

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.

_____ В.В. Авдин

_____ 2019 г.

Использование отвержденной кислой смолки в качестве

Восстановителя при производстве пигмента

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ

ЮУрГУ–18.03.01.2019.715.08.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова

_____ 2019 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-433

_____ О.С. Карпова

_____ 2019 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова

_____ 2019 г.

Челябинск 2019

АННОТАЦИЯ

О.С. Карпова. Использование отвержденной кислой смолки в качестве восстановителя шихты при производстве пигмента. – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ –433, 2019. 100 с., 24ил., 33 табл.,библиогр. список – 38наим.

Ключевые слова: кислая смолка, отвердитель, пигмент, ультрамарин, лазурит, цвет, алюмосиликаты, восстановитель, сера, углерод.

Объекты исследования: восстановитель, отвержденный с помощью отвердителя с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ при различных температурах; пигмент, синтезированный с использованием компонентов: каолина, кальцинированной соды, серы, кервуда, отвержденной кислой смолки, и их последующей термообработкой.

Основная цель выпускной квалификационной работы заключалась в выявлении возможности использования отвержденной кислой смолки в качестве восстановителя при производстве пигмента.

В рамках поставленной цели решены следующие задачи:

- 1 Синтез восстановителя на основе отвержденной кислой смолки с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ при различных температурах;
- 2 Проведение синтеза пигмента при определенном составе шихты и температурном режиме;
- 3 Физико-химические исследования полученных образцов;
- 4 Анализ выхода пигмента в зависимости от способа термообработки восстановителя;
- 5 Сравнительный анализ выхода пигмента в зависимости от соотношения кислой смолки и отвердителя.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	7
1.1 Этапы развития методов переработки кислой смолки.....	7
1.1.1 Характеристика технологического процесса образования кислой смолки сульфатного отделения.....	11
1.1.2 Кислая смолка сульфатного отделения.....	13
1.1.3 Кислая смолка в качестве вспенивателя во флотации.....	14
1.1.4 Опыт утилизации кислой смолки в странах Европы и США.....	16
1.1.5 Кислая смолка как восстановитель для производства пигмента.....	17
1.1.6 Постановка цели и задач исследования.....	19
1.2 Пигменты и их свойства.....	19
1.2.1 Значение пигментов и пигментированных лакокрасочных материалов в национальной экономике.....	20
1.2.2 История развития производства и применения пигментов.....	21
1.2.3 Теории цвета.....	22
1.2.4 Классификация пигментов.....	23
1.2.5 Общие методы синтеза пигментов.....	25
1.3 Ультрамарин и метод его синтеза.....	26
1.3.1 Синтетический и природный ультрамарин.....	26
1.3.2 Фотокаталитическая деградация связующих сред слоев синего цвета ультрамарина: новый взгляд на феномен «ультрамариновой болезни» в картинах.....	33
1.3.3 Получение кремнеземного ультрамарина.....	33
1.3.4 Синтез синтетического ультрамарина.....	34
1.3.5 Технологический процесс получения синтетического ультрамарина.....	34
1.3.6 Зарубежный способ окисления ультрамариновой шихты.....	40
1.3.7 Зарубежные способы синтеза пигмента ультрамарина.....	43

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	45
2.1 Объект исследования	45
2.2 Компоненты шихты	45
2.3 Этапы изготовления образцов	47
2.3.1 Предварительная подготовка сырья.....	48
2.3.2 Размол и растирание компонентов шихты.....	48
2.3.3 Смешение.....	48
2.3.4 Окончательная подготовка перед обжигом	48
2.3.5 Обжиг	49
2.4 Физико-химические методы испытаний пигментов	50
2.4.1 Метод определения массовой доли растворимых веществ	50
2.4.2 Рентгеновская порошковая дифрактометрия.....	52
3 СИНТЕЗ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И ПИГМЕНТА	53
3.1 Отверждение кислой смолки по определенной технологии	53
3.2 Синтез пигмента.....	58
3.2.1 Синтез пигмента на основе термообработанного до 200 °С восстановителя.	58
3.2.2 Синтез пигмента на основе термообработанного до 850 °Свосстановителя	60
4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	65
4.1 Влияние окислительного обжига на цвет полученного пигмента	65
4.2 Результаты исследования массовой доли растворимых веществ	67
4.3 Результаты рентгенографического исследования отвержденной кислой смолки и полученных пигментов	67
4.4 Влияние добавления ПАВ в восстановитель при различных температурах его обработки на окраску и свойства пигмента.....	69
4.5 Влияние соотношения кислой смолки и отвердителя на содержание лазурита в пигменте.....	72
5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	75
5.1 Сетевое планирование	75

5.2 Расчет затрат на проведение ВКР	85
6 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	90
6.1 Состав вредных и опасных факторов.....	90
6.2 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда	90
6.2.1 Охрана труда при работе в химической лаборатории.....	90
6.2.2 Вредные вещества.....	92
6.2.3 Вентиляция	92
6.2.4 Освещенность.....	92
6.2.5 Шум	93
6.2.6 Электробезопасность.....	94
6.2.7 Пожарная безопасность.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	97

ВВЕДЕНИЕ

Кислая смолка обычно представляет собой густую, вязкую, с резким кисловатым запахом жидкость.

Свойства кислой смолки:

- 1) коррозионная агрессивность к металлу;
- 2) нестабильна, т.е. окисляется и затвердевает на воздухе – это является проблемой при ее транспортировании.

Химический состав кислой смолки представляет большую опасность для смолистые вещества, продукты полимеризации ненасыщенных углеводов, а содержание свободной H_2SO_4 в гудронах может достигать до 70% от массы.

Кислая смолка, являющаяся смесью продуктов полимеризации непредельных соединений и каменноугольной смолы, обладает высокими плотностью, вязкостью, температурой размягчения, и в ее составе содержится свободная серная кислота, $(NH_4)_2SO_4$ и другие различные соли и оксиды.

Кислая смолка имеет множество составляющих, таких как: смола имеет второй класс опасности по российской классификации. Кислая смолка имеет сложный химический состав, имеют нестабильные свойства и изменяющийся состав под воздействием внешних факторов, является очень реакционно-способной. Все это мешает разработать универсальный способ утилизации и переработки.

Кислую смолку можно использовать в различных целях. Ее рационально добавлять к шихте при коксовании и есть возможность использовать при производстве различных видов битума, для получения диоксида серы и последующей переработкой его в серную кислоту. Смолку также используют как добавку к цементному клинкеру для интенсификации помола и активизации твердения цемента, как добавку к шихте при производстве керамзита.

Кислая смолка как отход коксохимического производства исследовалась на предмет использования в качестве восстановителя для производства синтетического пигмента ультрамарина.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

1.1 Этапы развития методов переработки кислой смолки

В нефтепереработке кислотные гудроны, образующиеся в результате процессов сернокислотного очищения некоторых видов нефтепродуктов, относятся к числу основных твердых отходов [1]. Очистка масел, парафинов, керосиногазойлевых фракций с использованием H_2SO_4 используется в России более 150 лет [2].

В процессе очистки ненасыщенных, гетеро органических, смолисто-асфальтеновых соединений полициклические ароматические углеводороды удаляются из нефтяных фракций нефти с небольшим количеством смолисто-асфальтеновых соединений и соединений серы. В результате очистки образуются 2 слоя: верхний - кислое масло, в которое входят целевые компоненты, небольшое количество продуктов реакции и кислот, нижний - кислые смолистые продукты реакции, избыток кислоты и масла механически переносится на нижний слой [3].

Кислотная смола имеет второй класс опасности по российской классификации [4]. На данный момент времени в России используются наиболее инновационные и результативные методы очистки - экстракция и гидрирование, которые заменяют очистку серной кислотой, но утилизация кислой смолки продолжает стоять острой проблемой, требующей решения с наименьшим вредом для экологии. В настоящее время использование кислой смолки составляет 25% и менее от общего ее вырабатываемого количества. Кислую смолку трудно утилизировать в виду того, что она имеет переменный состав и изменяет свойства во времени, происходит постоянный процесс регенерации сернокислотной эмульсии, который требует индивидуального подхода и выборочного извлечения их из прудов-накопителей с реорганизацией процесса нейтрализации и утилизации [2]. В то же время кислые смолы являются ценными вторичными материальными ресурсами. Кислотная смола-это многокомпонентная дисперсная система, в которой соотношение компонентов определяется типом сырья, подверженного действию сульфонирующего агента и условиям процесса.

Обычно она густая, вязкая, с острым кислым запахом жидкость.

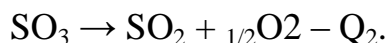
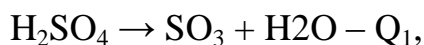
Свойства кислой смолки:

- 1) коррозионная агрессивность к металлу;
- 2) не стабильна, т.е. окисляется и затвердевает на воздухе — это является проблемой при ее транспортировании.

Химический состав кислой смолки представляет большую опасность для окружающей среды. Кислая смолка имеет множество составляющих, таких как: смолистые вещества, продукты полимеризации ненасыщенных углеводородов, а содержание свободной H_2SO_4 в гудронах может достигать до 70% от массы. Так же опасным для экологии является и способ хранения гудронов — в форме обычных озер или прудов-накопителей.

Сложный химический состав кислых гудронов, их способность изменять свойства и состав под воздействием внешних факторов, их высокая реактивность и коррозионная стойкость не позволяли использовать и обрабатывать их универсально. Кислые гудроны имеют сложный химический состав, они имеют нестабильные свойства и изменяющийся состав под воздействием внешних факторов, являются очень реакционно-способными. Все это мешает разработать универсальный способ их утилизации и переработки.

В основе высокотемпературного процесса лежат реакции термической диссоциации серной кислоты:



Все методы высокотемпературного разложения кислых гудронов сводятся к снижению их в смеси с углеродсодержащим топливом или сероводородом с получением сернистого газа.

На основе кислых гудронов так же могут производить поверхностно-активные вещества (ПАВ), этот процесс основан на высокой поверхностной активности сульфокислот и сульфонатов, входящих в их состав.

Существует два вида кислой смолки: как продукт очистки сырого бензола и кислая смолка цеха улавливания коксохимического производства.

Кислая смолка, являющаяся смесью продуктов полимеризации непредельных соединений и каменноугольной смолы, обладает высокими плотностью, вязкостью, температурой размягчения, и в ее составе содержится свободная серная кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и другие различные соли и оксиды [5].

Кислую смолку можно использовать в различных целях. Ее рационально добавлять к шихте при коксовании и есть возможность использовать при производстве различных видов битума, для получения диоксида серы и последующей переработкой его в серную кислоту. Смолку также используют как добавку к цементному клинкеру для интенсификации помола и активизации твердения цемента, как добавку к шихте при производстве керамзита.

Кислая смолка как отход коксохимического производства исследовалась на предмет использования в качестве восстановителя для производства синтетического пигмента ультрамарина.

Кислая смолка на 90-95% (на сухое вещество) состоит из органических углеродных соединений, среди которых:

- ароматические (бензольные углеводороды, нафталин, антрацен);
- кислородосодержащие (фенол, крезолы);
- серосодержащие (тиофен, тионафтен).

Анализ маточного раствора, выделенного из смолки, %: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - 30-40; H_2SO_4 - 0,5-2,0 [6].

Все смолки сульфатных отделений хорошо растворяются в фенолах и смешиваются с кислой смолкой цеха ректификации бензола, полимерами поглощающего масла, с поглощающим маслом с образованием однородной легко текучей дисперсии.

Нерастворимые в толуоле вещества (свободный углерод) смолки являются частицами, которые имеют избирательную смачиваемость в системе масло-вода, благодаря содержанию гидрофильных веществ, а также частичной гидрофиллизации поверхности углеродных частиц обработкой серной кислоты в процессе улавливания аммиака, поэтому эти вещества могут служить эмульгаторами в системе масло-вода.

Кислая смолка сульфатных отделений является смесью маточного раствора и органических соединений. Содержание в смолке H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ представлено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Содержание в смолке H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$

Способ улавливания аммиака	Содержание кислой смолки, % от фактической массы		
	H_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	вода
Сатураторный	0,5-2,5	3,5-8,0	10-18
Бессатураторный	1,5-2,5	30	40-60

Для сокращения потерь маточного раствора из смолки и достижения стабильности этого ухода используют сепараторы.

Специфические свойства смолки обуславливаются главным образом характером органических примесей в используемых сульфатных производствах, отработанных серных кислотах, а также содержанием смоляного тумана в коксовом газе. Специфические свойства имеет смолка при использовании в сульфатных отделениях отработанных кислот от производства синтетических спиртов и регенерированных кислот цехов ректификации бензола КХП, перерабатывают смолу пиролиза (нефтяное сырье), особенно в сочетании с очисткой смоляного тумана в электрофильтрах.

В первом случае образовавшаяся смолка является тонкодисперсной суспензией твердых органических частиц в кислом растворе $(NH_4)_2SO_4$. После нейтрализации аммиачной водой органический продукт образует осадок твердых

углеродных частиц, фильтруя который, получают шихтообразный сыпучий продукт. Продукт не мерзнет при охлаждении до -30°C , не растворяется в каменноугольных маслах.

Характерной особенностью вторых смолкок является необычно высокая вязкость и затвердевание при хранении на воздухе как результат взаимодействия двух факторов:

- содержание в регенерированной кислоте смеси различных продуктов сульфирования непредельных соединений линейного и кольчатого строения (кислых и средних эфиров H_2SO_4), способных образовывать продукты глубокой полимеризации;

- очистка прямого коксового газа от смольного тумана, благодаря чему снижается содержание каменноугольной смолы в кислой смолке, являющейся растворителем для продуктов полимеризации. Протеканию глубокой полимеризации способствует контакт с воздухом.

При предотвращении контакта смолки с воздухом протекание глубокой полимеризации прекращается, смолка приобретает текучесть и становится транспортабельной.

1.1.1 Характеристика технологического процесса образования кислой смолки сульфатного отделения

Кислая смолка сульфатного отделения образуется как избыточный продукт при процессе улавливания аммиака из коксового газа серной кислотой и является результатом нескольких одновременно протекающих процессов, основными из которых являются полимеризация непредельных соединений коксового газа под действием серной кислоты и конденсации каменноугольной смолы из газа. Раствор продуктов полимеризации в каменноугольной смоле является смолкой и ее главной углеводородной составляющей.

Образования этой смолки характерно для всех КХП, за исключением производства, где получают концентрированную аммиачную воду. Получение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ остается доминирующим способом использования NH_3 коксового газа.

Совершенствование этого способа как в варианте сатураторного, так и бессатураторного процессов, совершенствования технологии первичного охлаждения коксового газа, очистка его от смолы не приведет к ликвидации кислой смолки.

После проведения процесса нейтрализации кислую смолку применяют для производства дорожных дегтей. Возможно использование кислой смолки вместо столярного клея. Смолистые отходы коксохимического производства имеют применение в строительстве, а также могут быть обратно введены в основной цикл в качестве составляющего для шихты коксования [7].

Кислая смола как продукт кислотной очистки сырого бензола, является отходом коксохимического производства.

Физические свойства кислой смолки:

- 1) густая вязкая масса;
- 2) имеет свойство уплотняться под действием глубокой полимеризации непредельных углеводородов.

Удельный вес кислой смолки - 1,191 [8]. Химический состав кислой смолки представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Химический состав кислой смолки

Содержание, %						
бензольные углеводороды	сульфит- ная сера	общая сера	зола	сульфо- кислоты	вода	свободная кислота
19,02	4,21	6,88	0,479	17,74	21	16,61

1.1.2 Кислая смолка сульфатного отделения

Кислая смолка, образовавшаяся в сатураторах сульфатного отделения, после отстоя маточного раствора до содержания его в смолке 2,7% имеет кислотность 1,3% и почти не растворяется в воде. Кислая смолка имеет следующий средний состав, приведенный в табл. 3 [10]. В органической массе содержится 4-12% нафталина. Состав кислой смолки указан в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Состав кислой смолки

Показатель	Содержание, %
Растворимые в толуоле	50-70
Зола	5-10
Железо	2-3
Циан	1-3
Сера	2-12

Объемобразования кислой смолки сульфатного отделения определяется эффективностью первичного охлаждения, способом получения сульфата аммония и переработки отработанной кислоты от полимеризационной мойки нафталином. Отработанная кислота используется в цехе улавливания в сатураторном процессе[11].

При нейтрализации кислой смолки аммиачной водой в производственных условиях была получена нейтральная смолка с характеристикой, приведенной в таблице 1.5 [12].

