается нефелин с включениями гематита, обладающий эффектом авантюресценции.

В Корее нефелин издавна используется в качестве поделочного камня. В Мьянме добывается богатый хромом зеленый нефелиновый сиенит, внешне похожий на жадеит. Нефелин с оптическими эффектами (авантюресценция, опалесценция, кошачий глаз) обрабатывают кабошоном. Декоративные породы с этим минералом используются для изготовления вставок, шаров и других сувениров. Полупрозрачные кристаллы нефелина очень редко содержат участки, пригодные для огранки. Тем не менее из них иногда получают коллекционные камни в 1...2 карата. Нефелин служит рудой на алюминий; используется как удобрение в сельском хозяйстве, в качестве сырья в стекольно-керамической, абразивной (получение искусственной корунда) и цементной промышленности,

для получения соды и силикагеля (коллоидный кремнезем). Отходы от переработки нефелиновых руд используются для каменного литья[4].

1.2.3 Ультрамарин

Ультрамарин – неорганический пигмент представляет собой синтетический алюмосиликат натрия состава $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2)_x \cdot \text{Na}_2\text{S}_n$, содержащий сульфиды и полисульфиды натрия. Ультрамарин может иметь синий, зеленый фиолетовый и красный цвет. Наибольшее практическое применение находит синий ультрамарин. Для него $m = 2,5 \dots 3,0$, $n = 2 \dots 5$, $x = 2,5 \dots 3,0$ [5].

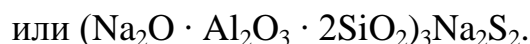
1.3 Состав, свойства и области применения синтетического ультрамарина

Состав натурального ультрамарина из ляпис-лазури может быть изображен формулой $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$.

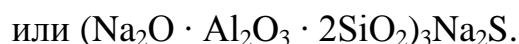
На состав искусственного ультрамарина влияют состав исходной смеси (шихты) и условия ее прокаливания. В зависимости от этих условий может быть получен ряд соединений различного химического состава и цвета, которые можно объединить в одну общую группу ультрамаринов.

Раньше для объяснения непостоянства состава ультрамаринов, получаемых на практике, высказывалось предположение, что они представляют собой смеси нескольких ультрамаринов, являющихся определенными индивидуальными соединениями постоянного химического состава. Такими индивидуальными соединениями считали:

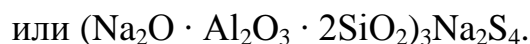
1) Малосернистый и малокремнистый зеленый ультрамарин:



2) Малосернистый и малокремнистый синий ультрамарин:



3) Многосернистый и малокремнистый синий ультрамарин:



4) Многосернистый и многокремнистый синий ультрамарин:



Однако выделить эти индивидуальные соединения из ультрамаринов различного химического состава до сих пор не удалось и само их существование проблематично.

Формулы строения ультрамаринов, предложенные разными исследователями, являются гипотетическими и представляют в настоящее время только исторический интерес. На рисунке 1.1 представлена силикатная часть решетки ультрамарина.

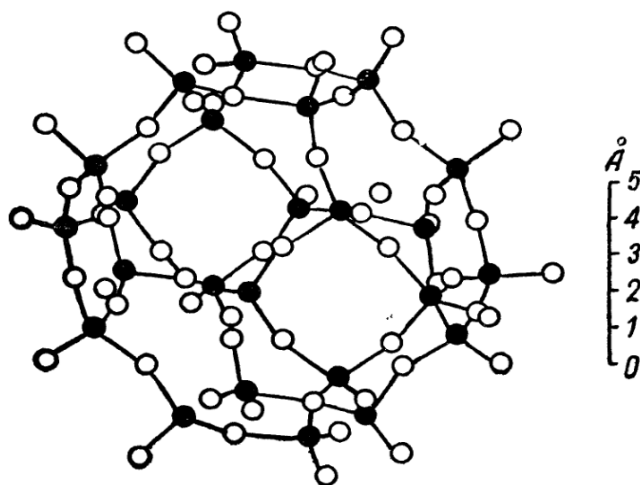


Рисунок 1.1 – Силикатная часть решетки ультрамарина

Рентгенографическое исследование различных ультрамаринов показало, что все они, независимо от цвета и состава, имеют одинаковую кристаллическую решетку, такую же, как натуральный ультрамарин из ляпис-лазури.

Кристаллическая решетка ультрамарина может быть изображена в виде сетки из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , образующей замкнутые внутренние полости, в которых

помещаются ионы натрия и серы. Часть этих ионов закреплена, а часть находится в «блуждающем» состоянии. В этой решетке тетраэдры SiO_4 и AlO_4 могут взаимно заменять друг друга, а число «блуждающих» ионов колеблется в известных пределах; наконец, ионы натрия и серы могут быть замещены полностью или частично ионами других элементов. Такое представление о строении ультрамарина хорошо объясняет ряд свойств указанных соединений.

Для объяснения окраски ультрамаринов было предложено много гипотез. Наиболее распространенной была гипотеза, по которой окраска ультрамаринов обусловлена наличием в них коллоидно-растворенной серы. Высказывалось также предположение, что цвет ультрамаринов зависит от наличия в молекулах определенных групп элементов, например S_2O_3 или Al_2S_2 .

В настоящее время можно считать установленным, что цвет ультрамаринов обусловлен двумя факторами: строением кристаллической решетки и характером связи в ней между натрием и серой. Если извлечь из ультрамарина, обрабатывая его кипящим этиленхлоргидрином, весь натрий, то сера останется незатронутой, но ультрамарин потеряет окраску и перейдет в аморфное вещество. Из этого можно сделать вывод, что окраска ультрамаринов объясняется наличием не одной только серы. Однако характер связи между натрием и серой остается до настоящего времени недостаточно выясненным.

Сера в ультрамарине может быть заменена селеном и теллуром, а натрий – калием, литием, серебром, кальцием и др. Для этой цели ультрамарин нагревают с водными растворами соответствующих солей, сплавляют его с нитратами этих солей и т. д. Продукты, которые могут быть получены из натриево-серных ультрамаринов замещением в них натрия другими металлами – вещества неокрашенные и практического значения не имеют. Ультрамарины, в которых сера замещена селеном или теллуром, также не употребляются.

Независимо от состава, ультрамарины относительно стойки к действию щелочей и чрезвычайно легко разрушаются водными растворами кислот, даже органических. Под понятием «устойчивость ультрамарина» подразумевают его

способность противостоять некоторое время без заметного изменения цвета действию раствора сульфата алюминия.

Влияние кремния и серы, на качество ультрамарина, отчетливо сказывается только при значительном изменении содержания этих компонентов.

Малокремнистый и малосернистый ультрамарин $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ представляет собой светло-синий пигмент с низкой интенсивностью, совершенно неустойчивый к действию раствора сульфата алюминия. Многокремнистый и многосернистый ультрамарин $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$ представляет собой темно-синий пигмент, обладающий высокой интенсивностью и относительно высокой устойчивостью к действию раствора сульфата алюминия.

Качество ультрамарина как пигмента определяется его цветом и интенсивностью, а для производства художественных красок, кроме того, и лессирующей способностью.

Важнейшим свойством ультрамарина является интенсивность, определяющая его экономичность, так как чем интенсивнее ультрамарин, тем меньше его нужно затратить при смешении с белыми веществами. По признаку интенсивности ультрамарин делят на сорта или марки.

Цвет и интенсивность ультрамарина зависят от двух факторов – от качества исходного полуфабриката и степени измельчения готового продукта. Интенсивность ультрамарина и его лессирующая способность растут с повышением степени дисперсности. Плотность ультрамарина 2200...2700 кг/м³; насыпная плотность 300...400 кг/м³ в свободном состоянии и 550...800 кг/м³ в утрамбованном; маслосъемность 35...45; укрывистость средняя или низкая; светостойкость наивысшая (8 баллов), антикоррозионными свойствами ультрамарин не обладает. К действию воды ультрамарин стоек, но при кипячении проявляет склонность к частичному, очень медленному разложению; при нагревании его водной взвеси под давлением он полностью разлагается с выделением H_2S . К действию щелочей ультрамарин стоек, но концентрированные растворы, например 20%-ный раствор NaOH , при кипячении его разрушают.

Ультрамарин также стоек к действию безводных кислот, водные же кислоты, даже разбавленные, его разлагают, однако многокремнистые сорта стойки к действию растворов солей, имеющих кислую реакцию, в частности раствора сульфата алюминия (он служит коагулянтом в производстве бумаги) [6].

Ультрамарин стоек к нагреванию до 300°C , при более высоких температурах он несколько темнеет, иногда принимает зеленоватый оттенок. Вообще же ультрамарин весьма стоек к различным воздействиям, в том числе и термическим. Он не разрушается в окислительной среде при $500\text{...}600^{\circ}\text{C}$, при этом лишь происходит отщепление следов серы, заметное снижение моносulfидной серы и присоединение к сере некоторого количества кислорода. Ультрамарин при этом остается синим, но приобретает темный оттенок. В среде CO_2 ультрамарин устойчив даже при $700\text{...}800^{\circ}\text{C}$. При нагревании в восстановительной среде (в расплаве формиата натрия или в среде водорода при 400°C) ультрамарин обесцвечивается образуя так называемый «белый ультрамарин», или становится очень слабо окрашенным, но легко окисляется обратно в синий; состав его при этом остается неизменным.

Ультрамарин, подобно цеолитам, обладает ионообменными свойствами. Натрий в ультрамарине может быть замещен калием, литием, серебром, кадмием и другими. Цвет продуктов замещения калием – синий, литием – голубой насыщенный, серебром, свинцом, кадмием – желтый. Сера в ультрамарине также может быть замещена селеном и теллуром. Получаемые при этом соединения красно-коричневого и серо-зеленого цвета. Практического значения ультрамарин, в котором замещены натрий и сера, не имеет.

Все сорта синего ультрамарина мало укрывисты, стойки к действию света и не обладают антикоррозионными свойствами.

Поскольку многосернистый ультрамарин обладает значительно большей интенсивностью, чем малосернистый, последний в настоящее время не производят.

Синий ультрамарин употребляют для устранения в белых пигментах, например в извести, меле, цинковых белилах, литопоне и др., желтого оттенка; с той же целью его применяют в производстве бумаги и сахара, а также для подсинивания белых тканей. В масле ультрамарин лессирует, поэтому в чистом виде его применяют преимущественно для производства художественных красок.[7]

1.3.1 Химические основы процесса получения ультрамарина

Ультрамарин представляет собой алюмосиликат, содержащий натрий и серу и обладающий специфической кристаллической решеткой.

В качестве исходного алюмосиликата для получения ультрамарина применяют каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При прокаливании в присутствии сульфидов натрия, которые образуются в ультрамариновой шихте, каолиновая кристаллическая решетка перестраивается в ультрамариновую.

Состав ультрамарина может колебаться в широких пределах в зависимости от состава исходной шихты.

Введением кремнекислоты можно менять в шихте, а следовательно и в готовом ультрамарине, молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 2 до 3. В чистом каолине это отношение равно 2. При $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3$ шихта при прокаливании шлакуется.

Количество серы в ультрамарине также зависит от соотношения количеств натрия и серы в исходной шихте. При молекулярном отношении в шихте $\text{Na} : \text{S} = 2$ получают ультрамарины, содержащие в молекуле 2 атома серы; при увеличении в шихте относительного содержания серы ее содержание в ультрамарине возрастает и может повыситься до 4 атомов в молекуле.

Ультрамарины различают, кроме того, по содержанию в них натрия.

Малосернистые и малокремнистые ультрамарины, получаемые из шихты, в которой молекулярное отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$, можно расположить по примерному содержанию в них натрия в следующий ряд:



белого цвета

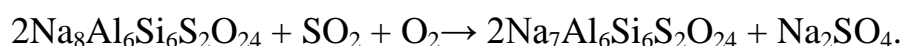


зеленого цвета



синего цвета

При обжиге такой шихты сначала образуется неустойчивый белый ультрамарин, выделить который в чистом виде не удастся. Затем белый ультрамарин переходит в зеленый. Для получения синего ультрамарина зеленый ультрамарин смешивают с некоторым количеством серы и подвергают смесь вторичному обжигу в окислительной среде. При вторичном обжиге часть натрия, входящего в состав ультрамариновой частицы, вследствие воздействия на нее кислорода и SO_2 , образующейся в результате горения серы, превращается в сульфат натрия:



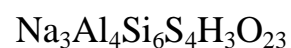
Многосернистые и многокремнистые ультрамарины, получаемые из шихты с отношением Na: S, и отношением $\text{SiO}_2: \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5 \dots 3,0$, по содержанию в них натрия можно расположить в ряд:



синего цвета



фиолетового цвета



красного цвета

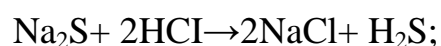
В этом ряду отщепление натрия достигается обработкой ультрамарина смесью хлора и хлористого водорода. Для перевода синего ультрамарина в фиолетовый такую обработку производят при 260°C , для перевода фиолетового ультрамарина в красный – при $130 \dots 135^\circ\text{C}$. Вместо смеси хлора и хлористого водорода можно применять пары азотной кислоты.

Возможен и обратный перевод ультрамаринов из одного вида в другой путем восстановительного процесса. В случае обработки синего ультрамарина

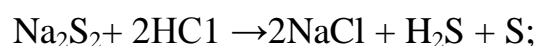
водородом при 400°C получается весьма слабо окрашенный продукт, причем содержание натрия в нем остается таким же, каким оно было в исходном синем ультрамарине. Обесцвеченные продукты сохраняют характерную для ультрамаринов кристаллическую решетку и легко окисляются обратно в синий ультрамарин.

Таким образом, при переводе одного вида ультрамарина в другой окислением происходит последовательное отщепление натрия; при обратном восстановлении содержание натрия в продуктах остается неизменным. Но в обоих случаях происходит изменение характера связи между натрием и серой. При разложении кислотой белого ультрамарина вся содержащаяся в нем сера выделяется в виде сероводорода; из зеленого ультрамарина при разрушении его кислотой половина серы выделяется в виде сероводорода и половина – в виде элементарной серы; из синего ультрамарина только четвертая часть серы выделяется в виде сероводорода и три четверти – в виде элементарной серы. При разложении кислотой фиолетового и красного ультрамаринов вся сера выделяется в виде элементарной.

Из всего этого можно сделать вывод, что сера связана с натрием в белом ультрамарине в виде моносulfида:



в зеленом – в виде дисulfида:



в синем – в виде тетрасulfида:



В фиолетовом и красном ультрамаринах прямой связи между натрием и серой нет.

Таким образом, причина изменения цвета ультрамарина заключается в изменении характера связи между натрием и серой.

Схему процессов, происходящих при обжиге шихты, можно представить следующим образом:

образование в результате реакции соды с серой полисульфидов;

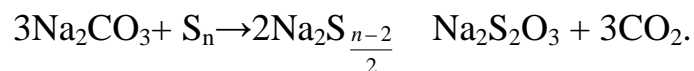
образование в результате реакции полисульфидов с алюмосиликатами зелено-синего ультрамарина;

окисление зелено-синего ультрамарина в синий при охлаждении печи;

окисление происходит в результате воздействия сернистого газа и кислорода на зелено-синий ультрамарин.

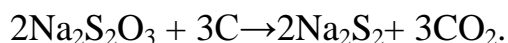
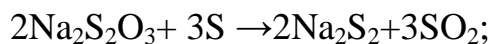
Эта схема несколько упрощена. В действительности при обжиге шихты протекают более сложные процессы.

При 150...200°C начинается реакция между содой и серой, при которой наряду с сульфидами образуется гипосульфит:

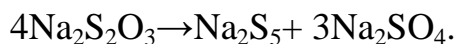


Эта реакция протекает, в основном, при 200...400°C и полностью заканчивается при 500°C.

Образовавшийся гипосульфит восстанавливается в сульфид сначала серой, а при 400...500°C также и углеродом:



Кроме того, при высокой температуре гипосульфит может разлагаться:



Если в печи имеется свободный кислород, то, проникая через поры внутрь тиглей, он окисляет серу в сернистый газ, а полисульфиды и гипосульфит – в сульфат натрия.

Восстановитель до температуры 400°C в реакции не участвует. Главная его масса окисляется в двуокись углерода в интервале температур 400...550°C за счет восстановления кислородных соединений серы.

Наряду с окислением серы в сернистый газ идет ее испарение из тиглей. Динамика угара серы характеризуется кривой, приведенной на рисунке 1.2.

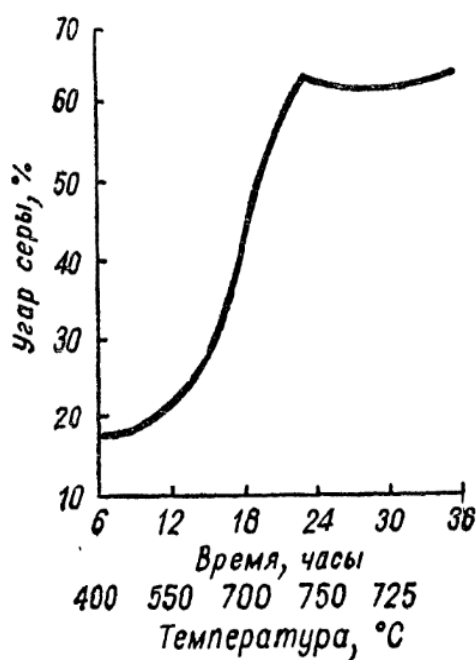


Рисунок 1.2 – Угар серы во время обжига ультрамариновой шихты

Образовавшиеся сульфиды натрия вступают в реакцию с алюмосиликатами уже при температуре порядка 400°C, но до 700°C эта реакция протекает очень медленно. На рисунке 1.3 приведены кривые, показывающие содержание натрия и серы в алюмосиликатной части промежуточных продуктов обжига, отобранных при разных температурах.

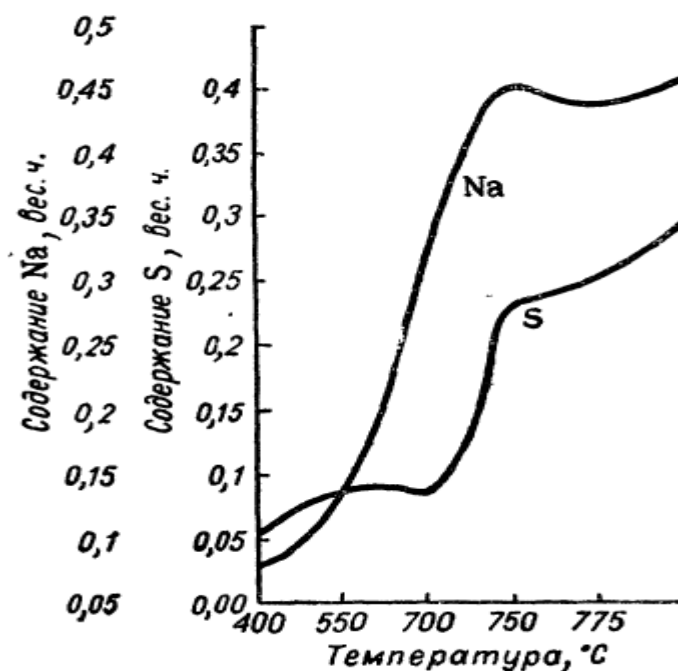


Рисунок 1.3 – Содержание натрия и серы в алюмосиликатной части промежуточных продуктов обжига ультрамариновой шихты

Из кривых видно, что образование алюмосиликатов, содержащих серу и натрий, начинается уже примерно с 400°C. Продукты, получаемые при 400°C, однако, не окрашены и, вероятно, не обладают кристаллической решеткой ультрамарина. Лишь при температуре порядка 700°C реакция соединения сульфидов с алюмосиликатами резко ускоряется, причем образуется продукт, окрашенный в зелено-синий цвет.

Переход зелено-синего ультрамарина в синий не сопровождается заметным изменением его химического состава. Протекающие при этом процессы, по-видимому, сводятся к изменению характера связи между серой и натрием в

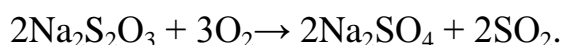
ультрамариновой решетке. Тем не менее, этот переход может происходить только в окислительной среде при наличии в атмосфере печи свободного кислорода и сернистого газа.

Аналогичный процесс перехода малосернистого зеленого ультрамарина в синий является процессом окисления и сопровождается отщеплением натрия под действием сернистого газа и кислорода.

При температурах выше 500°C зелено-синий ультрамарин весьма устойчив к действию кислорода и сернистого газа: он не окисляется в синий и не разрушается. При температурах ниже 500°C зелено-синий ультрамарин неустойчив: при наличии в газовой среде сернистого газа и кислорода он переходит в синий ультрамарин. Для превращения зелено-синего ультрамарина в синий требуется невысокая концентрация кислорода; при повышении содержания кислорода в газовой среде зелено-синий ультрамарин разрушается, давая белый продукт.

Если зелено-синий полуфабрикат подвергнуть при температуре ниже 500°C непосредственному кратковременному воздействию воздуха при перемешивании, то он быстро переходит в синий ультрамарин, но при этом получается пигмент низкого качества; после размола он имеет зеленоватый оттенок и низкую интенсивность.

Во время охлаждения печи параллельно с процессом превращения зелено-синего ультрамарина в синий протекает реакция окисления полисульфидов и гипосульфита, остающихся в большом избытке после образования зелено-синего ультрамарина. Пробы, отбираемые во время охлаждения печи до 450°C, не содержат сульфата натрия. В температурном интервале 750...450°C действие кислорода сводится к окислению серы полисульфидов в сернистый газ и образованию гипосульфита. Ниже 450°C гипосульфит окисляется в сульфат по реакции:



Одним из важнейших моментов в технологии производства ультрамарина является степень спекания полуфабриката в процессе обжига, которая зависит от ряда условий: от температуры и длительности ее воздействия, состава шихты и содержания примесей в отдельных компонентах. Спекание усиливается при повышении температуры и длительности ее воздействия, при повышенном содержании кремнистой добавки в шихте, а также при наличии в сырье окислов железа.

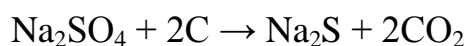
Если промежуточный зелено-синий ультрамарин спекается слишком сильно, то его окисление в синий происходит только по поверхности агрегатов, так как кислород и сернистый газ плохо проникают во внутренние зоны и агрегаты остаются внутри зелено-синими. При размоле такой продукт приобретает некрасивый зеленоватый оттенок, так как вместе с синими поверхностными слоями агрегатов размалываются и зелено-синие ядра. Кроме того, слишком сильно спекшийся продукт при размоле плохо диспергируется и поэтому имеет низкую интенсивность.

Слишком слабое спекание полуфабриката также приводит к понижению его качества. В рыхлую массу недостаточно спекшегося промежуточного зелено-синего продукта проникает избыток кислорода, который при 500...1000°C разрушает полуфабрикат, в результате чего образуется брак [8].

1.3.2 Технологический процесс получения синтетического ультрамарина

По характеру применяемого сырья различают два способа производства ультрамарина: сульфатный и содово-серный.

Сульфатный способ заключается в обжиге шихты, состоящей из каолина, сульфата натрия и угля или другого восстановителя. Сущность этого процесса сводится к двум реакциям: восстановлению сульфата натрия углем при 900°C в моносульфид



и последующему взаимодействию между моносulfидом натрия и каолином, в результате которого образуется зеленый ультрамарин.

Для получения синего ультрамарина зеленый ультрамарин смешивают с небольшим количеством серы и подвергают вторичному обжигу в окислительной среде.

По сульфатному способу синий ультрамарин в настоящее время не производят, так как при этом приходится применять двухкратный обжиг, а получаемый малосернистый ультрамарин обладает относительно низкой интенсивностью.

Содово-серный способ заключается в обжиге шихты, состоящей из каолина, соды, серы и угля или другого восстановителя (каменноугольного пека, канифоли и т. п.). К каолину часто добавляют кремнекислоту в виде молотого кварца или инфузорной земли. По этому способу можно получать ультрамарины различной степени кремнистости и сернистости.

По типу печей, применяемых для обжига ультрамарина, различают тигельный и муфельный способы производства. По первому способу шихту обжигают в шамотных тиглях вместимостью 3...7 кг. Тигли для обжига устанавливают рядами в пламенную печь. При муфельном способе шихту загружают в муфели емкостью примерно 1 т.

На практике применяют оба способа. Каждый из них имеет свои преимущества и недостатки. Большее распространение имеет тигельный способ, так как при одинаковом объеме печи в тигельную печь вмещается значительно большее количество шихты, чем в муфельную. Кроме того, производительность тигельных печей значительно больше муфельных еще и потому, что процесс обжига шихты в тигельной печи протекает гораздо быстрее. Так, например, подъем температуры в тигельной печи среднего размера (1500...1800 тиглей) продолжается 30...35 час., а медленное ее охлаждение в закрытом состоянии – так

называемый процесс томления, во время которого происходит окисление зелено-синего промежуточного продукта в синий ультрамарин, – 6...12 дней. Обжиг же в муфельной печи продолжается 50...60 час., а томление – до 20 дней и больше.

Принципиальной разницы между тигельным и муфельным способами производства ультрамарина нет, но в технических деталях он и различны. В частности, различны условия загрузки и выгрузки печей, продолжительность отдельных стадий обжига шихты и температурный режим.

При обжиге шихты в муфелях температуру в печи поднимают примерно до 800°C, тогда как в тигельных печах температура во время обжига не превышает 750...770°C. Объясняется это тем, что в муфельную печь загружают большее количество шихты и для нагревания ее до температуры реакции приходится поддерживать более высокую температуру в течение более продолжительного времени. Вследствие же высокой температуры в печи количество добавляемой окиси кремния следует ограничивать отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$, так как при большем содержании кремнекислоты шихта, прилегающая к стенкам муфеля, шлакуется. При тигельном способе производства отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в шихте обычно доводят до 2,7 – 2,8, а в некоторых случаях даже до 3 – 3,1. Обжигать шихту с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 – 3,1$ нужно с особой осторожностью, так как при этом она легко спекается и шлакуется.

Процесс производства ультрамарина из содово-серной шихты тигельным способом может быть разделен на две основные стадии: производство ультрамарина-полуфабриката и переработка полуфабриката в пигмент [9].

1.3.3 Производство ультрамарина-полуфабриката

Составление и размол шихты. В качестве алюмосиликата применяют каолин или глину. По химическому составу они представляют собой силикаты $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Каолин не должен содержать заметных количеств посторонних примесей. Наиболее вредной примесью являются окислы железа, вызывающие образование

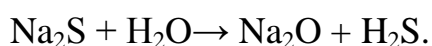
трудноизмельчаемых шлаковых частиц, которые придают пигменту темный оттенок.

В качестве кремнистой добавки в шихту вводят инфузорные земли, кварцевый песок или другие материалы, богатые кремнекислотой. Вредной примесью для кремнистых добавок, так же как и для каолина, являются окислы железа. Несмотря на присутствие большого количества примесей, инфузорная земля имеет перед кварцевым песком то преимущество, что она значительно легче измельчается. Кроме того, реакция ультрамаринообразования протекает в шихте, составленной с инфузорной землей, быстрее, чем в шихте с добавкой кварцевого песка.

Кальцинированная сода, применяемая для производства ультрамарина, не должна содержать бикарбоната натрия, так как последний при нагревании выделяет воду:



а пары воды частично разрушают образовавшиеся сернистые соединения:



Сера должна иметь небольшую зольность, особенно если в состав золы входят окислы железа.

Кроме этих видов сырья в состав шихты вводят еще восстановитель – каменноугольный пек, древесный уголь или канифоль. Роль этих веществ заключается в восстановлении кислородных соединений серы, образующихся при реакции соды с серой.

Каменноугольный пек должен иметь относительно высокую температуру размягчения, так как при размоле в шаровых мельницах шихта разогревается. Обычно употребляют пек, имеющий точку плавления около 70°C.

Все материалы для составления шихты должны быть сухими, так как во влажном состоянии они плохо измельчаются и смешиваются; кроме того, влага разлагает образующиеся при обжиге сульфиды с образованием газообразного сероводорода.

До составления шихты каолин и кремнистая добавка подвергаются предварительной сушке, которая производится в трубчатых вращающихся печах, работающих по принципу противотока. В зависимости от производственных условий в процессе сушки каолина удаляется либо только свободная (не связанная химически) влага, либо, кроме того, часть кристаллизационной воды. Полное обезвоживание каолина нецелесообразно, так как это приводит к снижению реакционной способности шихты. При сохранении всей кристаллизационной воды предварительного измельчения каолина не производят. При удалении же примерно половины кристаллизационной воды необходимо измельчить каолин до введения его в шихту.

Инфузорную землю или кварцевый песок сушат до удаления свободной влаги, а затем тщательно измельчают в шаровых мельницах.

Рецептуры ультрамариновой шихты вырабатываются практикой и изменяются в зависимости от условий производства, качества сырья и требований, предъявляемых к готовой продукции. Примерный состав шихты выражается следующими величинами при 100% содержании полезного вещества в компонентах[10]. Содержание компонентов в шихте представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав ультрамариновой шихты

Наименование компонента шихты	Количество массовых процентов
Каолин	28%
Сера	32%
Кальцинированная сода	31%
Кремнистая добавка	5,5%
Восстановитель	3,5%

Смешение и размол шихты производят обычно в шаровых мельницах периодического действия.

1.3.4 Обжиг шихты

Шихту, полученную смешением всех компонентов, помещают для обжига в шамотные тигли, которые делают пористыми для выхода газов, образующихся в результате реакции. Кроме того, через поры в тигли проникают газы, действие которых, в первую очередь кислорода, на шихту вызывает образование синего ультрамарина. Тигли обычно, вмещают 3...7 кг шихты. Печь среднего размера вмещает около 1500 тиглей, а большая печь – до 2000...3000 тиглей.