Таблица 1.5 – Характеристика нейтральной кислой смолки

Показатель	Содержание
рН	6,5-7
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,2
Вязкость, ед. Ву	20
Содержание, %:	
свободного углерода	18,9
сульфата аммония	3,6
нафталина	3,0
фенолов	3,1
воды	0,5
Фракционный состав, %, при отгоне до температуры, °С:	
170	1,4
270	10,5
300	20,6
Температура размягчения, °С, остатка после отгона до 300 °С	45

1.1.3 Кислая смолка в качестве вспенивателя во флотации

Так как в кислой смолке содержатся кислые эфиры серной кислоты, которые могут очень просто омыляться до спиртов, ароматических соединений, сульфокислот, то на основе этих данных можно предположить, что кислую смолку, как отход коксохимического производства, возможно применять при флотации в качестве вспенивателя. Чтобы проверить вспенивающие свойства кислой смолки брали небольшое ее количество и взбалтывали при комнатной температуре. Затем после 5 минут взбалтывания образца замеряли объем пены.

Данный опыт показал, что оптимальной степенью разбавления является 1:20.

Зависимость вспенивающих свойств кислой смолки от степени разбавления водой указана в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Зависимость вспенивающих свойств кислой смолки от степени разбавления водой

Степень разбавления (кислая смолка: вода)	Объем пены, см ³
1:5	310
1:10	430
1:20	510
1:25	450

Чтобы провести нейтрализацию смолки применяют фенольно-аммиачную воду. Фенольно-аммиачная вода на коксохимическом заводе предназначена для тушения кокса, содержание в ней аммиака 1 % и фенола 2 г/л. В кислую смолку добавляли фенольно-аммиачную воду в соотношении 1:20 и подвергали ее нагреву 5-10 минут при температуре 50-60°С и тщательно растирали до однородного состояния. После проведения данных опытов было выявлено, что нейтрализованная таким образом смолка улучшает свои вспенивающие свойства, на это указывает увеличение объема пены после встряхивания. Объем пены равен 515 см³. Приготовленная таким образом кислая смолка применялась в качестве пенообразователей при флотации угля.

Так как в составе кислой смолки более 50% углеродистого вещества, то она является вспучивающей добавкой и может быть использована при производстве керамзита. По результатам проведенных экспериментов установлено, что при добавлении 1 – 3% кислой смолки в керамзитовую массу будет получен керамзитовый гравий плотностью 250—450 кг/м³. Так же возможно использовать кислую смолку вместо солярового масла. После нейтрализации кислой

смолки появляется возможность использования ее в процессе изготовления дорожных дегтей [9].

1.1.4 Опыт утилизации кислой смолки в странах Европы и США

Пруды-накопители кислых гудронов существуют в Европе с 1920-1930 гг. и в настоящее время зарегистрированы в Великобритании, Германии, Бельгии, Голландии, а также США, Китае и других странах[14]. В Европе считается особо опасным район около г. Rieme (Бельгия). После создания в этом районе нефтехимического производства были образованы три пруда - накопителя, содержащие кислый гудрон от очистки масел посредством олеума. Было решено ликвидировать данные накопители при помощи отверждения кислого гудрона и отвержденный материал поместить в контролируемые отсеки (ячейки) на сформированном прудом пространстве[15]. После удаления кислых гудронов предполагался второй этап восстановления – переработка загрязненной земли вне территории накопителя, а на третьем этапе – переработка грунтовых вод в окрестностях накопителя[16].

Для Латвии наибольший интерес в области утилизации кислых гудронов представляют технологии использования сернокислого гудрона в качестве компонента жидкого топлива на цементных заводах и котельных[17]. Одна из компаний Латвии предложила технологию использования кислого гудрона в качестве компонентов топлива после смешивания с отработанными маслами в соотношении 1:1. Анализ выходящих газов при сжигании кислых гудронов на цементном заводе показал, что выбросы вредных веществ не возростали по сравнению с выбросами при горении котельных топлив[18]. Ситуация с состоянием кислогудронных прудов в Соединенных Штатах Америки мало чем отличается от ситуации в Европе. [19]. Для нейтрализации, стабилизации и отверждения густого слоя гудрона и прилегающего слоя земли был разработан и изготовлен мобильный перерабатывающий агрегат [20]. После этого обезвреженный гудрон вывозился на полигон [21]. В Евросоюзе основные

разработки направлены на переработку сернокислого гудрона в твердое кусковое (гранулированное) замещающее топливо для использования его для сжигания на электростанциях или цементных заводах. Завершающая стадия всех технологий переработки кислых гудронов - это санация гудроновых накопителей.

1.1.5 Кислая смолка как восстановитель для производства пигмента

Ранее на кафедре ЭиХТ впервые была использована кислая смолка для приготовления пигмента в качестве восстановителя в полимеризованном виде.

Для того чтобы получить полимеризованную кислую смолку сначала нужно количество смолки (навеску) помещали в пластиковую тару. Отвердитель, осторожно, по каплям, добавляли к навеске кислой смолки. В результате происходила сополимеризация отвердителя и кислой смолки.

После того, как образцы полимеризовали сутки при комнатной температуре, их подвергали сушке в сушильном шкафу. Образцы после полимеризации при комнатной температуре имели пастообразную консистенцию. После смешения компонентов, отметили образование коричнево-зеленоватого кольца в области мениска. Это обусловлено началом образования олигомеров после тщательного перемешивания кислой смолки с отвердителем. После тщательного перемешивания все образцы приобрели одинаковый черно-коричневый цвет.

Далее все образцы подвергали термической обработке в окислительной среде по специально разработанной технологии. Все образцы нагревались до температуры 55°C и выдерживались в течение 5 часов. После этого образцы выдерживали в сушильном шкафу так же в течение 5 часов при температурах 85; 115; 145; 200°C.

После сушки при температуре 115°C образцы из пластиковой тары были перенесены в тигли, ввиду того, что пластиковые тары могли расплавиться при дальнейшем нагревании, и продолжили сушку при 145°C.

После сушки при 145°C все образцы сначала расплавились, потеряв изначальную затвердевшую форму от пластиковой тары, а затем расплескались по тиглю, очень сильно затвердели и приохли к тиглям.

Путем дробления и измельчения отделили все образцы от тиглей. Далее кислую смолку обжигают при температуре 200°C. При температуре 200 °C заканчивали обжиг кислой смолки.

На основе отвержденной кислой смолки, термообработанной до 200°C получили пигменты, показанные на рисунке 1.1.



а)

б)

Рисунок 1.1 – Фотографии образцов П10Т1 и П10Т2:

а) образец П10Т1 б) образец П10Т2

Образец П10Т1 содержит в качестве восстановителя кислую смолку с ПАВ. Образец имеет серый цвет с небольшим количеством синих вкраплений.

Образец П10Т2 содержит в качестве восстановителя кислую смолку без ПАВ. Образец имеет равномерный синий цвет.

В работе предшественников на кафедре ЭиХТ при отверждении кислой смолки использовался обжиг при 950°C, но в данной работе было решено взять меньшую температуру, так как образцы состоят из углеродных материалов, которые коксуются преимущественно при данной температуре и не целесообразно проводить обжиг до 950°C.

Однако в работах не было исследовано влияние на восстановительные свойства исходного соотношения кислой смолки к отвердителю и влияние температурного режима.

1.1.6 Постановка цели и задач исследования

В работе объектом исследования являлась кислая смолка цеха улавливания коксохимического производства. Кислая смолка, помимо вышеперечисленного, может быть использована в качестве восстановителя, т.к. является углеродсодержащим материалом – это ее свойство взято за основу выпускной квалификационной работы.

Основная цель научно-исследовательской работы заключалась в выявлении возможности использования отвержденной кислой смолки в качестве восстановителя при производстве пигмента.

В рамках поставленной цели решены следующие задачи:

- 1 Синтез восстановителя на основе отвержденной кислой смолки с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ при различных температурах;
- 2 Проведение синтеза пигмента при определенном составе шихты и температурном режиме;
- 3 Физико-химические исследования полученных образцов;
- 4 Анализ выхода пигмента в зависимости от способа термообработки восстановителя;
- 5 Сравнительный анализ выхода пигмента в зависимости от соотношения кислой смолки и отвердителя.

1.2 Пигменты и их свойства

Пигменты-это нерастворимые в воде и масле натуральные и синтетические продукты, которые придают цвет таким материалам, как бумага и пластмассы. Красители, напротив, являются водорастворимыми красителями, хотя некоторые из них превращаются в нерастворимые красящими пигментами путем осаждения

на неорганическую основу. Цвета художников-это пигменты, которые располагаются на поверхности, взвешенной в подходящей среде, такой как масло. Массовая окраска текстильных волокон, полимеров, пластмасс и резины происходит, когда пигменты существуют в виде дисперсий. Пигменты используются в производстве красок для добавления цвета.

1.2.1 Значение пигментов и пигментированных лакокрасочных материалов в национальной экономике

Существует доступный и надежный способ защиты от коррозии – это нанесение на изделия защитных или защитно - декоративных лакокрасочных покрытий. Надежность правильно окрашенных изделий и конструкций увеличивается в 2—10 раз. Пигменты в защитных органических покрытиях выполняют несколько важных функций, таких как: ингибирование коррозии металлов, защита органического покрытия от преждевременного старения и разрушения. При выполнении данных функций пигменты повышают в несколько раз экономическую выгоду.

Большая часть пигментов используется для окрашивания зданий, причем и внешних и внутренних его поверхностей. Правильный выбор цвета и фактуры отделки жилых и производственных помещений и периодическое восстановление окраски имеют не только эстетическое, но и большое санитарно-гигиеническое и психофизиологическое значение, снижая утомляемость и повышая работоспособность людей.

До 40 % всех вырабатываемых пигментов используется в производстве пластмасс, синтетических волокон, резинотехнических изделий, линолеума, искусственной кожи, строительных материалов, керамики, а также медицинских и косметических препаратов. Оксиды свинца применяются для изготовления хрусталя и оптического стекла, аккумуляторов.

1.2.2 История развития производства и применения пигментов

Пигменты были известны человеку с глубокой древности. Об этом свидетельствуют найденные в пещерах рисунки, выполненные в доисторическую эпоху мелом, углем, оксидами железа, цветными медными и другими минералами. За 2 тыс. лет до н. э. в Древнем Египте и Греции использовались в качестве пигментов не только природные, но и искусственные: минералы, обожженные глины-охры, измельченные синие медные стекла, свинцовые белила. Свинцовые белила в начале н. э. производились уже в больших количествах не только для косметических и лечебных целей, но главным образом для окраски. К этому же времени относится начало выработки оксидов свинца — сурика и медянки. Известно было и производство сажи (технического углерода) и черной.

Промышленное производство пигментов начало развиваться в XVIII и XIX вв. Взамен ядовитых свинцовых белил промышленность начинает выпускать оксид цинка — цинковые белила, которые ранее (в I в. до н. э.) использовались лишь в качестве медицинского препарата. Возникают производства железной лазури, с 1818 г. — свинцовых кроной, с 1828 г. — синтетического ультрамарина, который ранее был известен как природный полудрагоценный минерал лазурит (ляпис-лазурь). С 1874 г. начинается производство белого пигмента литопона. В 1916 г. в Норвегии было начато промышленное производство нового белого пигмента — диоксида титана; сначала анатазной, а затем рутильной формы. Благодаря исключительно высоким пигментным свойствам, диоксид титана, несмотря на высокую стоимость, быстро вытеснил литопон и свинцовые белила.

1.2.3 Теории цвета

Цвет возникает из-за того, как красители взаимодействуют со светом. Цветные неорганические соединения часто содержат переходные металлы, в которых D-подуровень электронов расщепляется присоединенными группами, лигандами.

Степень этого расщепления отвечает за цвет. Степень окисления металлов также влияет на D-электроны и определяет цвет. Когда поглощенный свет приводит к переносу электрона из основного состояния атома в возбужденное состояние соседнего атома, происходит процесс переноса электрона или заряда.

Это объясняет цвета берлинской лазури и желтого хрома.

Хотя пигменты были связаны с красками художников, печатными чернилами и окраской синтетических полимеров, они также используются в электронике и телекоммуникациях, для поглощения света, особенно на полупроводниковых длинах волн, и в струйных принтерах, в дополнение к ксерографии (электрофотографии) и термографии.

Пигменты могут быть применены в лакокрасочной промышленности для изготовления красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок и других пигментированных материалов. Некоторые пигменты также востребованы в парфюмерии, бумажной, фармацевтической промышленности и других отраслях.

Пигментами называют белые, цветные или черные мелкодисперсные порошки, которые нерастворимы в воде, масле и в некоторых видах растворителей, используемых для изготовления красок.

1.2.4 Классификация пигментов

В настоящее время все известные пигменты классифицируют по нескольким признакам:

I. Цвет

По цвету пигменты делят на следующие группы:

1. Ахроматические (черные, белые и серые)

1.1 Белые – диоксид титана (TiO_2), свинцовые и титановые белила, литопон (ZnS -30%; BaSO_4 -70%), оксид цинка (ZnO), бланфикс (BaSO_4), тальк ($\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), мел (CaCO_3);

1.2 Серые – алюминиевая пудра, цинковая пыль;

1.3 Черные – технический углерод, сажа, черни, черный марс, костяная чернь, виноградная черная;

2. Хроматические (все цветные)

2.1 Желтые, оранжевые и красные пигменты – железистоокисные, сурьмяные, охра, марс, умбра, ван-дик и т.д.;

2.2 Синие, зеленые и фиолетовые пигменты – хромовые, кобальтовые, медные, ультрамарин и т.д.

II Назначение:

Со дня открытия пигменты использовались для декоративных целей. В настоящее время спектр их применения существенно расширился и выделяют:

1. Пигменты общего назначения;

2. Пигменты для противокоррозионных лакокрасочных материалов;

3. Пигменты специального целевого назначения, для придания изделиям специальных свойств (термо, гидрохромные, светочувствительные, металлизированные, пигменты-яды и т.д.);

4. Пигменты-наполнители, применяемые в комбинации с перечисленными выше хроматическими или ахроматическими пигментами для удешевления композиций и улучшения физико-механических показателей.

5. Пигменты для художественных красок.

III. Химический состав

По химическому составу пигменты делят на неорганические и органические, каждая из которых могут быть как природными, так и синтетическими. Природных неорганических пигментов немного, они активно применяются в строительстве, они дешевле, чем синтетические.

Их извлекают, как правило, из оксидов металлов с соответствующими цветами: оксиды железа – желтый, коричневый, красный; марганца – желтый, фиолетовый, коричневый; хрома – зеленый; кобальта – синий; меди – изумрудный, красный, ярко-зеленый; сурьмы – желтый.

Синтетические пигменты отличаются максимальной устойчивостью к влажности, атмосферным осадкам, свету и газам. Они характеризуются яркостью оттенков и постоянством химического состава, обладают защитными свойствами.

Неорганические синтетические пигменты производят путем сложных химических реакций в результате сочетания двух-трех составляющих. К такому типу пигментов относят синтетический ультрамарин. Он имеет в своем составе алюмосиликат натрия и серу.

Синтетический зеленый оксид хрома, также является представителем этого класса пигментов. Он производится в результате сложных химических реакций и имеет ряд достоинств: большую прочность, высокую устойчивость к свету, кислотам и щелочам даже при высоких температурах. Пигмент можно добавлять к пигментам любого происхождения. Часто применяется для особо важных покрытий на химических предприятиях, поверхностях труб и оборудования, подвергающихся высокой термальной нагрузке. Основной его недостаток – токсичность.

Аналогичными достоинствами обладает марс коричневый. Темно-коричневый пигмент производится при прокаливании смеси, включающей марганец, оксид железа, гидрат оксида алюминия. Отличается устойчивостью к щелочам и свету, хорошей укрывистостью и лессировочными свойствами.

К этому классу пигментов относят также киноварь, свинцовый сурик, изумрудную зелень, берлинскую лазурь и кобальт синий[22].

1.2.5 Общие методы синтеза пигментов

Производство пигментов, в отличие от производства большинства неорганических соединений, осложняется тем, что необходимо получать продукт не только определенного химического состава, но и определенной кристаллической модификации.

От кристаллического состояния зависит изоморфизм и полиморфизм, а также анизотропные качества пигментов. Оптические, магнитные, электрические свойства пигментов напрямую зависят от структуры кристаллов, их прочности и скорости, с которой они растут на стадии синтеза. Форма кристаллов влияет на атмосферостойкость, укрупненность и маслосмолемкость будущих пигментных веществ.