Шихту при набивке в тигли утрамбовывают, чтобы создать тесное соприкосновение частиц, а следовательно более благоприятные условия для реакции между составными частями шихты и менее благоприятные – для испарения ее и окисления.

Набитый тигель закрывают либо крышкой, либо другим набитым тиглем, соединяя их открытые части. Место соединения крышки с тиглем или соединения двух тиглей обмазывают смесью глины с песком. Тигли устанавливают в печь рядами, один на другой. В зависимости от размеров печи в высоту ставят от 4 до 7 тиглей.

Для обжига шихты в тиглях большей частью применяют печи с обращенным пламенем, т. е. с отводом дымовых газов в нижней части печи. В таких печах пламя с колосниковых решеток поднимается к своду, затем направляется вниз и, омывая тигли, уходит в дымоходы, расположенные под подом.

Наилучшая печь для обжига ультрамарина системы Грум-Гржимайло изображена на рисунке 1.4. В качестве топлива для печи употребляют каменный уголь, нефть, генераторный и природный газы [11].

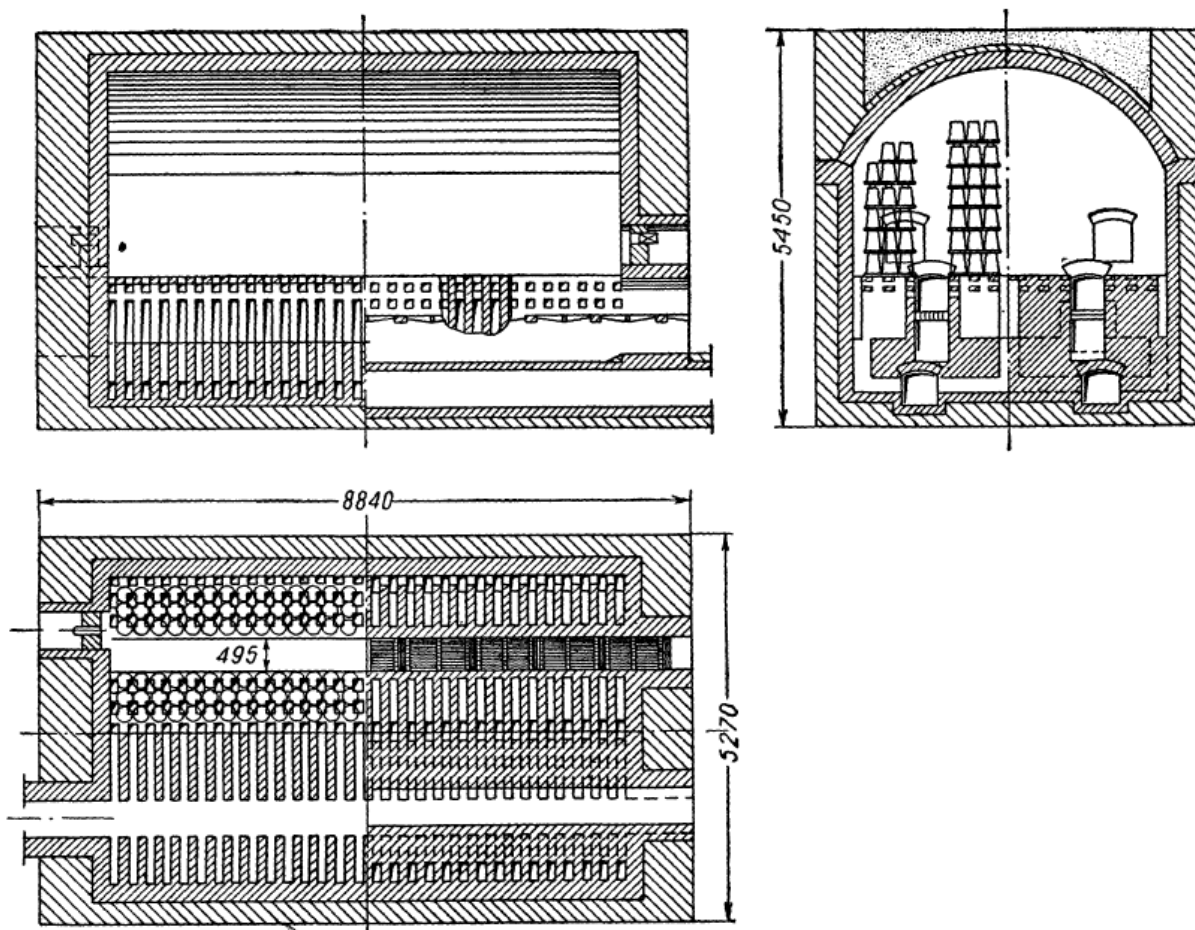


Рисунок 1.4 – Печь системы Грум-Гржимайло для обжига ультрамарина

Процесс обжига делится на три периода. Первый период характеризуется образованием сернистых соединений натрия и повышением температуры в печи до необходимой для реакции образования ультрамарина. Длительность этого периода, а также конечная температура зависят от конструкции печи, ее размеров, размеров тиглей, а также от состава обжигаемой шихты. При обжиге многосернистой и многокремнистой шихты температуру в печи доводят в первый период примерно до 750°C . Длительность этого периода составляет около 2 суток.

Обязательными условиями, определяющими правильность обжига в первом периоде, являются: равномерное нагревание всех участков печи и отсутствие значительных количеств свободного кислорода.

В печах конструкции Грум-Гржимайло равномерное нагревание всех участков обеспечивается наличием решетчатого пода, представляющего собой

целую систему газоходов, предупреждающих застой в печи холодных газов. Регулирование подачи воздуха производится открытием дверей поддувал и шиберов, соединяющего печь с дымовой трубой.

Второй период обжига характеризуется реакцией между сернистыми соединениями, образовавшимися в первом периоде, и алюмосиликатом. В результате этой реакции образуется зелено-синий ультрамарин.

Если обжигается шихта, имеющая высокую реакционную способность, то после поднятия в печи температуры до $725...750^{\circ}\text{C}$ достаточно 2...3 часа, чтобы реакция образования ультрамарина завершилась во всех тиглях и во всей массе каждого тигля. При этом в печи целесообразно поддерживать слабоокислительную атмосферу, которая ускоряет реакцию образования ультрамарина. После получения зелено-синей пробы можно прекратить подачу топлива в печь и закончить второй период обжига.

Пробы для определения конца реакции берут периодически при помощи железного щупа на длинной ручке, вставляя его в печь через специальные глазки и пробивая им стенку тигля.

Если обжигается шихта со слабой реакционной способностью, то температуру в печи приходится поднимать до $770...780^{\circ}\text{C}$ и поддерживать ее до получения зелено-синей пробы в течение 6...9 часов, а иногда и дольше. При такой шихте процесс образования ультрамарина целесообразно проводить в восстановительной среде, так как при длительном воздействии кислород, находящийся в печи, может окислить значительную часть сульфидов.

Главная трудность проведения второго периода обжига заключается в определении его длительности и конца.

Третий период обжига состоит в окислении зелено-синего ультрамарина в синий и избыточных полисульфидов и гипосульфита – в сульфат натрия. Этот период протекает во время охлаждения печи, которое на производстве называют томлением.

Для создания слабого газообмена печь отделяют от дымовой трубы шибером, закрывают дверцы печи, поддувало, глазки и обмазывают все щели глиной. Газообмен между печью и атмосферой в таких условиях происходит только через поры кирпичной кладки. В этот период концентрация кислорода в печи должна находиться в пределах 2...3%.

На процесс окисления зелено-синего ультрамарина влияет, кроме концентрации кислорода в печи и степени спекания ультрамарина, газопроницаемость (пористость) тиглей.

Скорость окислительных процессов в период томления зависит также от скорости остывания печи, т. е. от ее объема и толщины кладки. Чем быстрее остывает печь, тем быстрее, при прочих равных условиях, завершается переход зелено-синего ультрамарина в синий и окисление полисульфидов и гипосульфита в сульфат натрия.

Таким образом, режим обжига должен быть установлен в зависимости от реакционной способности шихты, газопроницаемости тиглей и кладки и скорости остывания печи. Вследствие этого правильное проведение обжига представляет значительные трудности и требует большого опыта.

Получаемый в результате обжига шихты полуфабрикат представляет собой смесь нерастворимого в воде ультрамарина с водорастворимыми солями, количество которых составляет 20...30% от веса полуфабриката. В хорошо окисленном продукте растворимые соли состоят, в основном, из сульфатанатрия с небольшой примесью гипосульфита. В недостаточно окисленном продукте содержится некоторое количество полисульфидов.

1.3.5 Переработка полуфабриката в пигмент

Полуфабрикат, выгружаемый из печей, еще до направления его на переработку подвергается сортировке по визуальному определению цвета. Хорошо окрашенная синяя часть продукта идет на производство высших сортов ультрамарина. Синий продукт с зеленым оттенком направляется на производство

низших сортов ультрамарина и синьки. Бледно-голубой и серо-белый продукты подвергаются обжигу с добавкой серы и восстановителя. Спекшаяся остеклившаяся шихта в переработку не идет.

Переработка полуфабриката для малярных целей заключается в процессах промывки, сушки и размола. Для получения высококачественных ультрамаринов, идущих на производство художественных красок или для подсинивания сахара, дополнительно проводится мокрая классификация материала с целью выделения из него наиболее дисперсных и чистых фракций [12].

1.3.4 Промывка

Ультрамариновый полуфабрикат обладает пористой структурой и хорошо фильтруется, в связи с чем его можно фильтровать и промывать, как на корзинчатых центрифугах, так и методом репульпации с фильтрацией на барабанных вакуум-фильтрах. Соли, имеющиеся в полуфабрикате, очень легко и быстро переходят в раствор при 20...30°C.

При использовании для промывки полуфабриката корзинчатой центрифуги с верхней выгрузкой и диаметром корзины 1300мм производительность составляет около 250 кг за 1 час.

Количество солей, остающихся в полуфабрикате после промывки, не должно превышать 0,5...1,0%, влажность материала – 20...25% [13].

1.3.6 Сушка

Сушку ультрамарина проводят в барабанных сушилках с прямым обогревом топочными газами. Во избежание разрушения ультрамарина горячими топочными газами процесс сушки ведут, в зависимости от скорости Прохождения материала, при температуре 150...200°C на выходе из сушилки.

Применяют также камерные сушилки, обогреваемые паром.

Конечная влажность просушенного материала не должна превышать 0,5 % [14].

1.3.7 Размол

Основное свойство, определяющее качество ультрамарина, – его интенсивность, находится в прямой зависимости от степени дисперсности; поэтому размол ультрамарина является важнейшей операцией процесса обработки полуфабриката. Малярный ультрамарин с интенсивностью 1,4...1,5 получают путем сухого размола промытого полуфабриката в шаровых мельницах периодического действия. Простейший аппарат для измельчения дробленых твердых материалов – шаровая вращающаяся мельница, которая представляет собой металлический цилиндрический барабан. Внутри барабана находятся размольные тела полиэдрической или округлой формы (чаще всего стальные или твердосплавные шары). Применение при размолу тел цилиндрической формы предпочтительно в связи с большей площадью контактной поверхности. При вращении мельницы размольные тела (под действием сил трения о стенки барабана мельницы) поднимаются на определенную высоту в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса, после чего они скатываются или падают вниз, измельчая материал, находящийся в пустотах между ними. В качестве мелющих тел используется морская галька. Длительность размола в мельницах емкостью $\sim 6,0 \text{ м}^3$, вмещающих около 2 т ультрамарина, составляет 10...12 час.

Получить непосредственно путем размола ультрамарин высших сортов с интенсивностью около 2 невозможно. Эти продукты готовятся из ультрамарина с интенсивностью 1,4...1,5 путем выделения из него мокрым способом мелких фракций [15].

1.4 Сравнение отечественных и передовых зарубежных технологий и решений производства ультрамарина

1.4.1 Отечественные технологии и решения

В патенте [16] описано получение синтетического ультрамарина. Изобретение относится к технологии неорганических пигментов, в частности к способу получения ультрамарина, который имеет широкое применение в лакокрасочной промышленности в производстве строительных материалов. Сущность изобретения заключается в смешении компонентов шихты, массовые части: белая глина 10; карбонат натрия 6,5...7,6; сера 2,0...2,4, при этом используют восстановитель, который располагают над шихтой, а также в термообработке: шихту нагревают сначала до 200°C, затем поднимают в течение 1,5...2,0 ч температуру до 300°C с последующим нагревом до 680...720°C и выдержкой в течение 2,0...3,5 ч, охлаждением в печи до комнатной температуры и последующим отжигом при 580...620°C не менее 3 ч на воздухе. При этом глина имеет состав, массовых %: оксид алюминия 28...29, оксид кремния 58...59, остальное – примеси.

Количественный состав шихты является оптимальным и определен экспериментально. Использование белой глины позволяет улучшить спектральные характеристики пигмента. Содержание глины в шихте зависит от ее состава и определено экспериментально. Состав используемой глины также определен экспериментально. В заявленном способе восстановитель не вводят в шихту, а располагают над шихтой, что позволяет уменьшить содержание серы в шихте в 4-5 раз по сравнению с прототипом. Исключение восстановителя из состава шихты позволяет улучшить качество пигмента (его спектральные характеристики), а его расположение над шихтой служит защитой продукта от окислительной атмосферы. В качестве восстановителя можно взять любой известный восстановитель, наиболее предпочтителен - кокс, уголь как наиболее распространенные.

Таким образом заявленный способ позволяет удешевить процесс получения ультрамарина за счет снижения содержания серы в 4-5 раз по сравнению с прототипом, уменьшения количества компонентов в шихте за счет того, что соотношение компонентов в глине позволяет исключить добавку кремнезема, снизить затраты за счет снижения температур и позволяет получить ультрамарин высокого качества по спектральным характеристикам за счет оптимального состава, режимов и расположения восстановителя [16].

2) В патенте [17] описано получение синтетического ультрамарина. Сущность изобретения: смесь каолина, 41...47% перлита от общего его количества в шихте и водного раствора гидроксида натрия с концентрацией 200...400 г/л, термообработывают при 450...550°C, 1...1,5 ч, затем перемешивают смесь с остальным количеством перлита и компонентами шихты: серой, содой, восстановителем- каменноугольным пеком и формиатом натрия и подвергают шихту обжигу в две стадии при 600...650°C и 250...600°C, соответственно. Выход пигмента 73...74%, красящая способность - 235...245%, сокращение потерь серы 3...4%, снижение энергетических затрат 6...10%.

Изобретение относится к технологии получения ультрамарина, применяемого в качестве пигмента в лакокрасочной, текстильной и пищевой промышленности при производстве пластмасс, синтетических волокон, резиновых изделий и других материалов.

Согласно этому способу компоненты шихтовой смеси берут в следующих, весовых частях:

- Каолин: 30...50;
- Перлитовая порода: 90...110;
- Сера 120...128;
- Сода 95... 100;
- Восстановитель (канифоль, уголь) 20...200;
- Сульфат натрия 12...15.

Способ осуществляют обжигом шихты в три стадии: на первой стадии поддерживают температуру 700°C; на второй стадии 730°C; на третьей стадии 500°C.

Способ имеет следующие недостатки:

- низкая красящая способность пигмента;
- высокие энергетические затраты;
- сложность обжига шихты в три стадии;
- высокий расход серы;
- низкий выход целевого продукта.

Цель изобретения повышение выхода целевого продукта, красящей способности его, сокращение потерь серы и упрощение процесса.

Сущность получения ультрамарина по предложенному способу заключается в следующем:

Первая смесь: предварительно готовят реакционноспособную массу из смеси перлита, каолина и водного раствора гидрата оксида натрия концентрацией 200...400 г/л.

Полученную смесь I после полной гомогенизации подают на обжиг во вращающуюся сушильную печь при температуре 450...550°C в течение 1,0...1,5 ч. Из печи полученную массу переносят на реакторно-смесительную установку.

В реакторно-смесительную установку одновременно из аппарата подают смесь II из перлита и пека, а также смесь III из соды и формиат натрия.

Получается смесь состава, мас.:

I смесь (перлит + каолин + гидроксид натрия + вода) 30...35;

II смесь (перлит + пек) 26...30;

III смесь (сода + сера) 36...38;

IV формиат натрия 2...3.

В качестве перлитовой породы используют вулканическое стекло арагацкого месторождения.

Каолин берут обогащенный ГОСТ 20080-74, в котором массовая доля влаги не должна превышать 20% .

Сера техническая ГОСТ 127-76 с массовой долей серы 99% и влаги 0,5%.

Пек каменноугольный ГОСТ 1038-75.

Сода кальцинированная ГОСТ 5100-73.

Сода каустическая ГОСТ 4326-66.

Шихту ультрамарина после пластификации подают в печь, где ведут обжиг при 600...650°C, затем в другую печь для восстановительно-окислительной обработки при температуре 600...250°C в течение 6...10 ч. Полученный полуфабрикат синего ультрамарина подвергают измельчению в шаровых мельницах мокрого помола, фракционируют, сушат и расфасовывают, как готовый продукт, идущий на использование по отдельным маркам УХК, УС и УЛ, соответствующие ГОСТу 6-10-404-77 [17].

3) В патенте [18] описано получение синтетического ультрамарина. Изобретение относится к технологии получения ультрамарина, применяемого в качестве пигмента преимущественно в лакокрасочной, текстильной и пищевой промышленности.

Цель изобретения - повышение красящей способности синего ультрамарина

Поставленная цель достигается способом получения синего ультрамарина из шихты, включающей алюминий, кремний, натрий и серосодержащие соединения и восстановитель, путем ее нагревания до 430...450°C, термообработки при этой температуре в течение 30...45 мин, последующего нагревания и обжига при 780...820°C в течение 30...45 мин, снижения температуры шихты до 480...500 °C, окисления при этой температуре в течение 120...180 мин, вновь охлаждения до 200...250°C и выдержки при этой температуре в течение 180...300 мин, а затем охлаждения до полного остывания [18].

1.4.2 Зарубежные технологии и решения

1) В патенте [19] описано получение синтетического ультрамарина. Шихту, состоящую из алюмосиликата натрия, формиата натрия, серы и каменноугольного пека, помещают в тиглях в электропечь при 440°C и при этой температуре выдерживают 40 мин, затем температуру печи поднимают до 800°C в течение 90 мин и выдерживают тигли с полученным продуктом при этой температуре еще 40 мин. Затем печь с тиглями охлаждают до 490°C и полученный зеленый полупродукт окисляют в среде SO₂ в течение 150 мин, после чего температуру в печи снижают до 220 °C и полученный полуфабрикат выдерживают при этой температуре в течение 240 мин. Полученный пигмент полуфабрикат проливают и размалывают [19].

2) В патенте [20] описано получение синтетического ультрамарина. Приготавливают шихту, содержащую 960 г прокаленного белого шлама, 230 г воды, 740 г серы и 70 г пека. Вначале поднимают температуру печи в течение 26 час до 800°C, выдерживают при данной температуре 8 час, охлаждают и подвергают затем шихту окислению при температуре не выше 720 °C в течение 5...10 час и постепенно охлаждают до 360 °C в течение 6 суток. Полученный полуфабрикат отмывают от водорастворимых солей и подвергают- мокрому помолу, сушке и просеву.

Предложенная шихта позволит получить ультрамарин с повышенной красящей способностью, существенно расширяет возможности применения данного пигмента в различных областях промышленности.

Вывод по разделу один

Представлены и описаны два представителя окрашенных алюмосиликатов, описаны свойства ультрамарина, методы производства ультрамарина, особенности обжига ультрамариновой шихты. Изучены два способа получения ультрамарина. Представлены сравнения отечественных и зарубежных технологий производства синтетического ультрамарина.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объектом исследования является – пигмент ультрамарина, полученный на основе взаимодействия каолина, кальцинированной соды, кервуда, различного рода углеродсодержащими восстановителями: бурый уголь, каменный уголь, антрацит, графит, пек нефтяной, сланцевый, каменноугольный, Пермский и Херсонский кокс, канифоль, а также с компонентами отхода коксохимического производства – кислой смолкой (ООО «Мечел-Кокс», ЦУ №1).

Полученные материалы имеют твердое агрегатное состояние, различный цвет, в зависимости от состава шихты и выбранной температурной обработки.

2.2 Компоненты шихты

Для синтеза синтетического пигмента ультрамарина использовался содово-серный метод, по которому ультрамарин получали прокаливанием смеси каолина, кальцинированной соды, инфузорной земли, серы и восстановителя.

Каолин –глинабелого цвета, она же белая глина, состоящая из минералакаолинита. Образуется при разрушении (выветривании)гранитов,гнейсови других горных пород, содержащихполевые шпаты(первичные каолины). В результате перемыва первичных каолинов и происходит переотложение их в виде осадочных пород; образуются вторичные каолины, называемые также «каолиновые глины». Формула: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Для синтеза использовался каолин марки КР-1, месторождение г. Пласт, Свердловская область, карьер Журавлиный лог [20].

Кальцинированная сода (углекислый натрий, карбонат натрия) – химическое соединение белого цвета, натриевая соль угольной кислоты, Na_2CO_3 . Название «сода» происходит от растения *SalsolaSoda*, из золы которого её добывали. Кальцинированной соду называли потому, что для получения её из

кристаллогидрата приходилось его кальцинировать (то есть нагревать до высокой температуры) [21].

В природе сода встречается в золе некоторых морских водорослей, а также в виде следующих минералов:

- нахколит NaHCO_3
- трона $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- натрит(сода) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
- термонатрит $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для синтеза была использована кальцинированная сода ЧДА.

Сера – шестнадцатым по химической распространённости элементом земной коре. Встречается в свободном (самородном) состоянии и в связанном виде.

Важнейшие природные минералы серы: FeS_2 –железный колчедан, или пирит, ZnS – цинковая обманка, или сфалерит(вюрцит), PbS – свинцовый блеск, или галенит, HgS –киноварь, Sb_2S_3 —антимонит. Кроме того, сера присутствует в нефти, природном угле, природных газах и сланцах. Сера – шестой элемент по содержанию в природных водах, встречается в основном в виде сульфат-иона и обуславливает «постоянную» жёсткость пресной воды. Жизненно важный элемент для высших организмов, составная часть многих белков, концентрируется в волосах.

Твёрдое кристаллическое вещество, устойчивое в виде двух аллотропических модификаций. Ромбическая α -S лимонно-желтого цвета; моноклинная β -S медово-желтого цвета. Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S_8 [22]. Для синтеза была использована сера ЧДА.

Универсальный пенокерамический гранулят Kerwood™ производится из природных опал-кристобалитовых пород по уникальной технологии, разработанной и запатентованной группой компаний Baskey™. Уникальной особенностью материала является сочетание свойств, наиболее востребованных при производстве деталей из композитов для самых различных отраслей рынка: машиностроения, строительства, городского хозяйства, энергетики, нефтяной и

газовой отрасли и т.д. Для синтеза был использован кервуд фракции 0,3-0,6мм мытый [23].

В качестве восстановителей были использованы: бурый уголь, каменный уголь, антрацит, пек нефтяной, сланцевый, каменноугольный, Тайгинский графит, кислая смолка, канифоль, Томусинский уголь, Пермский и Херсонский кокс.

2.3 Методика приготовления образцов

Состав шихты указан в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав шихты

Наименование компонента шихты	Количество массовых процентов	Количество компонентов из расчета на 30г
Каолин	28%	8.40
Сера	32%	9.60
Кальцинированная сода	31%	9.30
Кервуд	5,5%	1.65
Восстановитель	3,5%	1.05

Приготовление шихты происходило в несколько этапов:

- 1) предварительная подготовка сырья;
- 2) помол;
- 3) смешение;
- 4) окончательная подготовка перед обжигом;
- 5) обжиг.

2.3.1 Предварительная подготовка сырья

В предварительной подготовке сырья осуществляется сушка глины и кервуда.

Каолин и кервуд помещают в фарфоровые чаши, чаши с навеской взвешивают на аналитических весах. Навеску помещают в сушильный шкаф, с температурой 110 °С. Сушку производят до тех пор, пока масса не станет постоянной. После сушки навески помещают в эксикатор и охлаждаются до комнатной температуры.

2.3.2 Помол

Помол осуществляется для однородности массы и равномерного распределения всех компонентов шихты. Помолу подвергается только восстановители (угли, пеки и т.д). Помол осуществляется в ступке. Размолотый материал пропускали через сито с размером отверстий 1мм.

2.3.3 Смешение

Смешение компонентов – один из наиболее важных этапов в приготовлении ультрамариновой шихты. После предварительной сушки каолина и кервуда, и помола восстановителей, каждое вещество взвешивается на аналитических весах и смешивается в ступке. При смешивании в ступке одновременно проводится и растирание, т. е. измельчение твердых материалов. Время от времени нужно счищать со стенок ступки слой смеси к центру и снова растирать до однородности.

2.3.4 Окончательная подготовка перед обжигом

Ультрамариновую шихту засыпают в фарфоровый высокий тигель №3, с верхним диаметром 35мм. Из асбестовой бумаги вырезаются кружки диаметром чуть больше верхнего диаметра тигля. Асбестовые заготовки погружают в воду не больше чем на 1 мин. Удалив излишки воды, асбестовые кружки помещают в тигель, прижимая края асбестового кружка к стенкам тигля. Для наибольшей

изоляции шихты от доступа кислорода, целесообразно использовать два слоя асбестовых прокладок.

Тигель помещают в сушильный шкаф при температуре 110°C для того чтобы высушить асбестовую бумагу. Асбестовая бумага предотвращает попадание кислорода на стадии восстановительного обжига.

Создание лабиринтного затвора:

- После высушивания, сверху на асбестовую бумагу насыпают пересыпку.
 - Берут тигель низкий №6 с верхним диаметром 75 мм и одевают его сверху тигля №3.
 - Аккуратно перевернув два тигля, в тигель низкий №6 засыпают пересыпку.
- Фотография лабиринтного затвора представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Пример лабиринтного затвора

Пересыпка предохраняет заготовки от окисления; кроме того, она адсорбирует выделяющиеся летучие, влияя, таким образом, на атмосферу в печи.

2.3.5 Обжиг

Обжиг осуществлялся в муфельной печи со скоростью нагрева 20 °С/мин по термическому режиму представленной в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Режим термической обработки

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 800(850, 900)	нагревание	восстановительная
800(850, 900)	1	восстановительная
От 800 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

После восстановительной стадии печь охлаждается до 500 °С, после чего тигли извлекались из пересыпки и убиралась асбестовая бумага для лучшего взаимодействия с кислородом на стадии окисления. Полученная проба охлаждалась в эксикаторе.

2.4 Методы испытаний пигментов

2.4.1 Метод определения массовой доли веществ, растворимых в воде

Настоящий стандарт [25] распространяется на органические красители (пигменты и лаки), неорганические пигменты и наполнители и устанавливает методы определения содержания веществ, растворимых в воде.

Метод горячей экстракции – общий метод определения в образце пигмента или наполнителя массовой доли веществ, растворимых в горячей воде.

Реактивы:

1) Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 – 72, свежеприготовленная, дважды перегонная или деионизированная, рН 6...7.

Приборы:

1) Колба мерная с одним делением вместимостью 250 см³ по ГОСТ 1770 – 74.

2) Фильтр коллоидный.

3) Чашка выпарительная с плоским дном из стекла ЧВП-2 – 100 по ГОСТ 25336 – 82, платины вместимостью 100 см³ по ГОСТ 6563 – 75, глазурованного фарфора по ГОСТ 9147 – 80 или кварца.

4) Шкаф сушильный, обеспечивающий температуру (105±2) или (105±3) °С.

5) Весы, по ГОСТ 24104 – 88.

6) Эксикатор 2 по ГОСТ 25336 – 82, заполненный прокаленным хлористым кальцием по ГОСТ 450 – 77.

7) Пипетка вместимостью 100 см³

8) Стаканы В-, Н-2-400 ТС по ГОСТ 25336 – 82.

9) Прибор встряхивающий или перемешивающий.

10). Баня водяная с диаметром корпуса не менее 70 мм.

Методика определения:

2 г испытуемого пигмента или наполнителя взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и помещают в стакан.

Навеску в стакане смачивают небольшим (несколько кубических сантиметров) количеством воды. Добавляют 200 см³ воды, содержимое стакана перемешивают и кипятят в течение 5 мин. Полученную суспензию быстро охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают, встряхивая и переворачивая ее, и фильтруют через коллоидный фильтр до получения прозрачного фильтрата. Отбирают 100 см³ фильтрата, переносят в предварительно взвешенную выпарительную чашку и выпаривают досуха на водяной бане.

Содержимое чашки сушат в сушильном шкафу при (105 ± 2) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 1 мг. Нагревание и охлаждение повторяют до тех пор, пока результаты двух последних взвешиваний с интервалом, включающим нагревание в течение минимум 30 мин, не будут отличаться на 10 % от окончательного результата, характеризующего содержание веществ, растворимых в воде, в пигменте или наполнителе.

Обработка результатов:

Массовую долю веществ, растворимых в воде, (X) определяют по формуле:

$$X = \frac{250 \cdot m_1}{m_0}$$

где m_0 – масса навески испытуемого пигмента, г;

m_1 – масса остатка после высушивания, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

2.4.2 Порошковая рентгеновская дифракция

Порошковая рентгеновская дифракция – метод исследования структурных характеристик материала при помощи дифракции рентгеновских лучей (рентгеноструктурный анализ) на порошке или поликристаллическом образце исследуемого материала. Результатом исследования является зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния. Соответствующий прибор называют порошковым дифрактометром [26].

Основные применения:

Рентгеновый анализ:

- Определение качественного состава образца
- Полуколичественное определение компонентов образца

Определение кристаллической структуры вещества:

- Прецизионное определение параметров элементарной ячейки
 - Определение расположения атомов в элементарной ячейке (полнопрофильный анализ – метод Ритвельда)
 - Определение размера кристаллитов (области когерентного рассеяния) поликристаллического образца
 - Исследование текстуры в поликристаллических материалах
- Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV

Выводы по разделу два

Представлен компонентный состав шихты, описание компонентов шихты. Составлена методика синтеза образцов, описаны этапы приготовления шихты. Разработан температурный режим шихты и подобраны методы исследования полученных образцов.