Бывают кубическая, игольчатая, сферическая, зернистая, чешуйчатая и пластинчатая формы кристаллов. Наиболее предпочтительными являются чешуйчатые и игольчатые формы кристаллов. На качество будущего пигмента в большой степени влияет его дисперсность и распределение частиц пигмента по размерам.

Для того чтобы соблюсти эти непростые условия в настоящее время применяют три основных метода получения пигментов:

1. Осаждение из водной среды.

Это самый распространенный метод синтеза пигментов. Подобным методом синтезируют железистоокисные пигменты (желтые), свинцовый и цинковый крон, железную лазурь и многие другие.

При подобном синтезе используют различные реакции: гидролиз, замещение, окислительно-восстановительные реакции. Для этого в качестве исходных компонентов используют несколько соединений, обладающих разной растворимостью и подбираются таким образом, чтобы получить конечный

нерастворимый продукт. На практике этот метод синтеза может осуществляться непрерывным или же периодическим способом. При использовании непрерывного способа синтеза можно легко обеспечить постоянство всех физико-химических условий при осаждении и дает возможность получать продукт со строго заданными свойствами.

Периодический способ характеризуется изменением физико-химических условий синтеза, непостоянством состава реакционной среды. Поэтому при таком методе синтеза необходимо применять различные способы управления подобным процессом, например, предварительно синтезировать зародыши; строго соблюдать режим перемешивания, порядок введения реагентов в систему и т.д.

2. Осадочно –прокалочные методы.

Прокалочные методы, как следует из названия, основаны на реакциях термического разложения. Также подходят реакции окисления или восстановления, протекающие на границе раздела фаз. Процессы полиморфного превращения также пригодны для данного метода. Таким образом можно синтезировать различные титанаты, оксиды хрома и железа.

3. Конденсация из газовой фазы.

Конденсация из газовой фазы применяется для крайне узкого числа пигментов, поскольку используются реакции гидролиза (или окислительно-восстановительные), протекающие непосредственно в газовой фазе. Метод пригоден для синтеза диоксида титана (хлоридным способом), цинковых белил, технического углерода, диоксида кремния через соответствующие хлориды[22].

1.3 Ультрамарин и метод его синтеза

1.3.1 Синтетический и природный ультрамарин

Ультрамарин, или лазурит, естественный голубой пигмент, полученный из ляпис-лазури, полудрагоценного минерала группы содалита, найденной в Афганистане. С 1000-ного года нашей эры он использовался как пигмент для настенных росписей и картин. Искусственный ультрамарин, синий пигмент переменного

состава, стал доступен в Европе в конце восемнадцатого и девятнадцатого веков. Немецкий поэт и драматург Иоганн Вольфганг фон Гете, интересовавшийся цветом, посетил одну из фабрик в 1787 году. Хотя естественные и синтетические формы ультрамарина химически подобны, они отличаются в формах частиц.

В 1828 г. Жаном Баптистом Гиметом впервые получен синтетический ультрамарин, качество которого было намного выше природного, поскольку он почти не содержал посторонних примесей. Существует как искусственный, так и природный пигмент. По составу ультрамарин - сложный алюмосиликат натрия, в который входит полисульфид натрия. Содержание: SiO_2 37 - 50%, Al_2O_3 23 - 29%, Na_2O 19 - 23%, серы 8-14%.

Соотношения могут меняться, поэтому меняются оттенки (от зеленого до фиолетового). Кристаллическая решетка всех ультрамаринов одинакова и не зависит от цвета и химического состава. Структуру лучше всего изобразить в виде сети соединенных тетраэдров AlO_4 или SiO_4 , которые окружают полость, содержащую Na^+ и S_3^{2-} . Структура ультрамарина показана на рисунке 1.2.

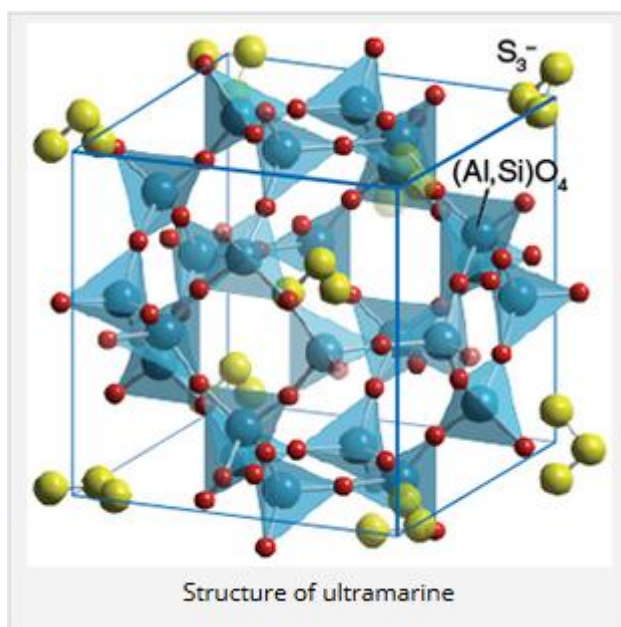


Рисунок 1.2 - Структура ультрамарина

Синтетические и натуральные ультрамарины независимо от их цвета основаны на очень похожей химической структуре: структуре бесцветного минерала содалита. Этот минерал является одним из соединений включения, которые отличаются тем, что имеют систему очень маленьких полостей (клеток).

В содалите полости настолько малы, что в эти клетки помещаются только несколько атомов. Эта структура решетки образована атомами алюминия, кремния и кислорода и содержит ионы натрия, которые, так сказать, засоряют каналы. Ультрамарин отрицательно заряженные полисульфидные ионы. Эти "запертые" ионы ведут себя иначе, чем обычная, свободная сера. Они поглощают свет определенной длины волны и образуют центр цвета. Свет другой длины волны не поглощается и излучение отражается. Какой цвет имеет пигмент, зависит от точной структуры и количества "запертых" полисульфидионов (это полисульфидные радикальные ионы, желто-зеленый S_2 , синий S_3 и красный S_4).

Особенностью этих ультрамариновых пигментов является их высокая стабильность цвета, так как сами по себе химически неустойчивые отрицательные полисульфиды защищены клетками содалита от химических атак (особенно кислородом). Цветовые центры постоянно выживают, "проглатывая" часть света, не выцветая.

Ультрамарин представляет собой синтетический алюмосиликат натрия с включением полисульфидов натрия $2(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2) \cdot Na_2S_4$. Синий ультрамарин считается светостойким, но чрезвычайно чувствительным к кислотам. Разбавленные HCl , HNO_3 и H_2SO_4 быстро разрушают пигмент, при производстве сероводорода. Уксусная кислота атакует пигмент с гораздо меньшей скоростью, чем минеральные кислоты. Современный синтетический ультрамарин часто покрывают кремнеземом, чтобы сделать его более устойчивым к кислотному воздействию. Как природный (лазурит), так и синтетический ультрамарин имеют алюмосиликатную структуру, известную как содалит с общей формулой $[Al_6Si_6O_{24}]_6$, и представляют собой форму цеолита. Алюмосиликатная сеть известна как бетта-клетка и способна заключать в себя различные

химические вещества. Внутри клетки катионы, такие как K^+ и Na^+ , анионы, такие как Cl^- и OH^- , и нейтральные вещества, такие как CO_2 и H_2O , могут быть «заключены» или захвачены. Небольшой размер пор в клетке (около 2 Å) по сравнению с молекулярным радиусом этих соединений или радиусом ионов обеспечивает сохранение частиц внутри структурного каркаса. Клетка захватывает и стабилизирует, особенно в синем ультрамарине, полисернистые анион-радикалы S_2^- и S_3^- . Радикальный анион S_3^- в первую очередь отвечает за синий цвет пигмента. Катионы действуют как противоионы и могут также играть роль в цвете пигмента. Только при высокой температуре чрезвычайно активные полисернистые анион-радикалы могут перемещаться внутрь и из клетки[35].

При комнатной температуре они не могут выйти из содалитовой клетки из-за их размера, и это объясняет стабильность пигмента. Но клетка легко разрушается кислотами, и в результате этого было описано исчезновение пигмента. Натуральный и синтетический ультрамарин представляет собой алюмосиликатный содалит, который содержит анионные радикалы серы внутри бета-клеток (см. рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Анионы S_3^- захваченные внутрь бета- клетки

Внедрение радикалов серы внутрь содалитовых блоков обеспечивает им хорошую защиту и приводит к очень высокой стабильности ультрамариновых пигментов.. Анион-радикалы S_3^- образуют глубокую синюю окраску. Другие радикалы, такие как S_2^- (желтый) и S_4^- (красный), также могут играть роль

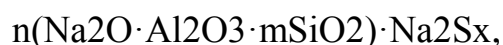
хромофоров. Эти пигменты широко используются в различных областях применения в качестве пластмасс, каучуков, мыла, моющих средств, красок, косметики, цемента, бумаги, чернил и т.д.; благодаря их стойкости окрашивания, легкости диспергирования, хорошей термической и химической стабильности, отличной светостойкости и хорошей стойкости к щелочам. Кроме того, ультрамариновые пигменты являются очень безопасными, экологичными и нетоксичными пигментами

Существует и природный ультрамарин, который получали из лазорева камня. Состав ультрамаринов является непостоянным и для объяснения этого раньше предполагали, что ультрамарин является смесью нескольких ультрамаринов, которые сами по себе являются определенными индивидуальными соединениями с постоянным химическим составом [33].

Выделение данных соединений в качестве индивидуальных из ультрамаринов так и не удалось в настоящее время.

Ультрамарин может быть белым, зеленым, синим, фиолетовым и красным. Наибольшей популярностью пользуется высококремнистый ультрамарин насыщенного синего цвета.

Все пигменты имеют одинаковую кристаллическую решетку и отвечают общей формуле:



где $n = 2 - 3$; $m = 2 - 3$; $x = 1 - 5$.

Цветовая характеристика будет зависеть от полисульфидов натрия.

Ультрамарин не обладает противокоррозионными свойствами, он малоукрывистый, но термо- и светостоек. Фотоактивен, поэтому может вызывать меление покрытий, из-за этого данный пигмент непригоден для атмосферостойких покрытий. Устойчив к щелочам, однако разрушается кислотами с выделением сероводорода. Безвреден.

Широко используется для подсинивания – устранения желтого оттенка белых лакокрасочных покрытий, строительных материалов, пластмасс, текстиля, бумаги, сахара и других материалов. Ультрамарин используется для придания цвета лакокрасочному материалу, способность защиты от коррозии пигмент краскам и эмалям не сообщает. Также ультрамарин используют для изготовления эмульсионных, известковых красок; с целью получения эмали и художественных красок. Применяется ультрамарин также для окрашивания линолеума и пластмасс. Основное количество ультрамарина расходуется при получении строительных материалов порядка 33%, пластмасс – 23% и различных красок около 32%. Красящая способность ультрамарина зависит от дисперсности, поэтому с уменьшением среднего размера частиц с 2,5 до 0,2 мкм красящая способность увеличивается вдвое.

В зависимости от назначения выпускаются различные марки ультрамарина с размером частиц от 0,2 до 40 мкм.

Голубой цвет в ультрамарине обусловлен непарным электроном в анионах радикала серы S^{3-} . Характер связи натрия и серы определяет цвет ультрамарина. В красном и фиолетовом неорганическом пигменте между серой и натрием нет связи. В синем ультрамарине они образуют тетрасульфид, а в зеленом – дисульфид.

Плотность ультрамарина составляет около 2200 – 2700 кг/м³. Укрывистость небольшая – всего около 120 г/м². Термостойкость ультрамарина - до 500 – 600 °С. Размер фракций ультрамарина может быть очень разным, от 0,5 до 10 мкм. Интенсивность цвета не зависит от степени дисперсности. Даже самый тонкодисперсный порошок будет характеризоваться интенсивностью, намного меньшей, чем у лазури. Данная характеристика определяется химическим составом. Возрастание интенсивности и насыщенности происходит с увеличением содержания серы.

В цветовой системе RAL цвет RAL 5002 определяется как ультрамариновый синий. Сегодня это цвет технического вспомогательного оборудования и, как

правило, цвет сигнала для указаний и обязательной защиты (DIN 4844). Ультрамарин разрушается под воздействием растворов кислот. При этом происходит выделение сероводорода. Но пигмент обладает достаточной устойчивостью к щелочам.

Большое влияние на состав искусственного ультрамарина оказывают условия прокаливания шихты и ее исходный состав. При влиянии данных условий получают ряд соединений с различным химическим составом и цветом, которые объединяют в одну общую группу ультрамаринов [34].

Натуральный ультрамарин – это пигмент, полученный из полудрагоценного камня лазурита. Это сложный серосодержащий алюминиевый силикат, а именно минерал лазурит в камне лазурите, который обеспечивает синий цвет. Камень можно найти только в одном месте на севере Афганистана в выдающемся качестве (высокий процент лазурита).

Производство искусственного ультрамаринового пигмента долгое время было очень сложным, но приносящим прибыль процессом. Французский Комитет еще в 1824 году выставил высокую цену тем, кто мог бы разработать способ искусственного производства ультрамарина. В 1828 году француз Гимету удалось искусственное производство, однако его опыты не были опубликованы. В то же время с Гиметом профессор Гмелин разработал в Тюбингене процедуру, которую он опубликовал. Точно так же в 1828 году Фридрих Август Кеттиг изобрел вариант искусственного ультрамарина.

В 1834 году Карл Леверкус основал первую немецкую фабрику по производству искусственных ультрамаринов. В 1845 году Вильгельму Бюхнеру удалось разработать значительно упрощенный способ производства, который привел к созданию своего ультрамаринового завода в Пфунгштадте [33].

1.3.2 Фотокаталитическая деградация связующих сред слоевсинегоцвета

ультрамарины: новый взгляд на феномен «ультрамариновой болезни» в картинах
Многие люди сообщали о выцветании, «бланшировании», «отбеливании» или «потемнении» ультрамаринового синего на картинах, и термин «ультрамариновая болезнь» часто использовался для описания этих явлений, хотя четкого объяснения никогда не было выдвинуто. Есть также много примеров хорошо сохранившихся слоев синей ультрамариновой краски на картинах, которым сотни лет. Известно, что пигмент чувствителен к кислотам, и это часто предлагается в качестве причины оптических изменений, правда ли это, остается неясным.

Различали «ультрамариновую болезнь», вызванную кислотами, и обесцвечивание («побледнение»), вызванное микротрещинами, которые рассеивают свет. Восстановить первоначальный цвет можно было, натирая картину раствором акриловой смолы и соснового масла. Клаас описал «ультрамариновую болезнь» с точки зрения «кислотного разложения» и «микротрещин» в связующем. Эти микротрещины, вызывающие отделение от частиц пигмента и, следовательно, рассеяние света, являются основой «ультрамариновой болезни»[36].

1.3.3 Получение кремнеземного ультрамарина

Кремнеземный ультрамарин получают путем объединения смеси мягкой глины, соли Глаубера (сульфата натрия), активированного угля, соды и серы.

Продукт сначала белый, но цвет быстро превращается в зеленый (зеленый ультрамарин), когда он нагревается после добавления серы. Смесь воспламеняется, и после выгорания получается желаемый синий пигмент.

Кремнеземный ультрамарин обычно получают путем нагрева смеси чистой глины (минерала), очень тонкого белого песка, серы и активированного угля в муфельной печи. В результате получается синий продукт, который, однако, часто имеет красноватый оттенок. Различные ультрамарины – синий, зеленый, красный или фиолетовый – мелко измельчают и вымываются с чистой водой.

1.3.4 Синтез синтетического ультрамарина

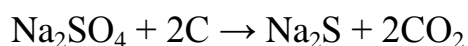
Синтез пигмента ультрамарина осуществляется двухстадийно термическим способом. Специальная шихта, которую предварительно подвергли измельчению, состоящая из алюмосиликата – каолина $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$, кальцинированной соды, серы и кислой смолки (выбранный восстановитель) брикетуют и подвергают восстановительному обжигу, методом лабиринтного затвора, без доступа воздуха. Причем в шихту добавляется ранее термически обработанный восстановитель по такому же двухстадийному способу. Первой стадией являлся окислительный обжиг с выдержкой в течение 5 часов при температурах 55 °С, 85 °С, 115 °С, 145 °С. После окислительного обжига переходим к восстановительному обжигу методом лабиринтного затвора при температурах 200 °С и 950(850) °С. В результате мы получаем полимеризованную кислую смолку (восстановитель), который в дальнейшем направляется на синтез пигмента. По достижении 450 °С при восстановительном обжиге шихты образуются полисульфиды и удаляется вода, а при 780 – 800 °С образуется зеленый ультрамарин, имеющий примерный состав: $Na_8Al_4Si_6S_4O_{24}$. Зеленый ультрамарин является промежуточным продуктом при восстановительном обжиге. Второй стадией получения пигмента является окислительный обжиг, выполняющийся с доступом кислорода воздуха и при температуре 450 °С. В результате окислительного обжига происходит удаление избытка серы и превращение промежуточного продукта в конечный - в синий ультрамарин.