3 СИНТЕЗ ПИГМЕНТА

Синтез пигмента осуществлялся по партиям с разным температурным обжигом. Номер партии, номер образца, используемый восстановитель в образце и температурный режим представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условные обозначения синтезируемых образцов в зависимости от добавляемого восстановителя и температуры обжига

Номер партии	Восстановитель	Температура обжига
П1Т1	пек сланцевый	800
П1Т2	Томусинксий уголь	
П1Т3	пек каменноугольный	
П2Т1	бурый уголь	800
П2Т2	пек нефтяной	
П2Т3	антрацит	
П3Т1	пек каменноугольный	850
П3Т2	Томусинский уголь	
П3Т3	пек нефтяной	
П3Т4	пек сланцевый	
П4Т1	антрацит	900
П4Т2	бурый уголь	
П4Т3	каменный уголь	
П4Т4	графит	
П5Т1	каменный уголь	800
П5Т2	канифоль	
П5Т3	пек сланцевый с Al_2O_3	
П5Т4	пек сланцевый с SiO_2	
П6Т1	Херсонский кокс	850
П6Т2	Пермский кокс	
П6Т3	кислая смолка	

Партия №1. В первой партии получены три образца с использованием восстановителей: пек сланцевый, томусинский уголь, пек нефтяной. Температурный режим представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Температурный режим партии №1

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 800	нагревание	восстановительная
800	1	восстановительная
От 800 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.1–3.3.



Рисунок 3.1 – Фотография образца П1Т1

Образец П1Т1 содержит в качестве восстановителя пек сланцевый. Имеет однородную структуру с вкраплениями серого цвета.



а)

б)

Рисунок 3.2 – Фотография образца П1Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П1Т2 содержит в качестве восстановителя Томусинский уголь. Имеет неравномерную окраску. Включения синего и красного цвета. Основной цвет серый.



а)

б)

Рисунок 3.3 – Фотография образца П1Т3:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П1Т3 содержит в качестве восстановителя пек каменноугольный. Основной цвет серо-зеленый. В небольшом количестве присутствуют включения синего серого и красного цвета.

Партия №2. Во второй партии были поучены три образца с использованием восстановителей: бурый уголь, антрацит, пек каменноугольный. Температурный режим представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – температурный режим партии №2

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 800	нагревание	восстановительная
800	1	восстановительная
От 800 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.4–3.6



а)

б)

Рисунок 3.4 – Фотография образца П2Т1:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П2Т2 содержит в качестве восстановителя уголь. Основная масса серого цвета. Небольшое количество включений красного цвета.



а)

б)

Рисунок 3.5 – Фотография образца П2Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П2Т2содержит в качестве восстановителя пек нефтяной. Основной цвет зеленый с яркими включениями голубого и синего цвета.



а)

б)

Рисунок 3.6 – Фотография П2Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

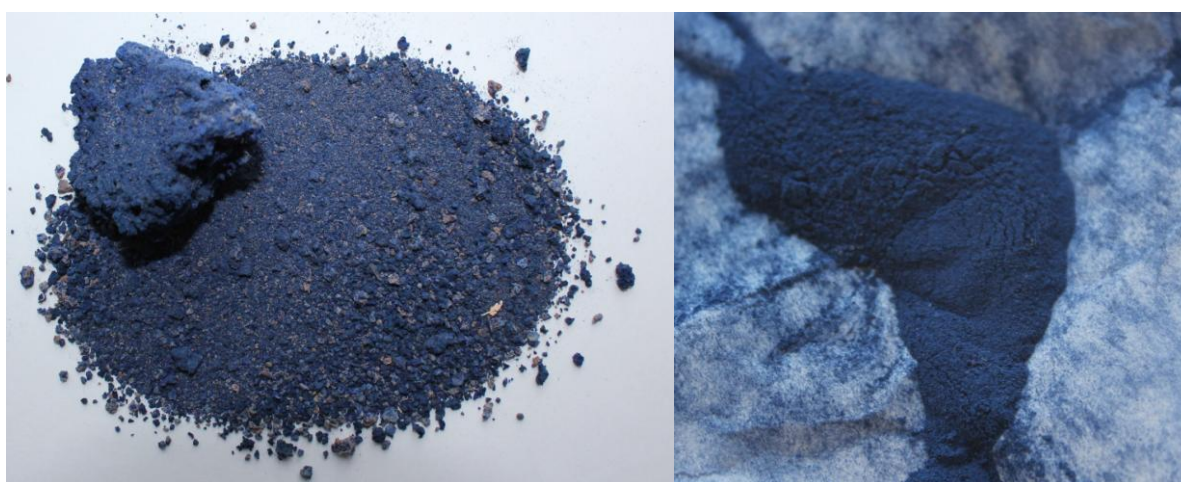
Образец П2Т3содержит в качестве восстановителя антрацит. Равномерный серый цвет по всему образцу с небольшим количеством включений красного цвета. Не содержит включений синего цвета.

Партия №3. В третьей партии были получены четыре образца с использованием восстановителей: пек каменноугольный, Томусинский уголь, пек нефтяной, пек сланцевый. Температурный режим представлен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Температурный режим партии №3

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 850	нагревание	восстановительная
850	1	восстановительная
От 850 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.7–3.10



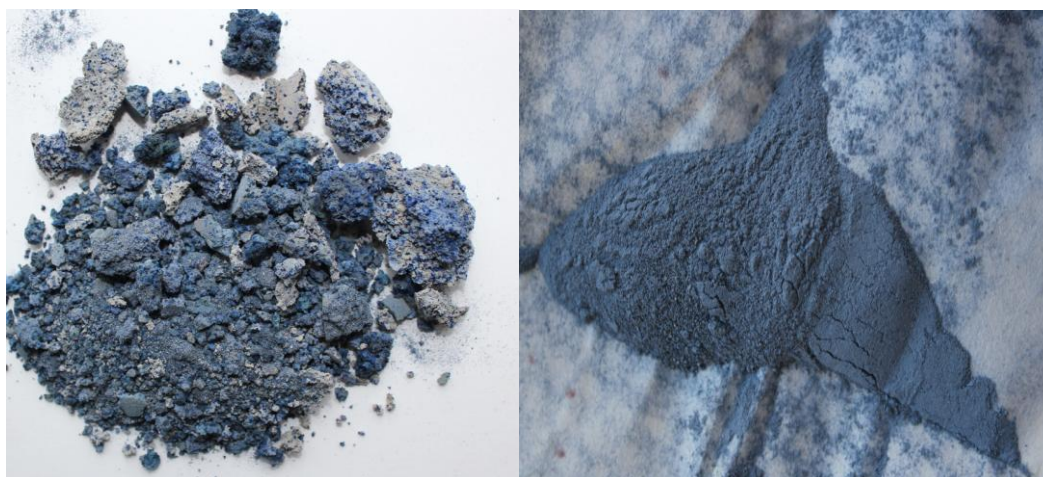
а)

б)

Рисунок 3.7 – Фотография образца ПЗТ1:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец ПЗТ1 содержит в качестве восстановителя пек каменноугольный. Основной равномерный синий цвет с небольшим количеством красных и серых включений.



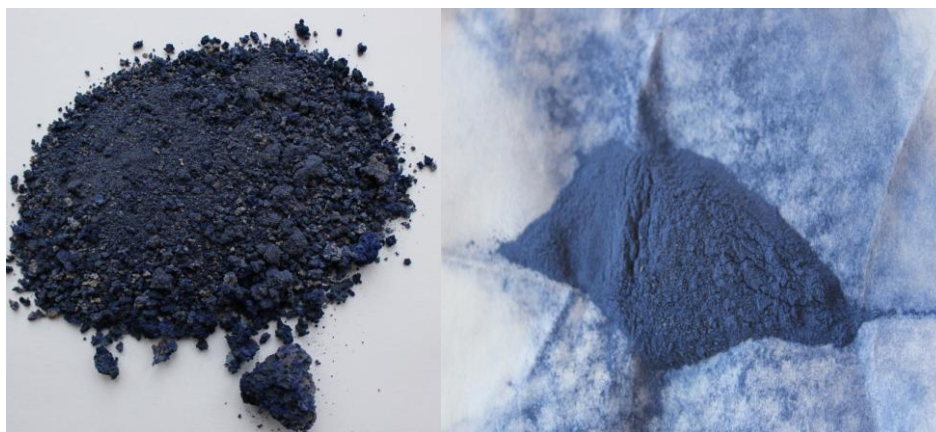
а)

б)

Рисунок 3.8 – Фотография образца ПЗТ2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец ПЗТ2 содержит в качестве восстановителя мусинский уголь. Окраска неоднородная. Присутствуют вкрапления от голубого до темно-синего цвета.



а)

б)

Рисунок 3.9 – Фотография образца ПЗТ3:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец ПЗТ3 содержит в качестве восстановителя пек нефтяной. Преимущественный цвет фиолетовый, темно-синий. Небольшое количество серых и красных включений. После промывки и помола дает более светлый цвет.



а)

б)

Рисунок 3.10 – Фотография образца ПЗТ4:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец ПЗТ4 содержит в качестве восстановителя пек сланцевый. Основной цвет светло-синий. Включения темно-синего и серого цвета.

Партия №4. В четвертой партии были получены четыре образца с использованием восстановителей: пек каменноугольный, Томусинский уголь, пек нефтяной, пек сланцевый. Температурный режим представлен в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Температурный режим партии №4

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 900	нагревание	восстановительная
900	1	восстановительная
От 900 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.11–3.14



а)

б)

Рисунок 3.11 – Фотография образца П4Т1:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П4Т1 содержит в качестве восстановителя антрацит. Образец темно-синего цвета. Небольшое количество серых и красных хлопьев. Также имеются не большие участки зеленого цвета. После промывки и помола становится светлее.



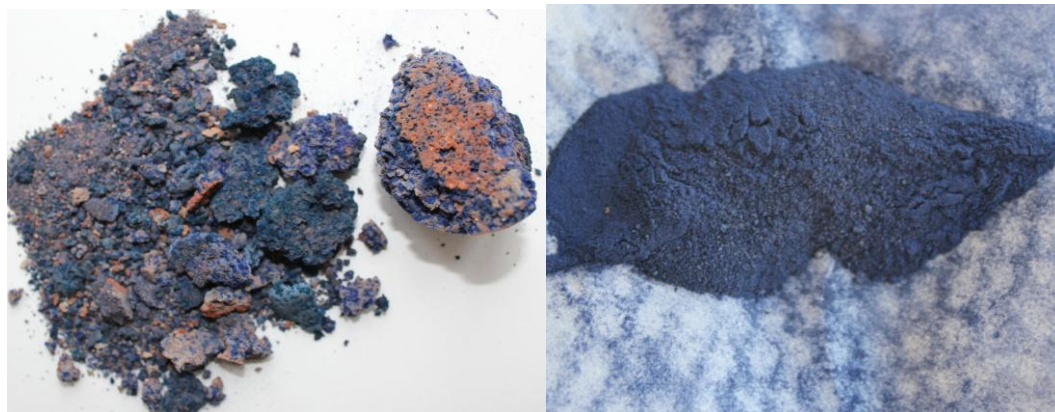
а)

б)

Рисунок 3.12 – Фотография образца П4Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П4Т2 содержит в качестве восстановителя бурый уголь. Основная масса образца серого цвета. Имеет включения ярко синего цвета. Также присутствуют небольшие участки красного цвета. После промывки и измельчения образец имеет темно-серый цвет.



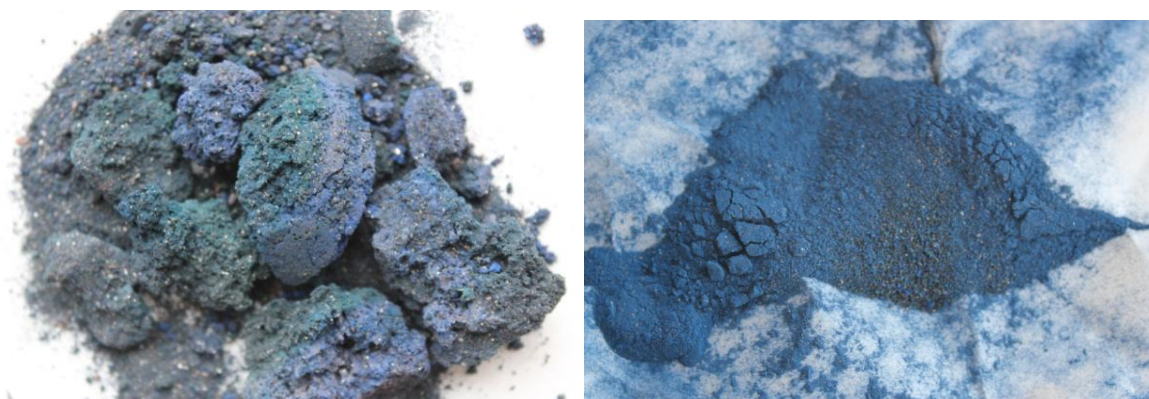
а)

б)

Рисунок 3.13 – Фотография образца П4Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П4Т3 содержит в качестве восстановителя каменный уголь. Образец имеет не однородную окраску. Присутствуют включения серого, синего и красного цветов. После промывки и помола дает однородный синий цвет.



а)

б)

Рисунок 3.14 – Фотография образца П4Т3:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П4Т4содержит в качестве восстановителя графит. Нижняя часть образца зеленого цвета, а верхняя часть синего цвета. Небольшое количество красных включений. Также имеет блестящие включения состоящие из тонкодисперсного графита.

Партия №5. В пятой партии были поучены четыре образца с использованием восстановителей: каменный уголь, канифоль, пек сланцевый и с заменой каолина на Al_2O_3 , пек сланцевый и с заменой кервуда на SiO_2 . Температурный режим представлен в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – температурный режим партии №5

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 800	нагревание	восстановительная
900	1	восстановительная
От 800 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.15 – 3.18



а)

б)

Рисунок 3.15 – Фотография образца П5Т1:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П5Т1 содержит в качестве восстановителя каменный уголь. Основная масса образца состоит из серого и красно-коричневого цвета. Небольшое количество синих включений. После промывки и помола дает серый цвет.