1.3.5 Технологический процесс получения синтетического ультрамарина

В зависимости от типа сырья, применяемого для получения синтетического ультрамарина, выделяют два способа его производства: сульфатный и содово-серный.

При сульфатном способе производства происходит обжиг шихты, в которую входят такие соединения как: каолин, сульфат натрия, уголь или другой

восстановитель. Весь процесс заключается в проведении двух реакций: процесс восстановления сульфата натрия при 900°C углем с образованием моносulfида



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

Чтобы зеленый ультрамарин приобрел синюю окраску, полученный зеленый ультрамарин смешивают с небольшим количеством серы и проводят вторичный обжиг в окислительной среде.

На данный момент по этому типу ультрамарин не производят потому, что в результате двукратного обжига получается малосернистый пигмент, который обладает довольно низкой интенсивностью.

Содово-серный способ представляет собой обжиг шихты, которая содержит каолин, соду, серу и уголь или другой восстановитель (кислая смолка, каменноугольный пек, канифоль и т. п.). При помощи содово-серного способа возможно синтезировать ультрамарины с разной степенью кремнистости и сернистости.

В зависимости от вида печей, которые применяют для обжига ультрамарина, различают тигельный и муфельный способы производства. При использовании тигельного способа шихту подвергают обжигу в шамотных тиглях вместимостью 3...7 кг. Тигли, в которых будет производиться обжиг, располагают рядами в пламенную печь. Муфельным способом шихту помещают в муфели емкостью примерно 1 т.

В производстве применимы оба выше описанных способа. Каждый способ имеет свои особенности, а так же преимущества и недостатки.

Наиболее часто применяется тигельный способ, ввиду того, что при одинаковых объемах обеих печей, в тигельную печь вмещается большее количество шихты, чем в муфельную. Обжиг в тигельной печи происходит гораздо быстрее, чем в

муфельной печи и, следовательно, производительность тигельной печи в несколько раз больше, чем в муфельной. Например, для средней тигельной печи рост температуры происходит от 30 до 35 часов, а медленное охлаждение в закрытой – так называемый процесс томления, во время которого происходит окисление зелено-синего промежуточного продукта в синий ультрамарин (6 – 12 дней).

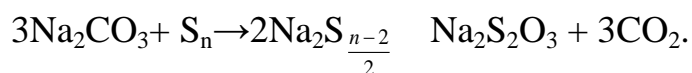
Обжиг же в муфельной печи продолжается 50 – 60 часов, а томление – от 20 дней и более.

Упрощенная схема основных процессов, протекающих при обжиге шихты:

- 1) реакция соды с серой с образованием полисульфидов;
- 2) реакция полисульфидов с алюмосиликатами, в результате которой получается зелено-синий ультрамарин;
- 3) процесс окисления при охлаждении печи зелено-синего ультрамарина в синий;

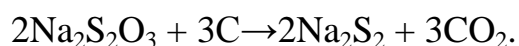
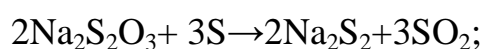
Реакция окисления происходит в результате воздействия сернистого газа и кислорода на зелено-синий ультрамарин.

В действительности при обжиге шихты протекают более сложные процессы. При 150 – 200°C: реакция между содой и серой, с образованием сульфидов и гипосульфита:

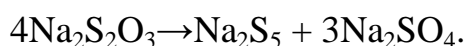


Реакция протекает при 200 – 400°C, а перестает протекать при 500°C.

В результате реакции образуется гипосульфит, который восстанавливается в сульфид серой, а при 400 – 500 °C и углеродом:



При повышенной температуре гипосульфит разлагается:



При наличии свободного кислорода в печи он проникает внутрь тиглей и окисляет серу до сернистого газа, а полисульфиды и гипосульфит – в сульфат натрия.

До 400°C восстановитель не принимает участия в проходящей реакции.

Основная часть окисляется до SO_2 при температурах 400 – 550 °C за счет процесса восстановления кислородных соединений серы.

Основными операциями технологического процесса производства ультрамарина являются:

- приготовление исходной шихты,
- термическая обработка шихты,
- отмывка полученного пигмента от водорастворимых примесей,
- сушка и измельчение пигмента.

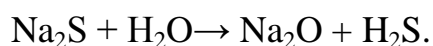
Для того чтобы приготовить исходную шихту для производства пигмента нужно взять необходимые компоненты шихты и провести тщательное их измельчение (каждый компонент отдельно). После процесса измельчения проводят смешение всех компонентов вместе в нужных пропорциях.

Измельченная и смешенная шихта будет иметь однородную структуру, что повысит качество протекаемых в ней физико-химических процессов в твердой фазе.

Кальцинированная сода, которая является компонентом шихты синтеза пигмента ультрамарина, не должна содержать бикарбоната натрия, так как при нагреве он выделяет воду:



а пары воды частично разрушают образовавшиеся сернистые соединения:



Сера должна иметь небольшую зольность, особенно если в состав золы входят окислы железа. Помимо этих компонентов в состав шихты входит так же восстановитель, в нашем случае - кислая смолка. Роль кислой смолки заключается в восстановлении кислородных соединений серы, образующихся при реакции соды с серой. Все исходные компоненты для шихты должны быть в сухом состоянии в связи с тем, что во влажном состоянии их трудно измельчать и смешивать, и к тому же влага разлагает образующиеся при обжиге сульфиды с образованием газообразного сероводорода.

Прежде чем добавлять каолин и кервуд (кремнистая добавка) в шихту, их подвергают сушке в сушильном шкафу при температуре 110°C с целью удаления излишней влаги (свободной, не связанной химически). Полное обезвоживание каолина нецелесообразно, так как это может привести к ухудшению реакционной способности шихты.

Рецепт шихты для производства ультрамарина устанавливается опытным путем и может быть изменен в зависимости от качества сырья и требований к получаемой продукции. Смешение и размол шихты производят обычно в шаровых мельницах периодического действия.

Ультрамарин долгое время получали в результате двухступенчатого процесса. Современный высокопрочный и высокосернистый ультрамарин, как правило, получают в одну стадию, в которой сырьевая смесь (шихта) с высоким содержанием серы загружается в тигли из керамического материала и обжигается для получения первичного синего ультрамарина низкой прочности и интенсивности.

Затем постепенно охлаждается в течение очень длительного периода, во время которого некоторое количество воздуха проходит через пористые керамические тигли, охлаждая и окисляя ультрамарин до получения чистого вторичного. Эта реакция сопровождается

потери от одной седьмой до одной восьмой связанного натрия в первичном ультрамарине, который превращается в сульфат натрия.

Двухступенчатый процесс, в результате которого получается первичный и вторичный ультрамарин проходит в две отдельные друг от друга ступени.

Первый этап осуществляется с существенным исключением из ультрамариновой шихты реактивных газов, таких как углекислый газ, водяной пар и, в частности, кислород, затем следует процесс окисления в условиях, обеспечивающих удовлетворительный контакт кислорода с первичным ультрамарином при повышенной температуре для окисления до вторичного ультрамарина. Двухэтапный процесс приводит к получению высокопрочного ультрамарина лучшего цвета и более насыщенного оттенка, так же отмечено заметное сокращение продолжительности цикла.

Однако даже в двухступенчатом процессе стадию окисления трудно контролировать. Хорошо известно, что окисление имеет решающее значение.

Если кислород или окисляющий агент недостаточно контактируют с первичным ультрамарином, то он не в полной мере окисляется до вторичного ультрамарина, и поэтому присутствует очень слабый и тусклый голубой цвет. С другой стороны, слишком много кислорода приводит к сверхокислению, в результате которого получается белый или серый продукт, который бесполезен.

Пористость керамических емкостей для обжига должна быть подобрана так, что количество повреждений, вызванных реактивными печными газами на первом этапе, не слишком велико, в то время как кислород может диффундировать через стенки емкости, чтобы окислить большую часть первичного ультрамарина на второй стадии. Этот метод окисления приводит к неравномерному окислению ультрамарина в тигле. Кислород поступает только через пористую стенку тигля, и

поэтому внешние слои первичного ультрамарина получают максимальное окисление, которое уменьшается к центру тигля, в результате чего внешний слой шихты может быть переокислен. При производстве некоторого количества белого или серого материала, основная часть шихты более или менее правильно окисляется до вторичного ультрамарина, а часть центра шихты может быть недостаточно окислена и поэтому сохраняет значительное количество первичного ультрамарина, который имеет тусклый синий цвет. В двухступенчатом процессе этап окисления проще контролировать, потому что проще отрегулировать все необходимые условия для процесса, особенно температуру, для более полного окисления до необходимого синего цвета.

Тем не менее, даже в двухэтапном процессе очень трудно, фактически невозможно, полностью контролировать окисление, чтобы не было чрезмерного окисления или недостаточного окисления. Полученный продукт имеет значительно более интенсивный цвет и однородность, но он не идеален [26].

1.3.6 Зарубежный способ окисления ультрамариновой шихты

Авторами патента [27] разработан новый шаг в окислении ультрамариновой шихты. Особенность данного шага в использовании двуокиси серы как окисляющегося газа вместо кислорода. Разработка была направлена на улучшение стадии окисления, будь то в обычной печи, где осуществляется одноступенчатый процесс, или при двухступенчатом процессе. Новаторской особенностью изобретения является использование диоксида серы в качестве окисляющего газа вместо кислорода. Двуокись серы обычно не рассматривается в качестве окислителя. Однако на втором шаге процесса производства ультрамарина обнаружили, что он действует как окислитель с полным преобразованием двуокиси серы в серу и кислород.

Диоксид серы, используемый авторами в патенте, имеет очень важную характеристику. Он допускает полное окисление первичного ультрамарина до вторичного ультрамарина, но независимо от того, сколько присутствует диоксида

серы, он не обладает достаточно высоким окислительным потенциалом для переокисления вторичного ультрамарина до белого или серого продукта, которые являются результатом переокисления в присутствии свободного кислорода.

Таким образом, можно проводить стадию окисления без какого-либо тщательного контроля количества диоксида серы, и, поскольку больше нет необходимости ограничивать его количество, может быть выполнен двухстадийный процесс без использования резервуаров с контролируемой пористостью на втором этапе. Другими словами, ультрамарин можно обработать с большей поверхностью контакта с двуокисью серы без любой опасности сверхокисления. Это позволяет значительно сократить время, необходимое на втором этапе или стадии окисления. При этом достигается максимальная эффективность. Совместное окисление двуокиси серы при двухступенчатом процессе возможно и при одноступенчатом процессе, но сокращение времени невозможно, так как сера должна медленно проходить через пористые стенки тигля. Вышеупомянутый патент относится к способу, в котором диоксид серы используется в качестве окислителя на протяжении практически всего этапа окисления. Это особенно важно, чтобы он использовался для последней части окисления, потому что это время, когда происходит переокисление кислородом.

При обычном производстве ультрамарина диоксид серы присутствует во время первой части стадии окисления. В шихте присутствует избыток серы, превышающий количество входящей серы в структуру вторичного ультрамарина. Этот избыток превращается по большей части в полисульфиды, которые затем превращаются в диоксид серы и сульфаты путем окисления. Преимуществом данного изобретения является то, что температурный диапазон для реакции с диоксидом серы плавающий, температуры около 200-550°C являются удовлетворительными, но авторы предпочли использовать температуру около 400-466°C. С первого взгляда можно подумать, что использование диоксида серы вместо кислорода в качестве окислителя увеличит стоимость процесса, но увеличение стоимости оправдано улучшенным качеством и более высокими

доходами. На самом деле, можно работать с меньшими затратами потому что диоксид серы превращается в серу в виде пара, которая может быть восстановлена после выхода газов.

Помимо серы, которая образуется из диоксида серы, вся сера, присутствующая в полисульфидах натрия, испаряется, за исключением той, что все еще остается в образующемся сульфате натрия. Общая сера может быть извлечена из выходных газов охлаждением, и затем серу можно повторно использовать столько, сколько необходимо. В отличие от этого метода, при использовании кислорода в качестве окислителя избыток серы в шихте выделяется в виде диоксида серы, который не только теряется, поскольку он слишком разбавлен для выгодного извлечения, но и создает серьезные неудобства для окружающих. Когда говорится об использовании диоксида серы, не подразумевается, что должен поставляться газ, полностью состоящий из диоксида серы. Такой газ может быть использован, но одинаково удовлетворительно использовать смесь диоксида серы и инертного газа, причем азот является предпочтительным разбавителем. Можно использовать смесь азота и диоксида серы, содержащую всего 5% диоксида серы, но, естественно, процесс окисления займет больше времени. Достаточно удовлетворительная смесь - это смесь, которая получается путем преобразования всего кислорода воздуха в диоксид серы, причем такая смесь составляет около 20% диоксида серы и 80% азота.

Данный способ не следует путать с экспериментом, проведенным Риттером в 1860 году, в котором Риттер обработал продукт с низким содержанием серы диоксидом серы, который был почти белым, и который он назвал белым ультрамарином. Он получил продукт грязного зеленовато-голубого цвета, «который мало похож на характерный цвет ультрамарина».

Он приходит к выводу: « что воздействие диоксида серы на белый ультрамарин удаляет часть натрия, которая составляла часть структуры, и что вещество, образованное этим удалением натрия, не является синим ультрамарином»

1.3.7 Зарубежные способы синтезирования пигмента ультрамарина

1) В патенте [28] авторами описано получение синтетического ультра-марина. Шихта для производства пигмента состояла из алюмосиликата натрия, формиата натрия, серы и каменноугольного пека. Полученную шихту перемещают в тигель и помещают тигель в электропечь при 440 °С и производят выдержку в при 440 в течение 40 минут, затем нагревают печь до 440 до 800 в течение 90 мин и выдерживают тигли с полученным продуктом при 800 еще 40 мин. После выдержки при 800 печь внутри с тиглями охлаждают до 490 °С . В результате получается полученный зеленый полупродукт, который подвергают окислению в среде SO₂ в течение 2,5 часов, затем температуру в печи опускают до 220 °С и полученный полуфабрикат выдерживают при 220 °С в течение 4 часов. Полученный пигмент полуфабрикат размалывают.

2) В патенте [29] авторами был описан процесс получения синтетического ультрамарина. Первым шагом является приготовление шихты, состоящей из 960 г прокаленного белого шлама, 230 г воды, 740 г серы и 70 г пека. Шихту загружают в печь и нагревают в течение 26 часов до температуры 800 °С, выдерживают образец при данной температуре 8 часов, а затем охлаждают.

Далее шихту окисляют при температуре не выше 720 °С в течение 5-10 часов и постепенно охлаждают до 360 °С в течение 6 суток. Полученный полуфабрикат отмывают от водорастворимых солей и подвергают – мокрому помолу, сушке и просеву.

Данный способ приготовления шихты позволит ультрамарин с повышенной красящей способностью, а так же значительно повышает возможность применения данного пигмента в различных областях промышленности.

Выводы по разделу один

Представлены этапы развития методов переработки кислой смолки, рассмотрены виды кислой смолки и возможности ее применения в различных отраслях промышленности. Рассмотрены методы утилизации кислой смолки в Европе, США и России. Описаны виды неорганических пигментов, их химические свойства, способы их получения. Изучены свойства ультрамарина, два способа его получения, новаторские подходы к его синтезу.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объект исследования – пигмент ультрамарин, который был синтезирован на основе взаимодействия каолина, кальцинированной соды, кервуда, а также с кислой смолкой, являющейся отходом коксохимического производства, полимеризованной отвердителем. Были получены материалы твердого агрегатного состояния, которые имели различный цвет в зависимости от термообработки восстановителя и наличия или отсутствия поверхностно-активного вещества (ПАВ).

2.2 Компоненты шихты

Для синтеза пигмента использовался содово-серный метод, который состоит в прокаливании шихты их каолина, кальцинированной соды, кремнистой добавки (кервуда), серы и восстановителя(отвержденная кислая смолка).

Кальцинированная сода (карбонат натрия) – это натриевая соль угольной кислоты, химическая формула которой Na_2CO_3 . Она имеет способность быстро поглощать влагу из окружающей среды, в связи с этим карбонат натрия рекомендуется хранить в закрытых емкостях или помещениях с низкой влажностью. В природе кальцинированная сода имеет большое распространение, часто в подземных пластах в виде грунтовых рассолов или минералов в морях и озерах. Существуют разные способы получения кальцинированной соды из химических соединений.

Кальцинированная сода имеет более сильную щелочную реакцию – рН 11.

Это безводный, серовато-белый, без запаха, водорастворимый порошок Na_2CO_3 , используемый для производства стекла, керамики, мыла, бумаги, нефтепродуктов, натриевых солей, в качестве моющего средства, для отбеливания и для очистки воды. Для синтеза была использована кальцинированная сода ЧДА.

Белая глина или каолин является осадочной горной породой вулканического происхождения. Основа белой глины это минерал каолинит.

Так же в составе каолина присутствуют такие примеси, как: примеси кварцев, полевых шпатов, слюды, окиси алюминия и железа.

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.

Сера – очень распространенный элемент в составе земной коры. Может встречаться в двух состояниях: в свободном и связанном состоянии. Имеет различные полиморфные кристаллические модификации (ромбическая и моноклинная). Обе эти формы образованы восьмичленными циклическими молекулами S_8 . Для синтеза была использована сера ЧДА.

Разновидность: вулканит - (селенистая сера) оранжево-красного, красно-бурого цвета. Сера способна загореться от спички и имеет голубое пламя, при горении образуется сернистый газ, с удушливым и резким запахом. Температура плавления серы составляет $112,8^{\circ}C$. Температура воспламенения $248^{\circ}C$. Сера растворяется в сероуглероде. Большая часть (три четверти) от добытой серы идет на производство серной кислоты.

В сельском хозяйстве сера применяется для отравы от вредителей, в бумажной промышленности применяется и в резиновой промышленности для вулканизации каучука. Сера применяется для производства пороха, спичек, в фармацевтике, стекольной, пищевой промышленности.

Кервуд – кремнистая добавка к шихте. Уникальность кервуда заключается в сочетании свойств, которые в настоящее время довольно востребованы при изготовлении объектов из композитов для разных отраслей: машиностроения, строительства, городского хозяйства, энергетики, нефтяной и газовой отрасли и т.д. Для получения пигмента был применен кервуд фракции 0,3-0,6мм мытый. Для производства кремнистой добавки Kerwood® применяются диатомит или трепел, которые образованы окаменелыми останками диатомовых водорослей более 30

миллионов лет назад. Состоит диатомит на 65–90% из оксида кремния (SiO_2) и устойчивых оксидов (Al_2O_3 , Fe_2O_3 и другие).

Этапы производства кервуда:

- 1) Измельчение сырья;
- 2) Сушка сырья;
- 3) Замес шихты;
- 4) Грануляция;
- 5) Вспенивание;
- 6) Разделение по фракциям.

В качестве восстановителя была использована отвержденная кислая смолка. О ней было рассказано в части 1.1.

2.3 Этапы изготовления образцов

Компонентный состав шихты приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав шихты

Название компонента шихты	Количество, % масс.	Количество компонентов в расчете 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

Чтобы получить готовую шихту нужно выполнить 5 последовательных этапов:

- 1) предварительно подготовить сырьё для производства пигмента;
- 2) произвести размол и растирание компонентов шихты;
- 3) смешение;
- 4) окончательная подготовка перед обжигом;
- 5) обжиг.

2.3.1 Предварительная подготовка сырья

Предварительный этап включает в себя высушивание каолина и кервуда в сушильном шкафу. В фарфоровую посуду берут навески каолина и кервуда и взвешивают на аналитических весах, помещают в сушильный шкаф для сушки при температуре 110 °С. Процесс сушки продолжают пока масса не станет постоянной. Затем вынимают навески и помещают в эксикатор с целью охлаждения до комнатной температуры.

2.3.2 Размол и растирание компонентов шихты

Размол нужен для того, чтобы сделать массу шихты более однородной и равномерно распределить компоненты шихты. Размолу подвергся восстановитель (отвержденная кислая смолка). Размол осуществляется в ступке.

2.3.3 Смешение

Наиболее важный этап в процессе приготовления шихты – смешение компонентов. После того, как каолин и кервуд были высушены в сушильном шкафу, и отвержденная кислая смолка была подвержена помолу, все компоненты взвешиваются на аналитических весах, а затем смешиваются в ступке. Смешивание в ступке проводится для того, чтобы измельчить твердые материалы и для лучшего контакта компонентов между собой.

2.3.4 Окончательная подготовка перед обжигом

Проводится восстановительный обжиг с помощью, так называемого, лабиринтного затвора. Для лабиринтного затвора нам понадобились тигли № 5 высокие и тигли № 6 низкие, а так же асбестовая бумага. Бумага была использована для изолирования проб от доступа кислорода воздуха, т.е. для создания восстановительной атмосферы. В качестве пересыпки была использована коксовая мелочь. Для начала берем асбестовую бумагу, вырезаем из нее кружки чуть большего диаметра, чем наши тигли, и смачиваем под водой, но

не более 30 секунд, затем удаляем излишки воды. В высокий тигель помещают ультрамариновую шихту и сверху помещают кружки асбестовой бумаги, хорошо прижав края бумаги к тиглю. Для наибольшей изоляции помещаем два слоя асбестовой бумаги внутрь высоких тиглей с образцами. Низкий тигель №6 с верхним диаметром 75 мм осторожно одевают на высокий тигель №5 и так же осторожно переворачивают конструкцию.

Затем в низкий тигель №6 насыпается пересыпка. Изображение лабиринтного затвора показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Пример лабиринтного затвора

2.3.5 Обжиг

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

После восстановительного обжига печь оставляют остывать до 20 °С.

Затем разбирают лабиринтный затвор, снимают асбестовую бумагу для хорошего контакта с кислородом на окислительной стадии обжига.

Таблица 2.2 – Режим термической обработки

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 20 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная

Продолжение таблицы 2.2

От 400 до 950	нагревание	восстановительная
950	1	восстановительная
От 950 до 20	охлаждение	восстановительная
От 20 до 500	нагревание	окислительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная
От 200 до 20	охлаждение	окислительная

2.4 Физико-химические методы испытаний пигментов

2.4.1 Метод определения массовой доли растворимых веществ

Настоящий стандарт [25] имеет распространение на 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, глазурированного 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 ГОСТ25336 – 82, заполненный прокаленным хлористым кальцием по ГОСТ450 – 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.

Метод определения:

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

Навеску в стакане смачивают водой (несколько капель из пипетки). Приливают 200 мл воды, содержимое в стакане перемешивают и кипятят в течение 5 мин.

После кипячения стакан с суспензией быстро охлаждают до комнатной температуры под холодной водой и затем помещают в мерную колбу, доводя объем до метки дистиллированной водой. Содержимое в колбе тщательно перемешивают, и фильтруют через фильтр до получения прозрачного фильтрата. Отбирают 100 мл 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.

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 [31].

2.4.2 Рентгеновская порошковая дифрактометрия

Рентгеновская порошковая дифрактометрия дает возможность качественно и количественно распознавать различные фазы в их смеси, взяв за основу анализ дифракционной картины, которая создается облучением исследуемого образца рентгеновскими лучами. Основными достоинствами рентгенографического анализа являются высокая точность и быстрота определения; метод – прямой, так как дает сведения непосредственно о структуре вещества; для данного исследования требуется малое количество вещества (не более 0,1 г); анализ проводится без разрушения образца; метод позволяет оценить количество фаз в смеси.

Соответствующий прибор называют порошковым дифрактометром.

Основные применения:

Рентгеновый анализ:

- 1) Определение качественного состава образца
- 2) Полуколичественное определение компонентов образца
- 3) Определение кристаллической структуры вещества:
- 4) Точное определение параметров элементарной ячейки
- 5) Определение расположения атомов в элементарной ячейке (метод анализа Rietveld)
- 6) Определение размера кристаллов (когерентные области рассеивания) поликристаллического образца
- 7) Исследование текстуры в поликристаллическом материале.

Анализ рентгеновской фазы образцов был проведен на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV [32].

Выводы по разделу два

Предоставлен состав шихты, описание компонентов шихты. Составлен процесс синтеза образцов, были описаны этапы изготовления партии. Был разработан температурный режим шихты и выбраны методы изучения полученных образцов.

3 СИНТЕЗ ВОССТАНОВИТЕЛЯ И ПИГМЕНТА

3.1 Отверждение кислой смолки по определенной технологии

Прежде чем начинать синтезировать пигмент и использовать кислую смолку в качестве восстановителя, ее необходимо полимеризовать. Чтобы полимеризовать кислую смолку нужно добавить к ней отвердитель.

После того, как образцы полимеризовались сутки при температуре 21°C (температура в комнате), их подвергли сушке в сушильном шкафу.

Образцы после полимеризации при комнатной температуре имели пастообразную консистенцию. Погружали образцы в пластиковую тару и с целью отслеживания веса навески в ходе сушки в сушильном шкафу, ниже, в таблице 3.1 приведены значения веса пластиковой тары для каждой навески.

Таблица 3.1– Вес пластиковой тары для навесок

Номер пластиковой тары	Вес тары, г
Стакан № 1	3,10
Стакан № 2	3,14
Стакан № 3	3,12
Стакан № 4	3,18

Исходное соотношение кислой смолки и отвердителя для процесса отверждения составляет 8:1. Для того, чтобы отвердить кислую смолку было рассчитано количество отвердителя, которое необходимо добавить к кислой смолке. Так же рассчитано количество ПАВ (ОП-10) для образцов 3 и 4. Расчет ведем на 30 грамм и для исходного соотношения 8:1 мы получаем состав смеси : кислая смолка – 26,66 г., отвердитель – 3,33 г., ОП-10 – 1,5 г (сверх массы исходной смеси). Практический состав смеси отражен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Состав смеси кислой смолки (КС) с фурфуроловым спиртом для отверждения

Номер образца	Кислая смола, г	Отвердитель, г	ОП-10
1	26,64	3,38	-
2	26,66	3,38	-
3	26,64	3,32	1,54
4	26,62	3,34	1,50

Далее все образцы подвергаются термической обработке в окислительной среде по специально разработанной технологии. Все образцы нагревались до температуры 55°С и выдерживались в течение 5 часов. В таблице 3.3 отображены вес исходной смеси до сушки при температуре 55°С и после того, как образцы извлеклись из сушильного шкафа. Это сделано с целью постепенного отслеживания количества выделившихся летучих веществ.

Таблица 3.3- Вес образцов после сушки при 55°С.

№ образца	Вес исходной смеси, г	Вес смеси после сушки при 55°С
1) КС+Отв.	30,02	28,66
2) КС+Отв.	30,04	29,75
3) КС+Отв.+ОП-10	31,5	29,55
4) КС+Отв.+ОП-10	31,46	29,17

После этого образцы выдерживали в сушильном шкафу так же в течение 5 часов при температурах 85°С; 115°С; 145°С; 200°С. Провели еще одну параллель между исходным весом смеси и после сушки при температуре 115°С. Значения указаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Вес смеси до сушки и после сушки при 115°С

№ образца	Вес исходной смеси, г	Вес смеси после сушки при 115°С
1) КС+Отв.	30,02	25,72
2) КС+Отв.	30,04	25,66
3) КС+Отв.+ОП-10	31,5	26,92
4) КС+Отв.+ОП-10	31,46	26,34

Как видно из таблиц 3.2 и 3.3, при постепенном увеличении температуры сушки вес смеси значительно уменьшается, что говорит о правильности проведения процесса и выделении летучих веществ.

На рисунке 3.1 показана фотография внешнего вида образцов после сушки при 115°С.



Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов после сушки при 115°С

После сушки при температуре 115°С образцы из пластиковой тары были перенесены в тигли, ввиду того, что пластиковые тары могли расплавиться при дальнейшем нагревании, и продолжили сушку при 145°С.

При соотношении кислой смолки к отвердителю 8:1 после сушки при 145°C все образцы сначала расплавились, потеряв изначальную затвердевшую форму от пластиковой тары, а затем очень сильно затвердели и присохли к тиглям.

Путем дробления и измельчения удалось отделить все образцы от тиглей для дальнейшей сушки при более высоких температурах с использованием метода лабиринтного затвора. При температуре 145°C заканчивается окислительный обжиг. Далее, с 200°C, начинается стадия восстановительного обжига смеси. Проводится восстановительный обжиг с помощью, так называемого, лабиринтного затвора. Для лабиринтного затвора нам понадобились тигли № 5 высокие и тигли № 6 низкие, а так же асбестовая бумага. Бумага была использована для изолирования проб от доступа кислорода воздуха, т.е. для создания восстановительной атмосферы. В качестве пересыпки была использована коксовая мелочь. Для начала берем асбестовую бумагу, вырезаем из нее кружки чуть большего диаметра, чем наши тигли, и смачиваем под водой, но не более 30 секунд, затем удаляем излишки воды. В высокий тигель помещают ультрамариновую шихту и сверху помещают кружки асбестовой бумаги, хорошо прижав края бумаги к тиглю. Для наибольшей изоляции помещаем два слоя асбестовой бумаги внутрь высоких тиглей с образцами. Низкий тигель №6 с верхним диаметром 75 мм осторожно одевают на высокий тигель №5 и так же осторожно переворачивают конструкцию.

Затем в низкий тигель №6 насыпается пересыпка. Изображение лабиринтного затвора показано на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Пример лабиринтного затвора

В таблице 3.5 наглядно показан температурный режим обработки образцов кислой смолки с отвердителем вместе с ПАВ(3,4 образцы) и без ПАВ(1,2 образцы).

Таблица 3.5 – Температурный режим обработки восстановителя

№ образца	Температура, °С	Время выдержки, ч	Среда
Все образцы	От 21 до 55	нагревание	окислительная
	55	5	окислительная
	От 21 до 55	нагревание	окислительная
	85	5	окислительная
	От 21 до 115	нагревание	окислительная
	115	5	окислительная
	От 21 до 145	нагревание	окислительная
	145	5	окислительная
	От 21 до 200	нагревание	восстановительная
	200	5	восстановительная
1 и 3	От 21 до 850	нагревание	восстановительная
1 и 3	850	1	восстановительная

3.2 Синтез пигмента

Содержание компонентов в шихте представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Состав ультрамариновой шихты

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

3.2.1 Синтез пигмента на основе термообработанного до 200°С восстановителя.

Получаем пигмент на основе восстановителя (кислой смолки), который прошел термообработку не до 850°С, а только до 200 °С. Состав шихты и температурный режим остаются прежними.

Результаты окислительного обжига образцов 2 без ПАВ и 4 с ПАВ показаны на рисунке 3.7.

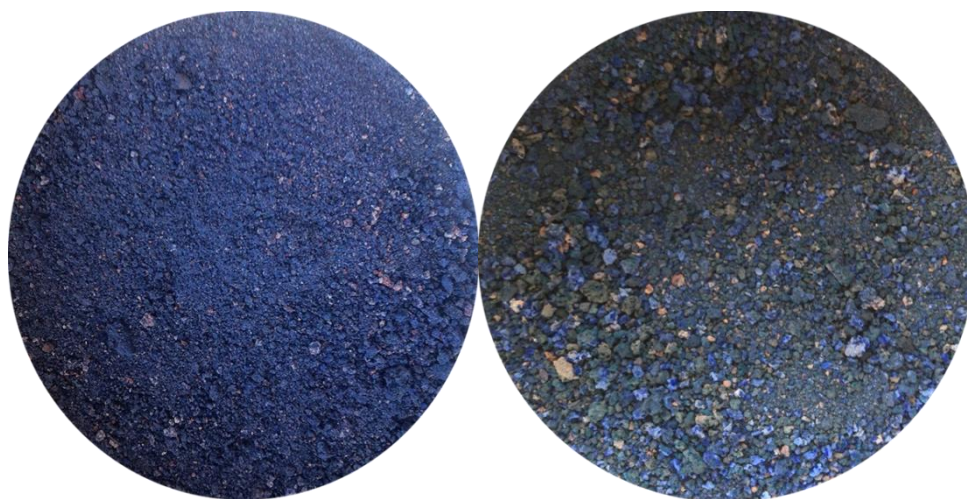


Рисунок 3.7 – Образцы 2 и 4 после окислительного обжига:

а) без ОП-10 б) с ОП-10

При восстановителе, обработанном до 200°C, оба образца получились практически одинаковыми по цвету и вкраплениями. Второй и четвертый образец имеют синий цвет с тусклыми голубыми вкраплениями.