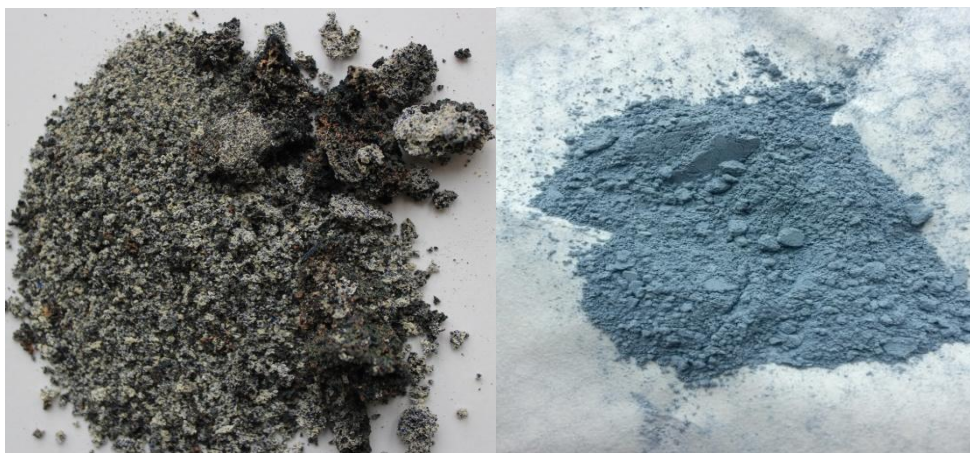
а)

б)

Рисунок 3.16 – Фотография образца П5Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П5Т2 содержит в качестве восстановителя канифоль. Образец не имеет синих включений. Основная масса образца серого цвета. Присутствуют не большие участки красного цвета.



а)

б)

Рисунок 3.17 – Фотография образца П5Т3:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П5Т3 содержит в качестве пек сланцевый, также была изменена рецептура данного образца, которая заключалась в замене каолина на порошкообразный Al_2O_3 . Образец имеет не однородную окраску. Образец имеет включения синего зеленого красного и черного цветов. После помола и промывки образец обладает светло-голубым цветом.



а)

б)

Рисунок 3.18 – Фотография образца П5Т4:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П5Т4 содержит в качестве восстановителя пек сланцевый также был изменена рецептура данного образца, которая заключалась в замене кервуда на SiO_2 . Промытый и измельченный образец обладает светло-голубым цветом.

Партия №6. В шестой партии были получены три образца с использованием восстановителей: Херсонский кокс, Пермский кокс, кислая смолка. Температурный режим представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Температурный режим партии №6

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 0 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 850	нагревание	восстановительная
900	1	восстановительная
От 850 до 500	охлаждение	восстановительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная

Полученные результаты представлены на рисунках 3.19 – 3.21



а)

б)

Рисунок 3.19 – Фотография образца П6Т1:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П6Т1 содержит в качестве восстановителя Херсонский кокс. Основная масса образца состоит из серого цвета. Присутствуют включения синего и красного цвета. После промывки и помола образец имеет серый цвет.



а)

б)

Рисунок 3.20 – Фотография образца П6Т2:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П6Т2 содержит в качестве восстановителя Пермский кокс. Масса образца состоит из серого и красного цвета с синими включениями. После промывки и помола образец имеет серый цвет.



а)

б)

Рисунок 3.21 – Фотография образца П6Т3:

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец П6Т3 содержит в качестве восстановителя кислую смолку. Образец не имеет синих включений. Основная масса образца серого цвета. Присутствуют не большие участки красного цвета.

Выводы по разделу три

Представлена информация о каждой полученной партии и о каждом полученном образце в виде используемого температурного обжига, используемых восстановителей. Представлены фотографии образцов в общем, промытом и измельченным виде. Описан внешний вид образцов.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Влияние изменения состава шихты

В технологии получения ультра марина один из компонентов шихты является кремнистая добавка. В качестве кремнистой добавки в шихту вводят инфузорные земли, кварцевый песок или другие материалы, богатые кремнекислотой. В составе разработанной шихты в качестве кремнистой добавки использовали Kerwood (Кервуд) фракции 0,3...0,6мм, промытый.

Определили элементный состав с помощью электронномикроскопического исследования на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Поверхность исследовалась в режиме вторичных и отраженных электронов.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли с помощью энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80, установленного на этом микроскопе. Спектрометр позволяет анализировать элементы с атомными номерами от 5 (В) до 92 (U).

Результаты исследования приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Элементный состав Kerwood

Процентное содержание элементов, %									
О	Na	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Итого
54,99	10,69	6,09	22,62	0,09	0,76	1,81	0,30	2,66	100

В ходе работы были синтезированы два образца П5Т3 и П5Т4 с использованием в качестве восстановителя пек сланцевый с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 800 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч в окислительной атмосфере).

В образце П5Т3 вместо каолина был использован Al_2O_3 .



Рисунок 4.1 – Фотография образца П5Т3

По результатам рентгенографического исследования процентное содержание лазурита составляет 85%, но образец не обладает нужными цветовыми характеристиками. Это может объясняться тем, что в данном образце содержится лазурит с другой кристаллической решеткой, которая не обладает необходимым цветом.

В образце П5Т4 вместо Kerwood был использован SiO_2 .



Рисунок 4.2 – Фотография образца П5Т4

По результатам рентгенографического исследования процентное содержание лазурита составляет 12%.

Уменьшение выхода лазурита, объясняется изменением состава шихты, тем самым изменяется соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$.

4.2 Окрашенный алюмосиликат нефелин

Помимо лазурита из окрашенных алюмосиликатов в составе образцов так же присутствует нефелин (алюмосиликат калия и натрия $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$) нефелин обладает серым, белым, красноватым, коричневатым цветом.

На примере образца П5Т1 изображенному на рисунке 4.3, серая и красноватая часть образца является окрашенным алюмосиликатом нефелином.



Рисунок 4.3 – Фотография образца П5Т1

По результатам рентгенографического исследования процентное содержание лазурита составляет 2%, нефелина 98%.

4.3 Сравнение лучших образцов с серийным ультрамарином

По результатам рентгенографического исследования процентное содержание лазурита в серийном лазурите составляет 100%.

Лучший образец полученный в ходе работы – образец П4Т1 представленным на рисунке 4.4, с использованием в качестве восстановителя антрацит с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 900 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.



Рисунок 4.4 – Фотография общего вида образца П4Т1



а)

б)

Рисунок 4.5 – Фотографии серийного ультрамарина, с ультрамарином полученным в лабораторных условиях:

а) серийный ультрамарин б) измельченный и промытый образец П4Т1 полученный в лабораторных условиях

4.4 Влияние восстановителя на получение окрашенных алюмосиликатов

Важную роль при получении синтетического ультрамарина имеет используемый в составе ультрамариновой шихты восстановитель.

Влияние восстановителя на получение окрашенных алюмосиликатов можно рассмотреть на примере партии №3, которая проводилась с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 850 (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

На рисунке 4.5 приведены данные исследования рентгенографического анализа, в которых видна зависимость восстановителя на выход лазурита. Из графика видно, что каменноугольный пек имеет больший выход лазурита и меньший выход нефелина, по сравнению с пекон нефтяным и пекон сланцевым.

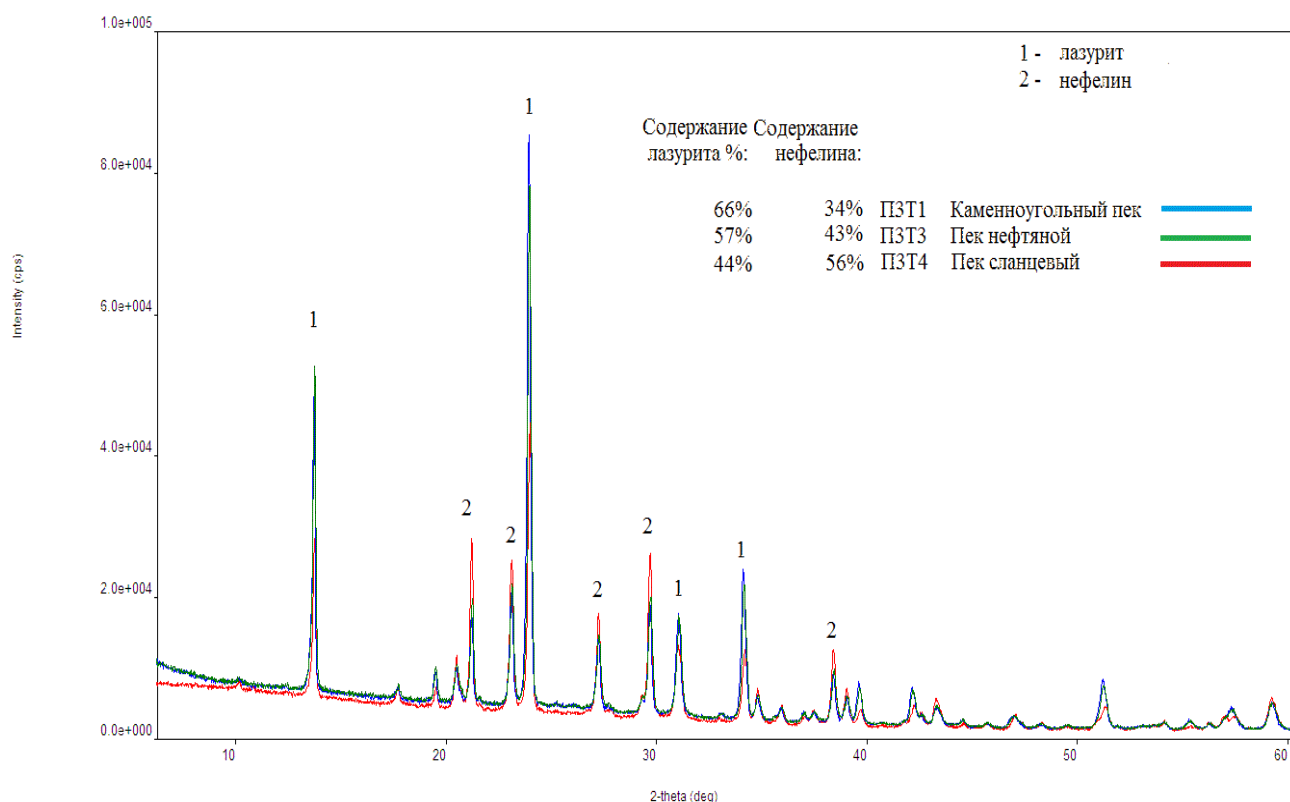


Рисунок 4.5 – Рентгенограмма, показывающая влияние восстановителя на получение окрашенных алюмосиликатов

На рисунке 4.6 представлены фотографии образцов в которых показано влияние восстановителя на окраску

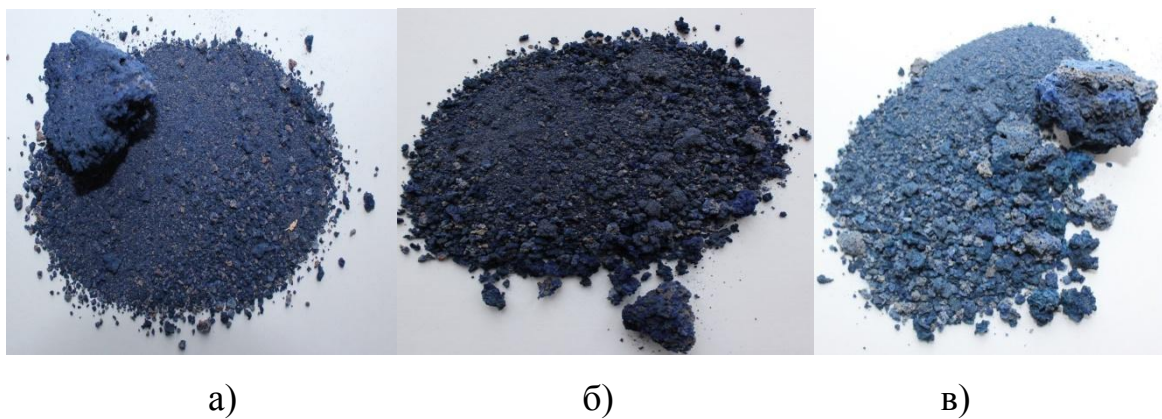


Рисунок 4.6 – Фотографии образцов в которых показано влияние восстановителя на окраску

а) образец ПЗТ1 (66% лазурита) б) образец ПЗТ3 (57% лазурита) в) образец ПЗТ4 (44% лазурита)

4.5 Влияние температурного режима на получение окрашенных алюмосиликатов

Влияние на выход лазурита, помимо восстановителя, также играет роль и используемый температурный режим. Для сравнения были выбраны два образца в которых использовался один и тот же восстановитель, но которые были сделаны при разных температурных обжигах.

Образец П2Т3, с использованием в качестве восстановителя антрацит с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 800 °С(выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

Образец П4Т1, с использованием в качестве восстановителя антрацит с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 900 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

На рисунке 4.7 приведены данные исследования рентгенографического анализа, в которых видна зависимость температурного режима на выход лазурита.

Из графика видно, что образец П2Т3 с максимальной температурой восстановительного обжига 800 °С имеет выход лазурита всего 1%, а образец П4Т1с максимальной температурой восстановительного обжига в 900 °С имеет выход лазурита 82%, это показывает значимость температурного режима при получении окрашенных алюмосиликатов.

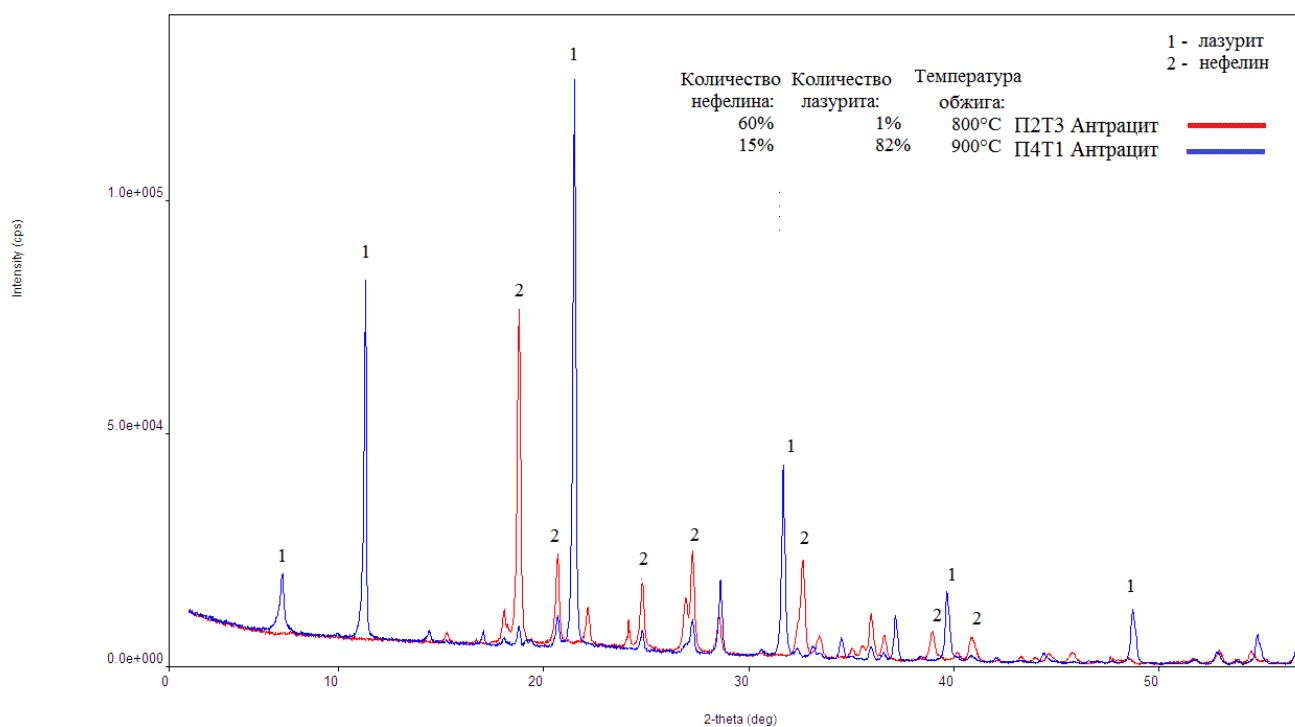


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма, показывающая влияние температурного режима на получение окрашенных алюмосиликатов

На рисунке 4.8 представлены фотографии образцов, показывающие влияние температурного режима на окраску.