В качестве сравнения взяты фотографии образцов, из других выпускных квалификационных работы с кафедры ЭиХТ, при восстановителе так же обработанном только до 200°C при наличии и отсутствии ПАВ, различие только в соотношении кислой смолки и отвердителя (см. рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Сравнение образцов при разном соотношении кислой смолки и отвердителя без ПАВ:

А) соотношение 8:1 б) соотношение 2:1 в) соотношение 4:1

Анализируя рисунок можно увидеть, что наиболее удачные образцы с хорошим синим цветом и минимум вкраплений это образцы с соотношениями 8:1 и 4:1.

Так же решено провести сравнение образцов с предыдущими соотношениями, но уже в присутствии ПАВ. Сравнение показано на рисунке 3.9.



Рисунок 3.9 – Сравнение образцов при разном соотношении кислой смолки и отвердителя с ПАВ:

А) соотношение 8:1 б) соотношение 2:1 в) соотношение 4:1

Из рисунка видно, что самый удачный образец получился при соотношении кислой смолки и отвердителя 8:1, остальные образцы получились почти полностью серыми с вкраплениями синего цвета. Самый плохой образец получился при соотношении 4:1.

3.2.2 Синтез пигмента на основе термообработанного до 850 °С восстановителя

Синтез велся двухступенчато. После первого обжига в восстановительной среде получался зеленый продукт, который при повторном обжиге в окислительной среде превращался в синий ультрамарин. На рисунке 3.2 показан зеленый ультрамарин двух образцов (1 образец без ОП-10, 3 образец с ОП-10) с красными вкраплениями, который получился после восстановительного обжига в лабиринтном затворе. В данных образцах был использован восстановитель, который получен термообработкой до 850 °С. Практический компонентный состав шихты образцов 1 и 3 показан в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Практический компонентный состав шихты образцов 1 и 3

Наименование компонентов	Образец 1	Образец 3 (с ОП-10)
	Содержание компонента, г.	
Сера	9,596	9,606
Каолин	8,402	8,402
Кервуд (кремнистая добавка)	1,650	1,650
Восстановитель (кислая смолка)	1,054	1,050
Кальцинированная сода	9,308	9,309

На рисунке 3.2 показаны фотографии полученного двухстадийно ультрамарина в образцах 1 и 3.

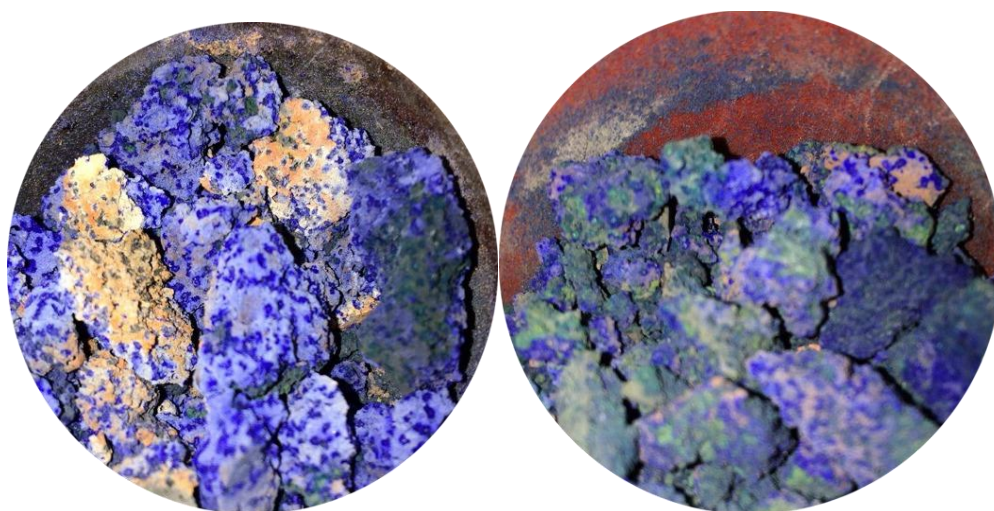


Рисунок 3.2 – Фотографии образцов 1 и 3:
а) образец 1 без ОП-10 б) образец 3 с ОП-10

В образце 1 до растирания пигмента в порошок преобладает голубой цвет с ярко синими вкраплениями, а в образце 3 помимо синих вкраплений присутствуют так же зеленые. Это говорит о том, что некоторые слои пигмента не достаточно контактировали с кислородом воздуха и вследствие этого не произошло изменение окраски с зеленой на синюю. Температурный режим получения пигмента указан в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Температурный режим получения пигмента

Температура, °С.	Время выдержки, ч	Среда
От 20 до 400	нагревание	восстановительная
400	1	восстановительная
От 400 до 950	нагревание	восстановительная
950	1	восстановительная
От 950 до 20	охлаждение	восстановительная
От 20 до 500	нагревание	окислительная
500	2	окислительная
От 500 до 200	охлаждение	окислительная
200	2	окислительная
От 200 до 20	охлаждение	окислительная

Растертый до порошка ультрамарин образцов 1 и 3 показан на рисунке 3.3.

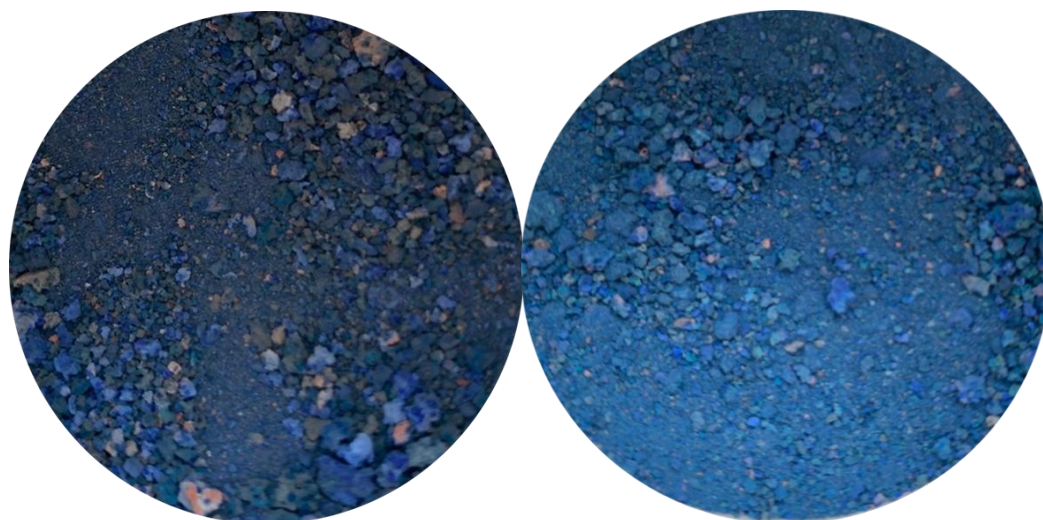


Рисунок 3.3 – Фотографии образцов 1 и 3:
а) образец 1 без ОП-10 б) образец 3 с ОП-10

Образец 1 имеет неоднородный синий цвет с голубыми, и серыми вкраплениями. Образец 3 имеет более однородный синий цвет с некоторым количеством зеленых вкраплений.

В качестве сравнения были взяты фотографии образцов из другой выпускной квалификационной работы, ультрамарина, для сравнения с полученным образцом в данной работе при соотношении для восстановителя (кислая смолка) с отвердителем 2:1 без ПАВ (ОП-10), причем кислая смолка в обоих образцах была подвержена термической обработке до 850°C. Фотографии сравнения образцов указаны на рисунке 3.4.

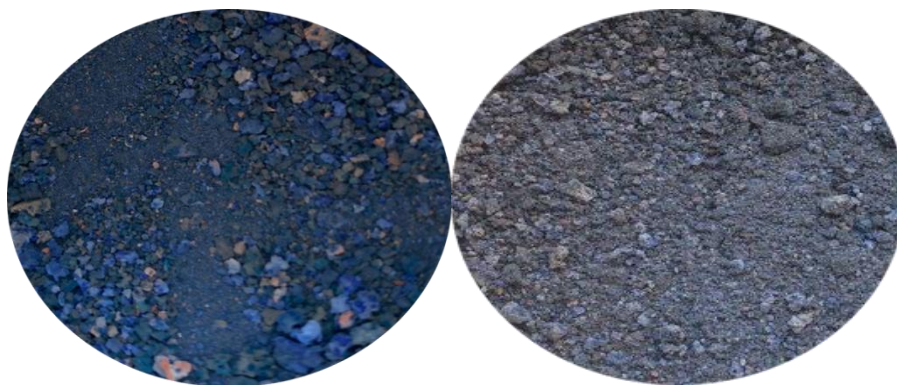


Рисунок 3.4 – Фотографии образцов сравнения ультрамарина без ПАВ при различных соотношениях восстановителя с отвердителем:

а) соотношение 8:1 б) соотношение 2:1

Из рисунка 3.4 видно, что пигмент, полученный при соотношении восстановителя с отвердителем 8:1 без ПАВ наблюдается более насыщенный синий цвет с светлыми голубыми вкраплениям, тогда как при соотношении 2:1 пигмент почти весь серый, с небольшим количеством вкраплений бледно-синего цвета.

Так же в качестве сравнения взяты образцы из другой работы при тех же соотношениях (8:1 и 2:1), но уже с содержанием ПАВ (ОП-10), где кислая смолка так же была термообработана до 850°C. Фотографии образцов показаны на рисунке 3.5.

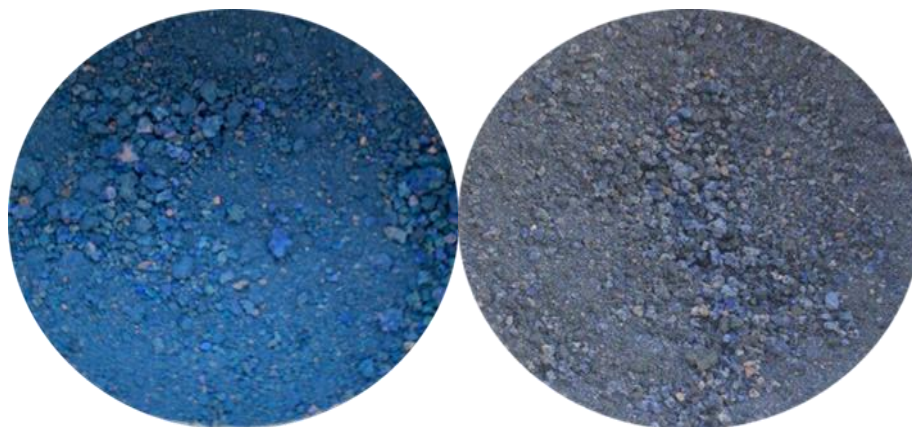


Рисунок 3.5 – Фотографии образцов сравнения ультрамарина с ПАВ с различным соотношением восстановителя к отвердителю:

а)соотношение 8:1 б)соотношение 2:1

Как видно из представленного рисунка, пигмент, полученный при соотношении восстановителя с отвердителем в восстановителе 8:1 и добавлении ПАВ получился более насыщенного и глубокого синего цвета, нежели образец с соотношением 2:1. В образце 2:1 имеются лишь небольшие вкрапления синего пигмента.

Выводы по разделу три

Была представлена информация о всех полученных образцах, температурном режиме, при котором были получены образцы. Приведены фотографии сравнения готовых образцов при различных соотношениях восстановителя к отвердителю. Представлены фотографии образцов, описан внешний вид образцов. При добавлении кислой смолки удалось получить окрашенные образцы, что свидетельствует о том, что отвержденная кислая смолка может использоваться в качестве восстановителя для синтезирования пигмента ультрамарина.

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Влияние окислительного обжига на цвет полученного пигмента

Окислительный обжиг является очень важной стадией в процессе получения синтетического ультрамарина. Значимость окислительного обжига можно проследить на разнице до начала окислительной стадии обжига. На рисунке 4.1 представлена разница в цвете образцов до начала окислительной стадии обжига. На рисунке 4.2 представлены образцы прошедшую окислительную стадию.

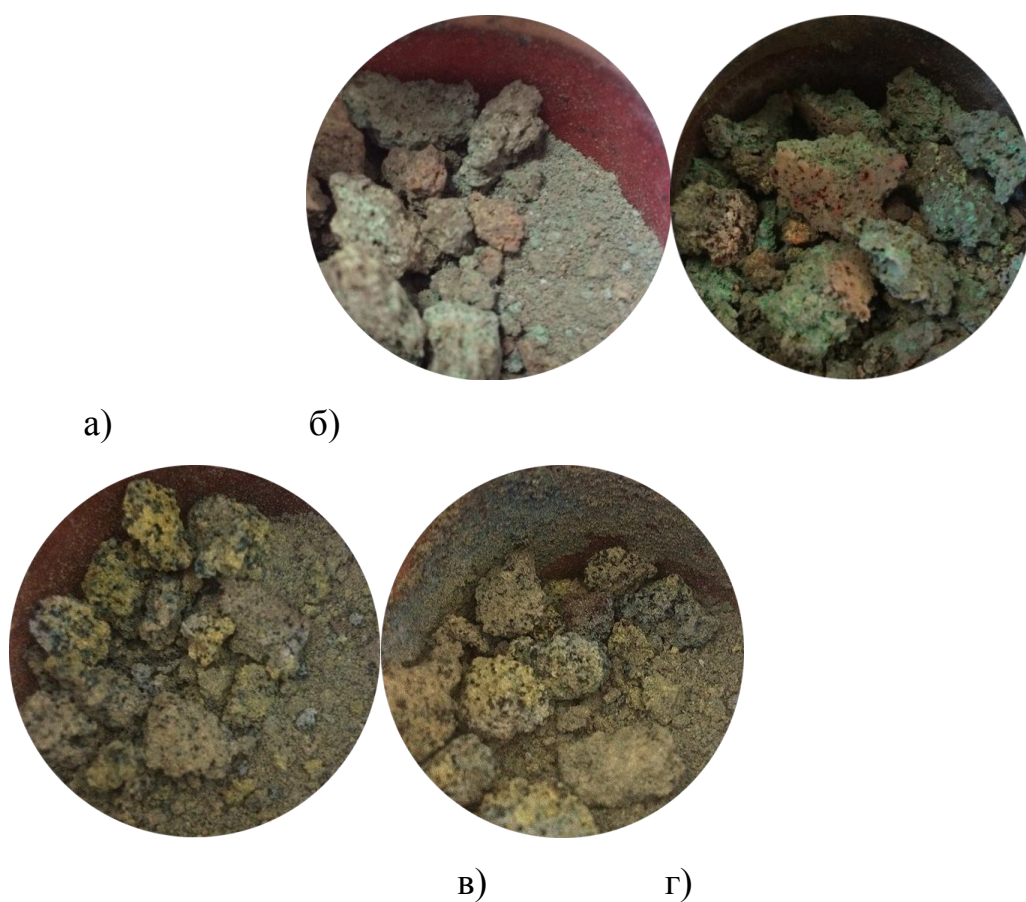


Рисунок 4.1–Фотографии образцов 1 и 3, 2 и 4:

а) 3 образец с ОП-10 б) 1 образец без ОП-10

в) 2 образец без ПАВ г) 4 образец с ПАВ

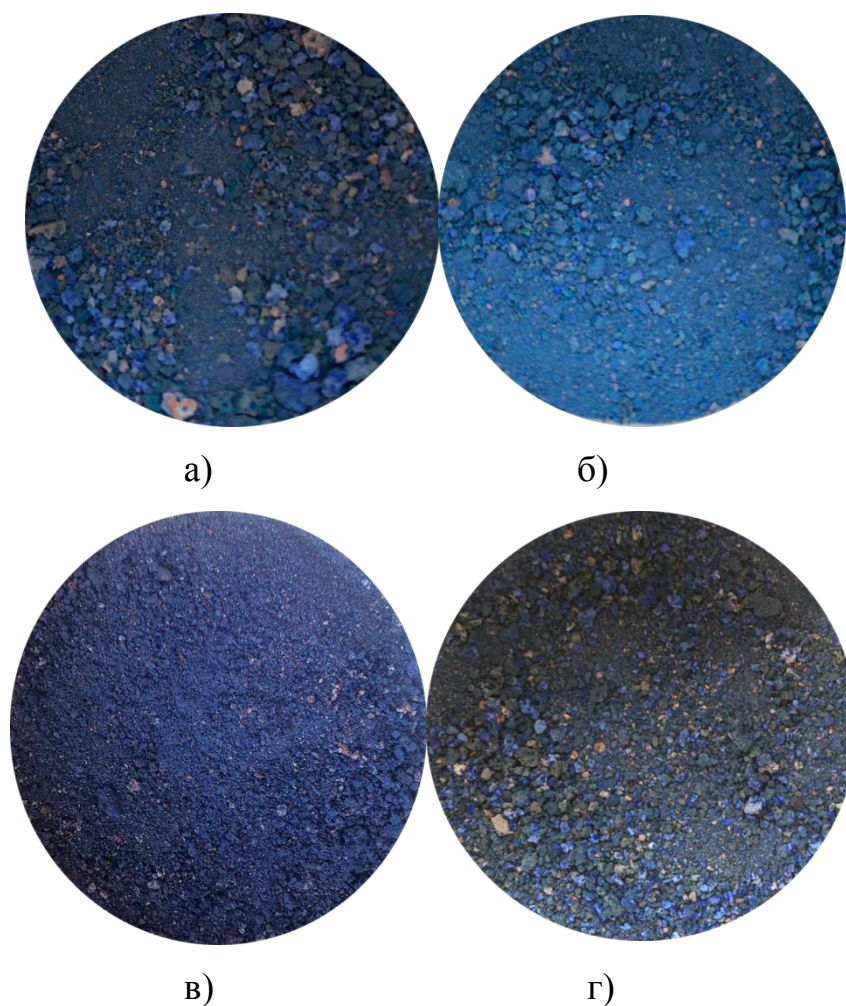


Рисунок 4.2 – Фотографии образцов 1 и 3, 2 и 4:
а) образец 1 без ОП-10 б) образец 3 с ОП-10
в) 2 образец без ОП-10 г) 4 образец с ОП-10

В результате восстановительного обжига получили промежуточный зеленый ультрамарин с красными включениями в обоих образцах.

На второй стадии лабиринтный затвор снимается, и полученный зеленый ультрамарин обжигается в открытых тиглях с доступом кислорода воздуха, то есть создается окислительная среда и образуется синий ультрамарин.

4.2 Результаты исследования массовой доли растворимых веществ

Исследование синтезированных образцов по данному методу заключается в определении массовой доли веществ, растворимых в воде по ГОСТ 21119.2-75.

В таблице 4.2 представлена таблица с результатами исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде по ГОСТ 21119.2-75.

Таблица 4.2 – Результаты исследования по методу определения массовой доли растворимых веществ в воде

Номер образца	Количество массовой доли растворимых веществ в воде
1	27,62%
2	24,62 %
3	25,62%
4	21,12%

Растворимые вещества в воде представлены в виде сульфата натрия. Это было определено из ранее проведенных рентгенофазовых исследований промытых и не промытых образцов полученных пигментов. В непромытых образцах содержалось соединение, отвечающее формуле Na_2SO_4 .

4.3 Результаты рентгенографического исследования отвержденной кислой смолки и полученных пигментов

Рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Назначение рентгенографического анализа (РФА) - идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, которые дают исследуемые образцы.

Результаты исследований рентгенографического анализа пигментов приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Результаты исследований рентгенографического анализа пигментов

Номер образца	Восстановитель	Состав образца, % масс. (по методу Ритвельда)	Состав образца, % масс. (по мет.относ. интенсивности)
1	Отвержденная кислая смолка, обработанная при 850°C без ОП-10	н– 74,5, лазурит – 25,4	нефелин – 59,5, лазурит – 40,5
2	Отвержденная кислая смолка, обработанная при 200°C без ОП-10	нефелин – 76,6 , лазурит – 23,4	нефелин – 61,6, лазурит – 38,4
3	Отвержденная кислая смолка, обработанная при 850°C с ОП-10	нефелин – 54,2, лазурит – 45,8	нефелин – 39,9, лазурит – 60,1
4	Отвержденная кислая смолка, обработанная при 200°C с ОП-10	нефелин – 84,7, лазурит – 15,3	нефелин – 73,2, лазурит – 26,8

Результаты исследований рентгенографического анализа кислой смолки приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Результаты исследований рентгенографического анализа кислой смолки

Восстановитель	Состав образца, % масс. (по методу Ретвильда)			
	Кварц (SiO ₂)	Масканьит (NH ₄) ₂ SO ₄ (сульфат)	Сфалерит (ZnS)	Алюмонатриевые квасцы [NaAlSO ₄] ₂ *12H ₂ O
Продолжение таблицы 4.4				
Отвержденная кислая	96,7	-	3,3	-

смолка, обработанная при 850°C без ОП-10				
Отвержденная кислая смолка, обработанная при 200°C без ОП-10	3,0	89,9	-	7,2
Отвержденная кислая смолка, обработанная при 850°C с ОП-10	-	-	100	-
Отвержденная кислая смолка, обработанная при 200 °C с ОП-10	-	100	-	-

4.4 Влияние добавления ПАВ ввосстановитель при различных температурах его обработки на окраску и свойства пигмента

При сравнении образцов при разных температурах обработки восстановителя с добавлением и без добавления ПАВ однозначных результатов получить не удалось, однако при сравнении образцов при одной выбранной температуре с ПАВ и без ПАВ можно оценить его влияние на содержание лазурита в пигменте и цвет пигмента. Сравнительный анализ образцов при одной выбранной температуре представлен в таблице 4.5

Таблица 4.5 – Влияние ПАВ на количество лазурита в пигменте при 850°C

Номер образца	Наличие ПАВ (ОП-10)	Температура обработки, °C	Количество лазурита, %
1	нет	850	25,4
3	да	850	45,8

На основании данной таблицы можно сделать вывод о том, что добавление ПАВ ввосстановитель с температурой обработки 850°C положительно влияет на количество лазурита, содержащегося в полученном пигменте и, наоборот, в образце без добавления ПАВ при такой же температуре обработки

восстановителя, количество лазурита почти в два раза меньше, чем с ПАВ. На рисунке 4.7 отображены графики результатов рентгенограммы образцов 1 и 3.

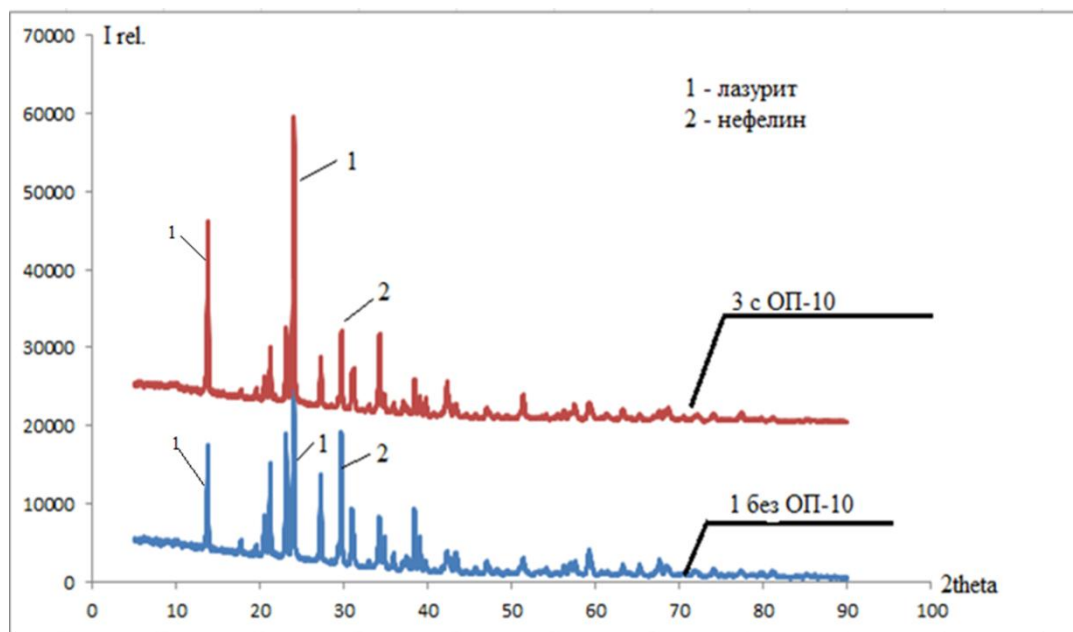


Рисунок 4.7 – Графики рентгенограммы образцов 1 и 3

Основываясь на графике из рисунка 4.7, подтверждаем выводы по таблице 4.5. Цифрами указаны пики лазурита и нефелина и отчетливо видно, что в образце 3 с ОП-10 пик лазурита в несколько раз выше, чем пик лазурита образца 1 без ОП-10. В образцах не только заметное отличие в содержании лазурита в пигменте, но так же огромное различие и в цвете самого пигмента, что очевидно, исходя из разного количества лазурита в них (см. рисунок 4.2).

В таблице 4.6 показано влияние ПАВ на количество лазурита при использовании восстановителя, обработанного при 200 °С.

Таблица 4.6 – Влияние ПАВ на количество лазурита в пигменте при 200°С

Номер образца	Наличие ПАВ (ОП-10)	Температура обработки, °С	Количество лазурита, %
2	нет	200	23,4
4	да	200	15,3

На рисунке 4.8 отображены графики результатов рентгенографического исследования образцов № 2 и № 4.

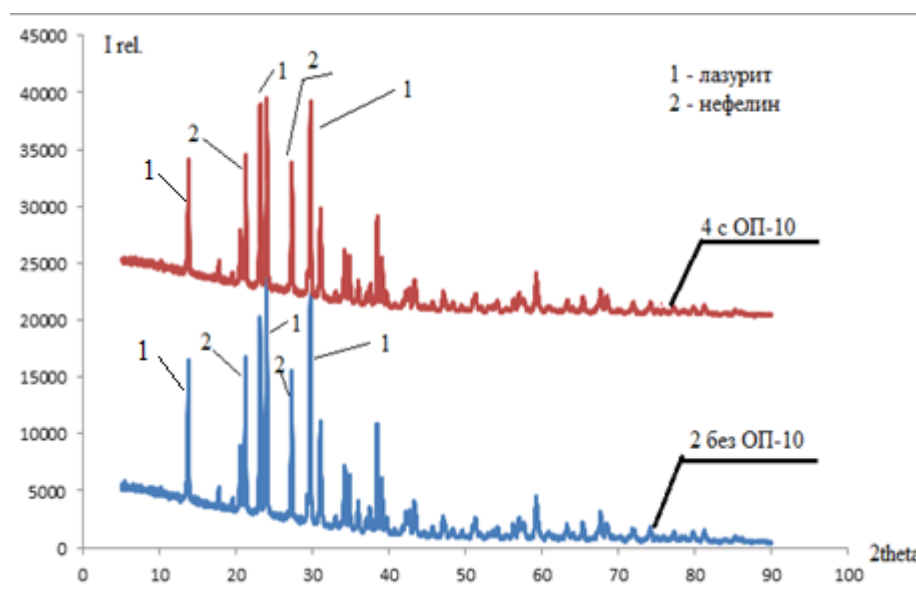


Рисунок 4.8 – Графики рентгенограммы образцов 2 и 4

Как показано на рисунке, цифрами 1 и 2 указаны пики лазурита и нефелина, исходя из графиков, подтверждаем информацию из таблицы 4.6. Образец 2 без ОП-10 имеет значительно более высокие пики лазурита, чем образец 4 с ОП-10, что и обуславливает более выраженный синий цвет и более высокое содержание лазурита.

При использовании в шихте для получения пигмента восстановителя, обработанного при 200 °С ситуация противоположна ситуации при использовании восстановителя, обработанного при 850 °С. Образец 2 без добавления ПАВ имеет более высокое содержание лазурита, чем образец 4, в который был добавлен ПАВ. Образец без добавления ПАВ при данной температуре имеет более глубокий насыщенный синий цвет (см. рисунок 4.2).

4.5 Влияние соотношения кислой смолки и отвердителя на содержание лазурита в пигменте

В таблице 4.7 отображены все характеристики образцов полученных пигментов при соотношении кислой смолки к фурфуроловому спирту 8:1 и 2:1.

Таблица 4.7 – Характеристика всех образцов сравнения

КС:ФС	ОП-10	Температура обработки восстановителя, °С	Количество лазурита, % масс.
8:1	нет	850	25,4
2:1	нет	850	21,8
8:1	да	850	45,8
2:1	да	850	14,8
8:1	нет	200	23,4
2:1	нет	200	13,4
8:1	да	200	15,3
2:1	да	200	9,3

На основании таблицы 4.7 можно сделать вывод о том, что соотношение имеет значительное влияние на количество лазурита в пигменте. В образцах с соотношением кислая смолка: отвердитель = 8: 1 при обеих температурах обработки восстановителя, с ПАВ и без ПАВ, содержание лазурита намного больше, чем при тех же температурах с ПАВ и без ПАВ при соотношении кислая смолка: отвердитель = 2:1.

В подтверждение таблицы 4.7 прикреплены рисунки 4.9,4.10, в которых показаны результаты рентгенологического исследования образцов из указанной таблицы при температуре обработки восстановителя 850°С. Данные графиков из рисунков 4.9 и 4.10 подтверждают выводы из таблицы (см. таблицу 4.7). Высокие пики каждого образца принадлежат к пикам лазурита, пики с меньшей высотой – пики нефелина.

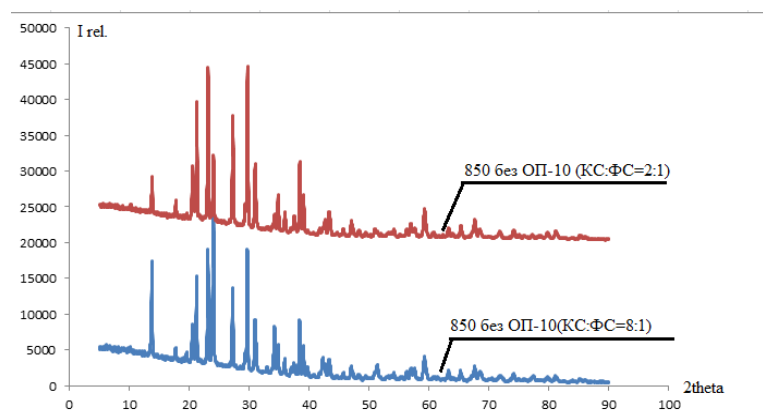


Рисунок 4.9 – Графики рентгенограммы образцов при 850°C без ОП-10

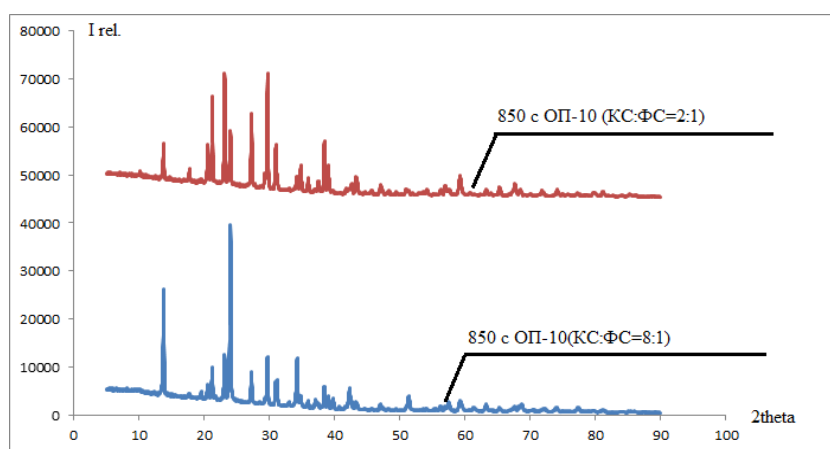


Рисунок 4.10 – Графики рентгенограмм образцов при 850°C с ОП-10

На основании рентгенофазовых исследований образцов и на основе визуального анализа лучшим образцом является 3 образец с добавлением ПАВ.

Данные об образце отражены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Характеристика лучшего образца

Температура обработки восстановителя, °С	ОП-10	Количество лазурита, % масс.
850	да	45,8

Лучший образец из всей партии отображен на рисунке 4.11.



Рисунок 4.11 – Образец 3 с ОП-10

Выводы по разделу четыре

С помощью рентгенографического анализа было выявлено: влияние температуры обработки восстановителей, влияние добавления ПАВ в восстановитель, влияние соотношения кислой смолки к отвердителю на получение синтетического ультрамарина. На основании сравнительных данных было выявлено, что образцы с температурой термообработки восстановителя 850 °С имеют более высокие показатели содержания лазурита и визуально более насыщенный синий цвет. В ходе исследований было определено, что добавление ПАВ в восстановитель может регулировать его восстановительные свойства в зависимости от температуры его термообработки, изменяя структуру восстановителя. Представлены результаты исследований рентгенографического анализа, и результаты анализа по определению массовой доли веществ, растворимых в воде по ГОСТ 21119.2-75. Выбран лучший образец и представлена его фотография.

5 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

5.1 Сетевое планирование

Сшивание сетевого графика (рисунок 5.1) производится на основе приведенного в таблице 5.1 перечня выполняемых работ.