а)

б)

Рисунок 4.8 – фотографии образцов, показывающие влияние температурного режима на окраску

а) образец П2Т3 (1% лазурита) б) образец П4Т1 (82% лазурита)

4.6 Влияние присутствия серы в восстановителе на получение окрашенных алюмосиликатов

Причины окраски ультрамарина, то есть какие хромофоры определяют его цвет, неясны. Наиболее вероятно предположение, что окраска связана с полисульфидной серой, причем чем длиннее цепи серы, которые можно ввести в решетку, тем интенсивнее цвет. Цвет ультрамарина обусловлен двумя факторами: строением кристаллической решетки и характером связи в ней между натрием и серой. Варьирование цвета ультрамарина при сохранении его кристаллической решетки может быть объяснено изменением характера связи между натрием и серой.

В партии № 6 были сделаны два образца П6Т1 и П6Т2 с разным содержанием серы в восстановителе. С температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 800 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2 ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

Образец П6Т1 с использованием в качестве восстановителя Херсонский кокс с содержанием серы ~ 2,5%.

Образец П6Т2 с использованием в качестве восстановителя Пермский кокс с содержанием серы ~ 3% .

На рисунке 4.9 приведены данные исследования рентгенографического анализа, в которых видна зависимость содержания серы в восстановителях на выход лазурита.

Из графика видно, что образец П6Т2 с содержанием серы в восстановителе ~ 3 % имеет на 2% больше выход лазурита чем образец П6Т1 с содержанием серы в восстановителе ~ 2,5%, тем самым, можно предположить, что сера имеет влияние на выход лазурита.

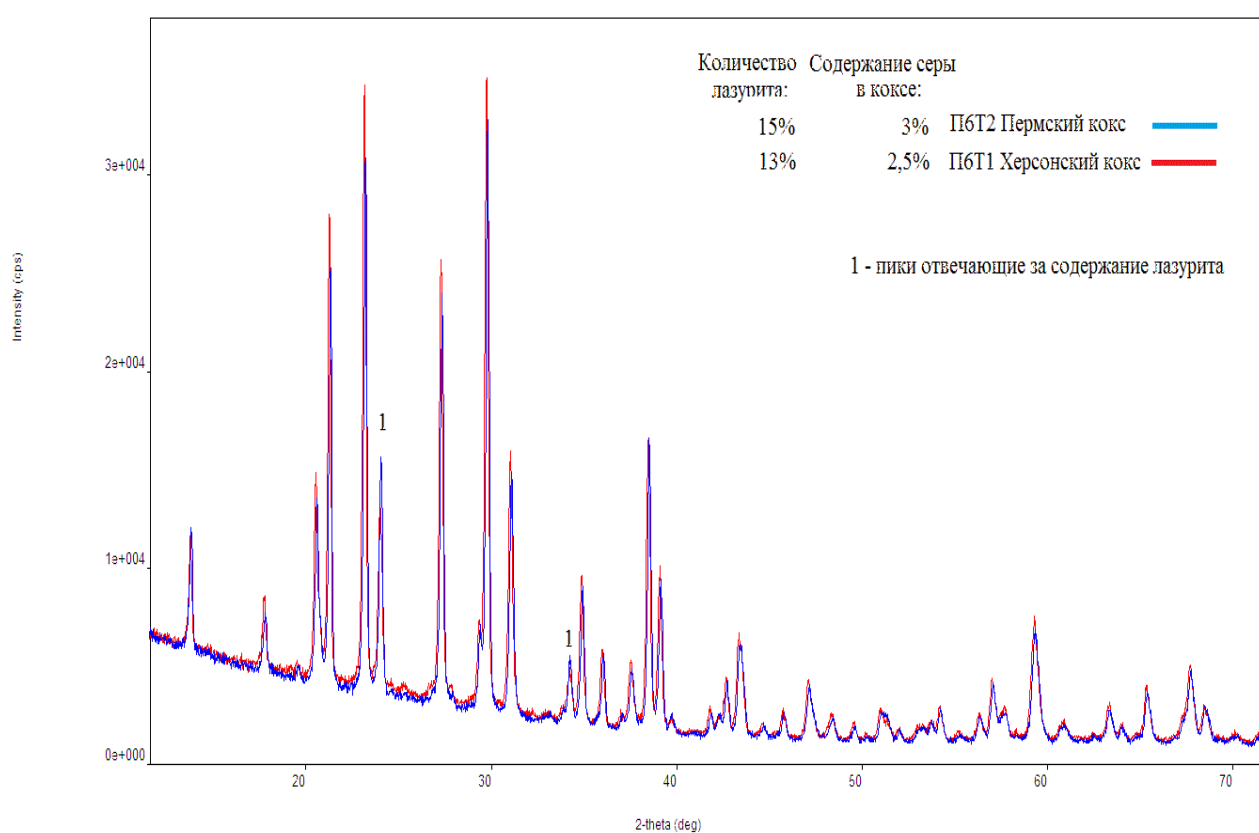
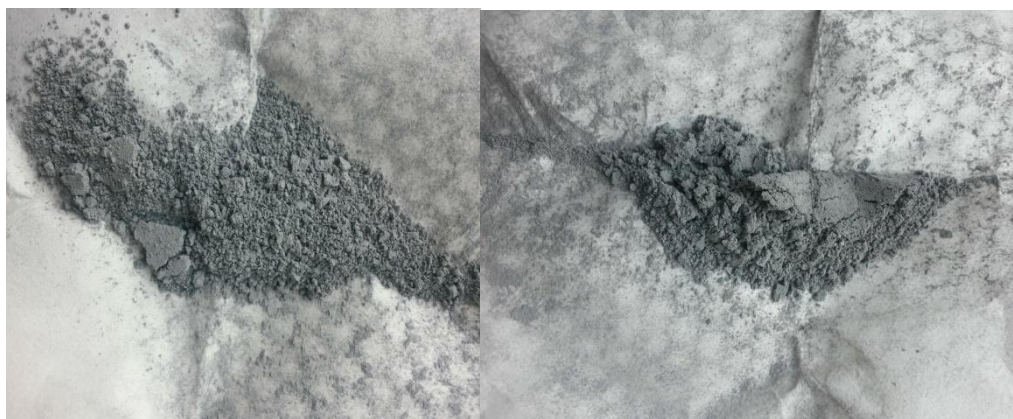


Рисунок 4.9 – Рентгенограмма, показывающая влияние содержания серы в восстановителе на получение окрашенных алюмосиликатов

На рисунке 4.9 представлены фотографии образцов П6Т1 и П6Т2 с использованием в качестве восстановителя Пермский и Херсонский кокс с различным содержанием серы.



а)

б)

Рисунок 4.10 – Фотографии образцов, показывающие влияние содержания серы в восстановителе на окраску

а) образец П6Т1 (13% лазурита) б) образец П6Т2 (15% лазурита)

4.7 Сравнение рентгенограмм промытых и не промытых образцов

Для сравнения были выбраны два промытых образца и один не промытый. Два промытых образца были выбраны для того чтобы показать, что в двух промытых образцах пики рентгенограмм отвечающие за растворимые в воде сульфаты совпадают, а в не промытом образце пики рентгенограмм отличаются от двух промытых.

Промытый образец П4Т2 с использованием в качестве восстановителя бурый уголь с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 900 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500 °С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200 °С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

Промытый образец П2Т1 с использованием в качестве восстановителя бурый уголь с температурным режимом: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем до температуры 800С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200С (выдержка 2ч) в окислительной атмосфере.

Не промытый образец П2Т1.

На рисунке 4.11 приведены данные исследования рентгенографического анализа, в которых видны пики отвечающие за растворимые в воде сульфаты в непромытом образце П2Т1.

Из графика видно, что образец П2Т1 не промытый, имеет отличительные пики от промытых образцов.

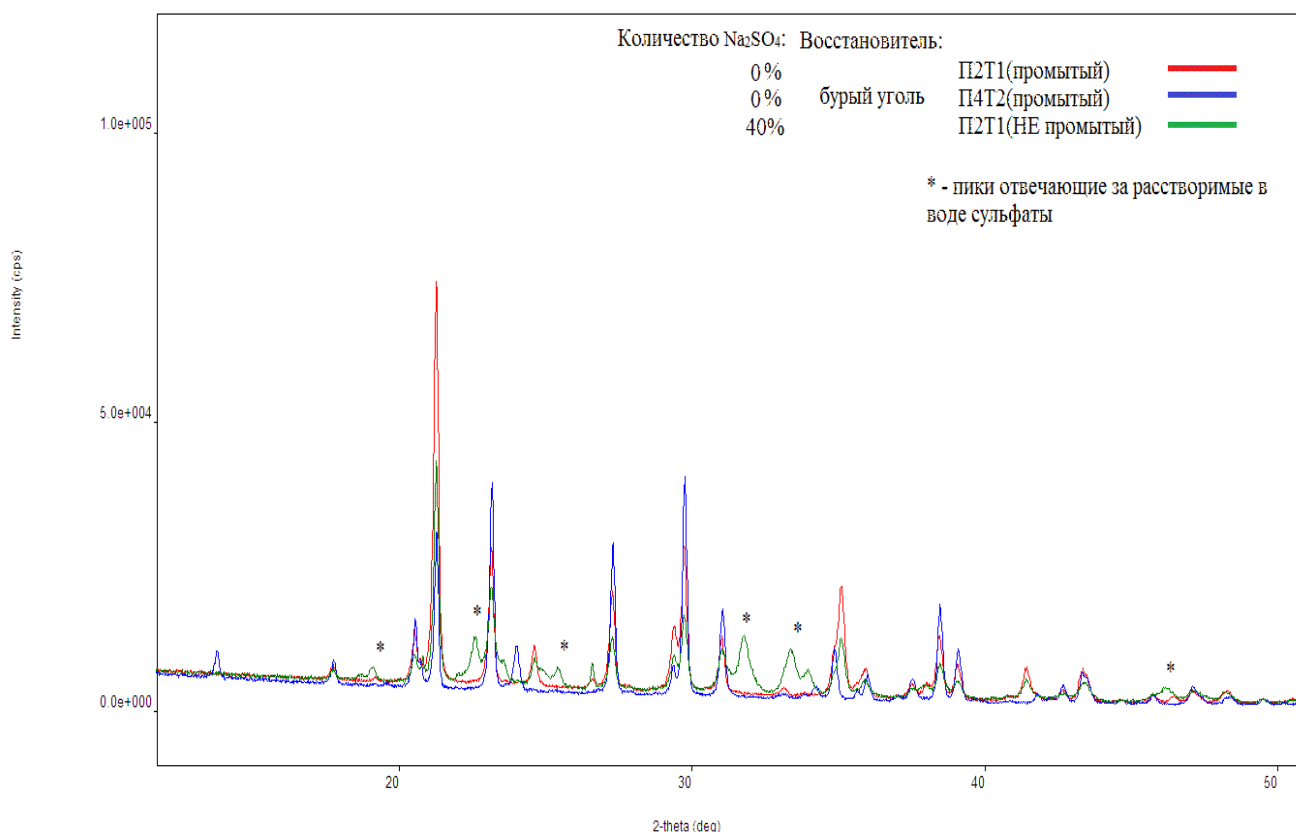


Рисунок 4.11 – Рентгенограмма, показывающая разницу между промытыми и не промытым образцом

4.8 Результаты исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде

Одним из методов исследования образцов этоопределение массовой доли веществ, растворимых в воде по ГОСТ 21119.2-75.

Количество растворимых в воде сульфатов в образце П2Т1 по результатам рентгенограммы составило 40%, по результатам исследования по методу определения массовой доли веществ в воде образец П2Т1 составило 36,2%.

Различие между результатами рентгенографического метода с методом исследования по ГОСТу незначительное.

В таблице 4.1 представлена таблица с результатами исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде по ГОСТ 21119.2-75.

Таблица 4.1 – Результаты исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде

Номер партии	Количество массовой доли растворимых веществ в воде
П1Т1	36,9%
П1Т2	34,7%
П1Т3	31,2%
П2Т1	36,2%
П2Т2	31,6%
П2Т3	34,9%
П3Т1	28,1%
П3Т2	33,1%
П3Т3	32,1%
П3Т4	30,0%
П4Т1	20,8%
П4Т2	28,3%
П4Т3	30,7%
П4Т4	20,8%
П5Т1	35,0%
П5Т2	30,5%
П5Т3	36,6%
П5Т4	28,4%
П6Т1	32,9%
П6Т2	33,4%
П6Т3	29,1%

4.9 Результаты рентгенографического исследования по содержанию количества лазурита в образцах

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Основной задачей рентгенофазового анализа (РФА) является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

Результаты исследований рентгенофазового анализа приведены в таблице 4.2.

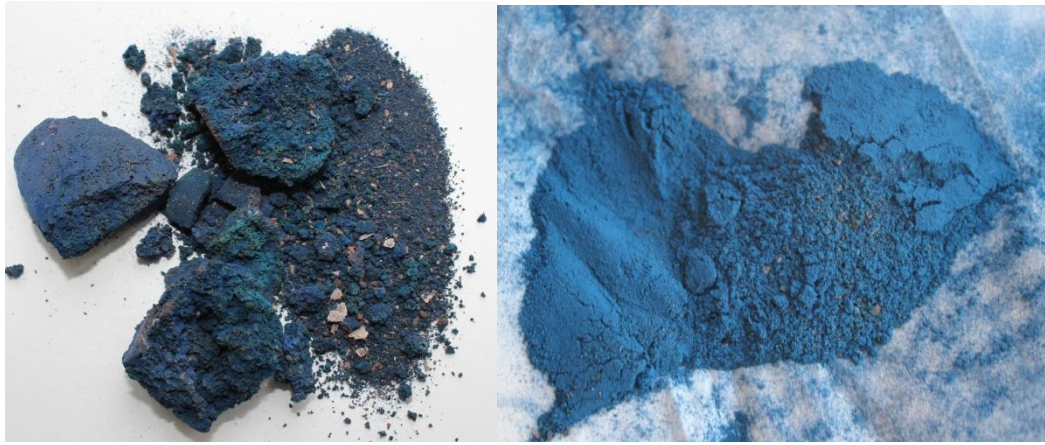
Таблица 4.2 – Результаты исследований рентгенофазового анализа

Номер партии	Восстановитель	Температура обжига °С	Кол-во лазурита
Серийный ультрамарин	–	–	100%
П5Т3	Пек сланцевый с Al ₂ O ₃	800	85%
П4Т1	Антрацит	900	82%
П4Т3	Каменный уголь	900	68%
П3Т1	Каменноугольный пек	850	64%
П3Т3	Пек нефтяной	850	61%
П3Т4	Пек сланцевый	850	44%
П4Т4	Графит	900	44%
П3Т2	Томусинский уголь	850	21%
П6Т2	Пермский кокс	850	15%
П1Т1	Пек сланцевый	800	15%
П6Т1	Херсонский кокс	850	13%
П5Т4	Пек сланцевый с SiO ₂	800	12%
П2Т2	Пек Нефтяной	800	10%
П5Т2	Каменный уголь	800	10%
П4Т2	Бурый уголь	900	10%

Номер партии	Восстановитель	Температура обжига, °С	Кол-во лазурита
П2Т1	Бурый уголь	800	6%
П1Т2	Томусинский уголь	800	5%
П1Т3	Каменноугольный пек	800	4%
П6Т3	Кислая смолка	850	3%
П5Т1	Каменный уголь	800	2%
П2Т3	Антрацит	800	0%

С помощью рентгенофазового анализа выявлены образцы с лучшими показателями по количеству ультрамарина: П4Т1 (восстановитель антрацит при температуре восстановительного обжига 900 °С) – количество лазурита 82% ;П4Т3 (восстановитель каменный уголь при температуре восстановительного обжига 900 °С) – количество лазурита 68 %; П3Т1(восстановитель каменноугольный пек при температуре восстановительного обжига 850 °С) – количество лазурита 64 %; П3Т3 (восстановитель пек нефтяной при температуре восстановительного обжига 850 °С) – количество лазурита 61%.

Фотографии лучших образцов представлены на рисунке 4.12 – 4.15.

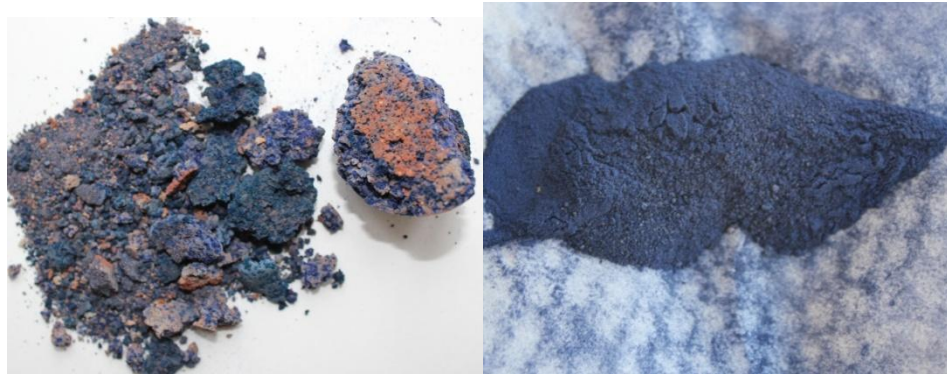


а)

б)

Рисунок 4.12 – Фотография образца П4Т1(содержание лазурита 82%):

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

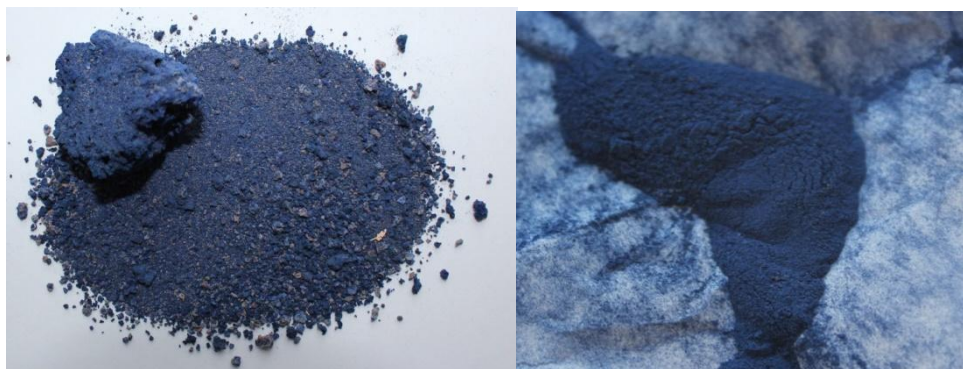


а)

б)

Рисунок 4.13 – Фотография образца П4Т3(содержание лазурита 68%):

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

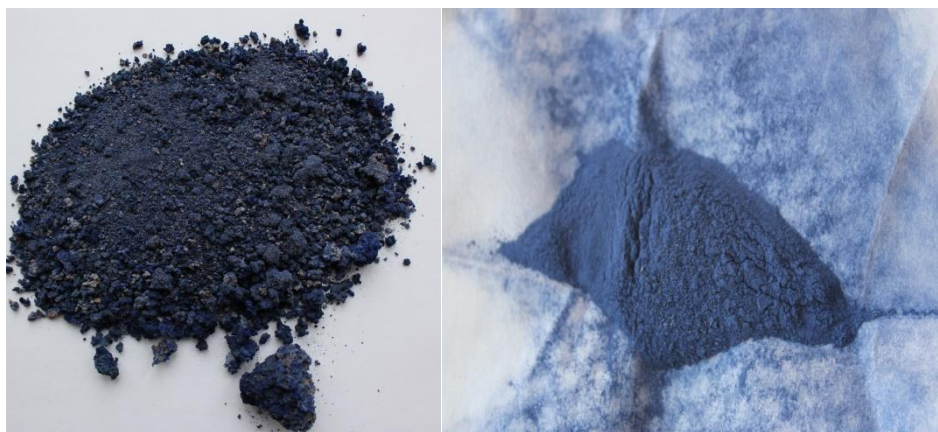


а)

б)

Рисунок 4.14 – Фотография образца П3Т1(содержание лазурита 64%):

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец



а)

б)

Рисунок 4.15 – Фотография образца ПЗТЗ(содержание лазурита 61%):

а) общий вид образца б) измельченный и промытый образец

Образец ПЗТЗ не вошел в список лучших образцов т.к. данный образец не обладает нужными цветовыми характеристиками, хотя по данным рентгенографического анализа состоит на 85% лазурита.

Образец П4Т4(восстановитель графит), обладает нужными цветовыми характеристиками, но его процентное содержание по данным рентгенофазового анализа составляет 44% лазурита, 12% нефелина и 44% графита. Предполагается, что данные рентгенофазового метода можно считать не объективными в виду того, что содержание восстановителя в шихте составляет всего лишь 3,5%, а по результатам рентгенофазового анализа 44%. Такая большая разница может быть объяснена тем, что тонкодисперсные плоские чешуйки графита, располагаются в хаотичном порядке перпендикулярно рентгеновским лучам и препятствуют объективному рентгенофазовому анализу.

Для сравнения окраски пигментов выбран образец ПЗТ4 с количеством лазурита равным количеству лазурита образца П4Т4.

На рисунке 4.16 и 4.17 представлены образцы ПЗТ4 и П4Т4 для сравнения окраски.

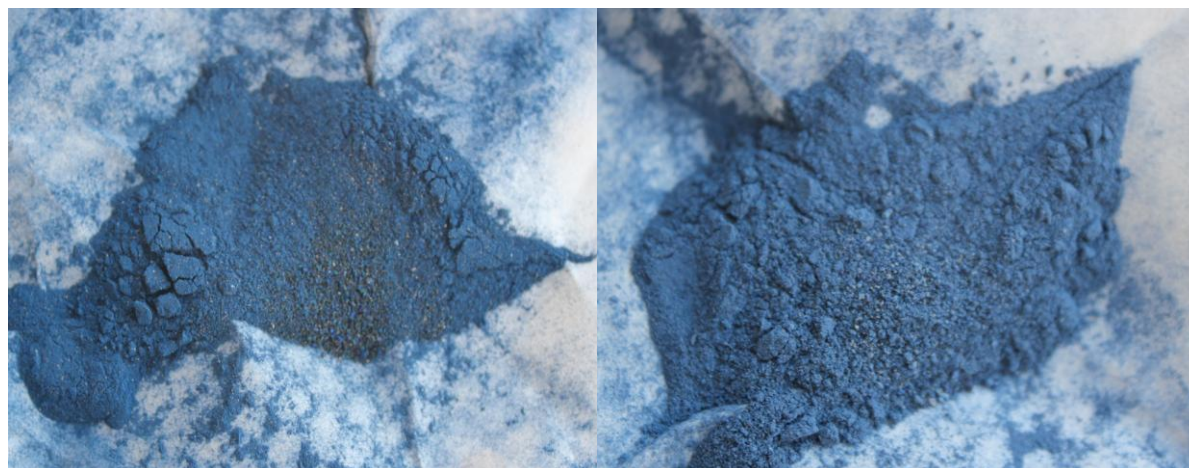


а)

б)

Рисунок 4.16 – Фотографии образцов с равным количеством лазурита

а) общий вид образца П4Т4 б) общий вид образца ПЗТ4



а)

б)

Рисунок 4.17 – Фотографии образцов с равным количеством лазурита

а) измельченный и промытый образец П4Т4 б) измельченный и промытый образец ПЗТ4

Выводы по разделу четыре

С помощью рентгенографического анализа было выявлено: влияние восстановителей, влияние температурного режима, влияние количества серы в восстановителе, на получение окрашенных алюмосиликатов. Представлены

результаты исследований рентгенофазового анализа, и результаты анализа по определению массовой доли веществ, растворимых в воде по ГОСТ 21119.2-75.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе дипломной работы разработана технология получения пигмента в лабораторных условиях при варьировании компонентного состава шихты и температурного режима обработки.

Процентное содержание шихты: Каолин – 28%, Кальцинированная сода – 3 %, Kerwood (кремнистая добавка) – 5,5%, Сера – 32%, Восстановитель – 3,5%;

Температурный режим: Восстановительный обжиг со скоростью 20С/мин до температуры 400С (выдержка 1ч), затем до температур 800, 850, 900С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 500С и (выдержка 2ч в окислительной атмосфере), охлаждение с печью до 200С (выдержка 2ч в окислительной атмосфере).

Каолин с месторождения г. Пласт, карьер Журавлиный лог, можно использовать в качестве основного компонента для получения окрашенных алюмосиликатов. В качестве кремнистой добавки можно использовать Универсальный пенокерамический гранулят Kerwood с содержанием $\text{SiO}_2 = 48,5 \%$.

С помощью рентгенофазового анализа выявлены образцы с лучшими показателями по количеству ультрамарина: П4Т1 (восстановитель антрацит при температуре восстановительного обжига 900 °С) – количество лазурита 82%; П4Т3 (восстановитель каменный уголь при температуре восстановительного обжига 900 °С) – количество лазурита 68%; П3Т1(восстановитель каменноугольный пек при температуре восстановительного обжига 850 °С) – количество лазурита 64%; П3Т3 (восстановитель пек нефтяной при температуре восстановительного обжига 850 °С) – количество лазурита 61%.

Таким образом, использование в качестве восстановителя антрацита, каменного угля, каменноугольного и нефтяного пеков предпочтительно для получения красящих пигментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Алюмосиликаты. - http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_151.html.
- 2 Нефелин. - <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/139771>.
- 3 Минералы. Справочник, т. 1-3. / А. А. Годовиков, В. И. Страхов. - М.: Минералогия, 1975. -81 с.
- 4 Минералы: Справ. - Т. 5: Каркасные силикаты. - Вып. 2: Фельдшпатоиды. / Гл. ред. Г.Б. Бокий, Б.Е. Боруцкий; Отв. ред. Н.Н. Мозгова, М.Н. Соколова. - М.: Наука, 2003. - 379 с.
- 5 Ультрамарин. - http://dic.academic.ru/dic.nsf/brokgauz_efron/142106.
- 6 Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. /под. ред. М. М. Гольдберга. – М.: Химия, 1978.
- 7 Рискин, И.В. Минеральные пигменты / И.В. Рискин, А.Е. Горштейн, В.В.Карпенко, Н.И. Николаева. – Ленинград: Химия, 1970. – С. 93-101.
- 8 Бок, Лауренц. Ультрамарин / Лауренц Бок. – Ленинград: Госхимиздат, 1935. – 64 с.
- 9 Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин; под ред. Л.Ф. Корсунского, И.С. Шапиро. – 4-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1974. – 656 с.
- 10 Орлова, О.В. Технология лаков и красок: Учебное пособие для техникумов / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
- 11 Исламов, М.Ш. Печи химической промышленности / М.Ш. Исламов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1975. – 432 с.
- 12 Шапиро, И.С. Технология минеральных пигментов / И.С. Шапиро, И.В. Рискин. – Ленинград: ГОНТИ, 1939. – 272 с.

13 Справочник: Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование. / А. М. Елисаветский, В. Н. Ратников, В. Г. Дорошенко и др.; под ред. А. М. Елисаветского. - М.: Химия, 1992. – 416 с.

14 Горловский, И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности: Учебное пособие для вузов / И.А. Горловский, Н.А. Козулин. – 3-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Химия, 1980. – 376 с.

15 Барабанно-шаровая мельница // Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1969–1978.

16 Пат. 2170240 Российская Федерация, МПК⁸ C09C1/32. Способ получения синего ультрамарина / Е.С. Золотова. – <http://allpatents.ru/patent/2170240.html>.

17 Пат. 2097396 СССР, МПК⁸ C09C1/32. Способ получения ультрамарина / С.А. Меликян. – <http://allpatents.ru/patent/2097396.html>.

18 Пат. 787441 СССР, МК C09C1/32. Способ получения ультрамарина / С.А. Меликян. – № 2720025/23-26; заявл. 02.02.79; опубл. 15.12.80, Бюл. № 46 (II ч.). – 3 с.

19 Пат. 2544694 США. Process for making ultramarine/ Kumins Charles A. – <https://www.google.ru/patents/US2544694?dq=patent:2544694&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjjeodDY567NAhXHDywkHY1eCi8Q6AEIJDAB>.

20 Пат. 2544693 США. Ultramarine and process for making same / Kumins Charles A. – <https://www.google.ru/patents/US2544693?dq=patent:2544693&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjK1tis-q7NAhUI8ywkHZopDvEQ6AEIJjAB>.

21 Справочник для геологов. Глины и каолин. Глины и керамическое сырье. Каолины Глуховецко-Турбовского района Украинского щита и перспективы их использования. / Потапенко С. В., Вейхер А. А., Уоррелл У., Ткачук Л. Г., Л. С. Сонкин, П. П. Смолин. – М.: 1981.

22 Химическая энциклопедия. - Т.3. - М.: Советская энциклопедия, 1992. - С. 182-183.

23 Химическая энциклопедия: в 5 т. / Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.). – Москва: Советская энциклопедия, 1995. – Т. 4. – С. 319. – 639 с.

24 Кервуд. - <http://xn--b1aebt5at.xn--p1ai>.

25ГОСТ 21119.2-75.Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение массовой доли веществ, растворимых в воде. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.

26 КовбаЛ.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд.-во МГУ, 1991.