Таблица 5.1 – Перечень выполняемых работ

Код	Наименование работы	Продолжительность, дни		
		Минимальная	Максимальная	Ожидаемая
0-1	Планирование графика работ	1	2	1,4
1-2	Поиск литературных источников	1	2	1,4
2-3	Анализ литературных источников	2	3	2,4
3-4	Подготовка рабочего места	1	2	1,4
4-5	Отверждение кислой смолки в сушильном шкафу	2,5	4	2,8
5-6	Отверждение кислой смолки в муфельной печи	1	2	1,4
6-7	Получение пигмента ультрамарина	4	7	4,5

Продолжение таблицы 5.1

Код	Наименование работы	Продолжительность, дни		
		Минимальная	Максимальная	Ожидаемая
7-8	Исследование образцов по методу определения массовой доли растворимых веществ	1	2	1
8-9	Обработка результатов по методу определения массовой доли растворимых веществ	1	2	1,4
9-10	Рентгенографическое исследование образцов на порошковом дифрактометре	1	2	1,4
10-11	Обработка полученных данных по рентгеноструктурному анализу	1	2	1,4
11-12	Расчет экономической части	2	3	2,4
12-13	Расчет БЖД	1	2	1,4
13-14	Оформление работы	1	2	1,4
14-15	Создание презентации	1	2	1,4

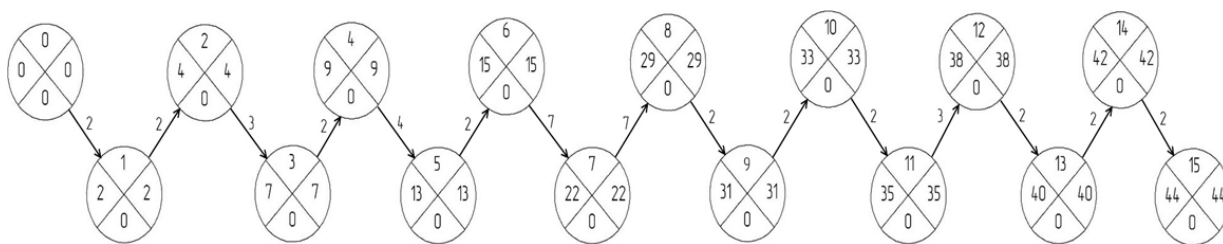


Рисунок 5.1 – Сетевой график

Рассчитаем параметры событий сетевого графика (таблица 5.2). При этом:

- ранний срок свершения исходного (нулевого) события принимается равным нулю;
- ранний срок свершения события рассчитывается путем сравнения сумм, состоящих из раннего срока предшествующего события и длительности работы;
- в качестве раннего срока свершения события принимается максимальная из сравниваемых сумм;
- ранний срок свершения завершающего события всего сетевого графика принимается в качестве его же позднего срока свершения;
- поздний срок свершения данного промежуточного события определяется при расчете сетевого графика в обратном направлении.

Таблица 5.2 – Параметры событий сетевого графика, в днях

Номер события	Срок времени		Резерв времени R_{ij}
	T_{pij}	T_{pij}	
0	0	0	0
1	2	2	0
2	4	4	0
3	7	7	0
4	9	9	0
5	13	13	0
6	15	15	0
7	22	22	0

Продолжение таблицы 5.2

8	29	29	0
9	31	31	0
10	33	33	0
11	35	35	0
12	38	38	0
13	40	40	0
14	42	42	0
15	44	44	0

Рассчитаем параметры работы сетевого графика (таблица 10). При этом:

- Ранний срок начала работы совпадает с ранним сроком свершения ее начального события;
- Поздний срок начала работы можно получить, если из позднего срока свершения ее конечного события вычесть ее ожидаемую продолжительность;
- Ранний срок окончания работы образуется прибавлением ее продолжительности к раннему сроку свершения ее начального события;
- Поздний срок окончания работы совпадает с поздним сроком свершения ее конечного события;
- Для всех работ критического пути, как не имеющих резервов времени, ранний срок начала совпадает с поздним сроком начала, а ранний срок окончания с поздним сроком окончания;
- Работы, не лежащие на критическом пути, обладают резервами времени.

Таблица 5.3 – Параметры работ сетевого графика, в днях

Код работ	Ожидаемая продолжительность t_{ij}	Срок начала		Срок окончания		Резерв времени				Коэффициент напряженности K_{nij}
		Ранний Tr_{ij}	Поздний Tp_{ij}	Ранний Tr_{ij}	Поздний Tp_{ij}	Полный Tp_{ij}	Частный 1 рода $R_{ч1i}$ j	Частный 2 рода $R_{ч2i}$ j	Свободный $R_{сij}$	
0-1	2	0	0	2	2	0	0	0	0	1
1-2	2	2	2	4	4	0	0	0	0	1
2-3	3	4	4	7	7	0	0	0	0	1
3-4	2	7	7	9	9	0	0	0	0	1
4-5	4	9	9	13	13	0	0	0	0	1
5-6	2	13	13	15	15	0	0	0	0	1
6-7	7	15	15	22	22	0	0	0	0	1
7-8	7	22	22	29	29	0	0	0	0	1
8-9	2	29	29	31	31	0	0	0	0	1
9-10	2	31	31	33	33	0	0	0	0	1
10-11	2	33	33	35	35	0	0	0	0	1
11-12	3	35	35	38	38	0	0	0	0	1

12-13	2	38	38	40	40	0	0	0	0	1
13-14	2	40	40	42	42	0	0	0	0	1
14-15	2	42	42	44	44	0	0	0	0	1

5.2 Расчет затрат на проведение ВКР

Расчет всех осуществленных затрат на ВКР включает в себя все расходы, затраченные на выполнение данной работы.

Затраты на приобретение необходимых материалов для проведения исследовательской работы рассчитаны и представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Расчет материальных затрат

Наименование материала	Единицы измерения	Цена за единицу, руб.	Количество единиц	Стоимость материала, руб.
1. Тигель № 5 высокий	шт.	100,00	2	200,00
2. Тигель № 6 низкий	шт.	150,00	2	300,00
3. Фарфоровая ступка с пестиком	шт.	350,00	1	350,00
4. Стекланный стакан	мл	150,00	1	150,00
3. Стекланная воронка	г	100,00	1	100,00
4. Бумажные фильтры	г	55,00	4	220,00
5. Выпарительная чаша	шт.	85,00	2	170,00
6. Мерная колба	мл	84,00	2	168,00

Продолжение таблицы 5.4

7. Мерный цилиндр	мл	350,00	1	350,00
8. Электроплитка лабораторная	шт.	750,00	1	750,00
9. Каолин	кг	45,00	8,40	18,70
10. Сера ЧДА	кг	60,00	9,60	5,76
11. Кервуд мытый 0,3-0,6	кг	120,00	1,65	0,19
12 Кислая смолка	л	1700,00	1,05	1,79
17. Кальцинированная сода	кг	27,00	9,30	0,34
ИТОГО:				2 785,32

Выполнение исследований затрачивает определенное количество электроэнергии. Для того, чтобы рассчитать стоимость затрат на электроэнергию были учтены все устройства, которые работают от сети переменного тока.

Мощность, которую потребляет прибор, устанавливается исходя из его паспортных данных. Учтен перерасход энергии, который составляет 5% от расходов на электроэнергию. Результаты расчета представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Расчет затрат электроэнергии

Наименование прибора	Фактическое время работы		Мощность, кВт	Количество единиц	Стоимость энергии, руб.
	дни	часы*			
Сушильный шкаф	4	32	2	1	154,24
Муфельная печь	12	60	2	1	289,20
Энергосберегающие лампы	21	168	0,015	18	2,72
Вытяжные устройства	12	60	1	2	144,6
Весы лабораторные	7	1	0,3	1	0,36

Продолжение таблицы 5.5

Порошковый дифрактометрRigakuUlti maIV	1	4	3,5	1	101,22
ИТОГО:					792,34
Прочее электрооборудование, (5% от общих затрат)					36,56
ВСЕГО:					828,90
*Один рабочий день составляет 8 часов. В таблице учитывалось, что 1 кВт/ч стоит 2,41 руб.					

При продолжительном использовании оборудование имеет свойство изнашиваться. Чтобы погасить расходы на износ производятся амортизационные отчисления (перенос стоимости основных фондов на себестоимость готовой продукции). Амортизация рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{C_{\delta} \cdot N_a \cdot T_{\phi}}{T_r \cdot 100},$$

где А – амортизационные отчисления, руб.;

C_{δ} – балансовая стоимость оборудования, руб.;

N_a – норма амортизационных отчислений, %;

T_{ϕ} – фактическое время работы оборудования, дн.;

T_r – годовой фонд рабочего времени, дн.

Полученные результаты вычислений амортизационных отчислений показаны в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Расчет амортизационных отчислений

Наименование используемого прибора	Балансовая стоимость, руб.	Годовая амортизация, %	Фактическое время работы, дни.	Количество единиц	Амортизационные отчисления, руб.
Порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV	29 000000	5	2	1	1394,24
Трубчатая печь	22 000	10	14	1	118,47
ВСЕГО					1512,71

Заработную плату, выплачиваемую научно-исследовательскому персоналу, которые содействовали в процессе проведения ВКР, приведена в таблице 5.7. Когда производился расчет, учли, что в одном месяце 25 рабочих дней. В фонд заработной платы входит территориальный уральский коэффициент, составляющий 15 % от оклада.

Таблица 5.7 – Расчет фонда заработной платы для научно-исследовательского персонала

№	Состав исполнителей	Кол., чел	Устан. должн. оклад, руб.	Доплата к окладу, %	Время работы, дн.	Заработная плата, руб
1	Руководитель	1	17 000	15	44	34 408
2	Инженер	1	12 000	15	44	24 288
3	Лаборант	1	6 000	15	44	12 144
Итого:						70 840

На основании рассчитанных затрат на проведение ВКР, составим общую смету расходов (таблица 5.8).

Таблица 5.8 – Смета затрат на проведение ВКР

Наименование	Сумма затрат, руб.	Обоснование
Материальные затраты	2 785,32	Таблица 5.4
Расходы на электроэнергию	828,90	Таблица 5.5
Амортизационные отчисления	1512,71	Таблица 5.6
Фонд заработной платы	70 840,00	Таблица 5.7
Страховые взносы	21252	30% от заработной платы
Накладные расходы	49 588	70% от заработной платы
Всего:		146 806,93

Вывод по разделу пять

Материальные расходы на проведение выпускной квалификационной работы равны 146 806,93 рублей. Продолжительность проведения исследования составила 19 дней.

6 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

При проведении исследования проявляются неблагоприятные факторы, которые способны повлиять на здоровье человека.

Прежде чем приступить к исследованиям, проведен инструктаж по правилам техники безопасности при работе с химическими реактивами и правилам оказания первой медицинской помощи.

6.1 Состав вредных и опасных факторов

Список опасных и вредных факторов указаны в ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» [37], в нем приведены следующие вредные и опасные производственные факторы:

- 1) шум (вытяжные шкафы), освещение, действие тока;
- 2) химические: пары концентрированных серной кислоты и выделение летучих компонентов в виде углеводородов из кислой смолки.

6.2 Мероприятия по обеспечению безопасных условий труда

6.2.1 Охрана труда при работе в химической лаборатории

Оценка производственного микроклимата осуществляется в соответствии с СанПиН 2.2.4.548-96.

Для предупреждения случаев неблагоприятного воздействия микроклимата рабочих мест и производственных помещений на здоровье, функциональное состояние, эффективность и здоровье человека создаются санитарные нормы.

Оптимальные микроклиматические условия формируются в согласовании с аспектами оптимального термического и функционального состояния человека.

Они обеспечивают общее и местное чувство термического комфорта в течение 8-часового рабочего дня при минимальном напряжении механизмов термостатирования, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают

предпосылки для высокой эффективности в работе и являются предпочтительными на рабочих местах.

Показатели, которые являются характеристиками микроклимата в производственных помещениях, являются:

- 1) температура воздуха;
- 2) температура поверхностей;
- 3) относительная влажность воздуха;
- 4) скорость движения воздуха;
- 5) интенсивность теплового облучения.

Таблица 6.1 – Оптимальные параметры микроклимата [38].

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °C	Температура поверхностей, °C	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Iб (140...174)	21...23	20...24	60...40	0,1
Теплый	Iб (140...174)	22...24	21...25	60...40	0,1

Наиболее благоприятные параметры микроклимата на рабочем месте должны соответствовать значениям, указанным в таблице 6.1, которые относятся к производительности труда различных категорий в холодное и теплое время года. Путем проведения исследования было выявлено, что в теплый период температура воздуха составляла 22 °C, влажность воздуха – 60.

ВКР принадлежит к группы тяжести рабочего процесса 1б.

Данная группа содержит в себе такие категории работы, как: работа в сидячем положении, стоя или работа, которая сопровождается некоторой физической нагрузкой.

6.2.2 Вредные вещества

В соответствии с ГОСТ 12.1.005-88(2001) «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении технологических процессов не должно превышать предельно допустимых значений (ПДК) [37].

При выполнении ВКР использовались токсичные вещества.

Наиболее важными характеристиками вредных веществ считаются: величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны; преимущественное агрегатное состояние вещества; класс опасности вещества; особенности действия на организм человека.

К наиболее вредным химическим веществам в данной ВКР относится кислая смолка, которая состоит из серной кислоты и различных углеводородов. По степени воздействия на организм относится ко 2 классу опасности.

6.2.3 Вентиляция

Необходимые свойства микроклимата воздуха в рабочей зоне обеспечиваются вентиляцией.

Лаборатория использует местные вытяжные шкафы. Местное всасывание используется для удаления загрязняющих веществ. Это не только экономично, но и наиболее эффективно.

Вытяжные шкафы позволяют работать с концентрациями загрязняющих веществ в шкафу, которые в несколько раз превышают максимально допустимую концентрацию.

6.2.4 Освещенность

Условия безопасности и гигиены труда в значительной степени зависят от освещения рабочих мест. Необходимо естественное, искусственное и комбинированное освещение. Освещение в зданиях рационализировано согласно СНиП 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение».

Освещение является одним из самых важных условий для нормальной жизнедеятельности. Правильно скоординированное освещение обеспечивает хорошую видимость и создает благоприятные условия труда ГОСТ 12.003–74 (1993). «ССБТ. Опасные и вредные факторы производства. Классификация.»

Естественное, искусственное и комбинированное освещение упорядочено отдельно.

Естественный свет нормализуется в зависимости от особенностей визуальной работы, выделения визуальной работы и системы освещения коэффициентом естественного света. Данный разряд работы относится к четвертому.

Норма искусственного освещения должна быть не меньше 200 лк. По результатам проделанного анализа освещения лаборатории можно сделать вывод, что и естественное и искусственное освещение соответствует нормам освещения химических лабораторий.

6.2.5 Шум

При проведении исследований механические шумы появляются из-за таких источников, как впускное вентилирование, сушильный шкаф и компрессор.

Допустимые шумовые свойства рабочих зон представляются ССБТ в ГОСТ 12.1.003-83 (1999) «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования».

Воздействие шума на тело человека инициирует утомление, внезапное снижение производительности и головные боли.

В таблице 6.2 представлены предельно дозволённые уровни шума для работ средней интенсивности.

Таблица 6.2 – Предельно допустимый уровень звука для трудовой деятельности средней степени напряженности в дБ, ГОСТ 12.1.003-83 (1999)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса	
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка
I степени	60	60

Уровень шума не превышал допустимого значения.

6.2.6 Электробезопасность

Химическая лаборатория подпадает под класс рискованных помещений, поскольку она содержит электрооборудование, которое создает потенциальные электрические опасности: сушильный шкаф, муфельную печь, фотоэлектрический колориметр, технические и аналитические весы, а также электрические печи. Электробезопасность в лаборатории достигается применением следующих мероприятий в соответствии с ГОСТ 12.019 - 79 (2001) «Электробезопасность».

6.2.7 Пожарная безопасность

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «В4» в соответствии с Федеральным законом № 123 - ФЗ от 22. Июля 2008 г. «Технический регламент требований пожарной безопасности» (принят в 2009 году). В4 – воспламеняющиеся помещения (легковоспламеняющиеся жидкости, твердые и легко воспламеняющиеся вещества, которые могут гореть только при условии, что эти помещения не принадлежат А и В) лаборатория имеет аптечку первой помощи с оборудованием первой помощи для несчастных случаев. В лаборатории имеются следующие огнетушители: огнетушитель ОП-5-1 шт.; песок; Асбестовое волокно.

Выводы по разделу шесть

1) с целью предотвращения травм работа с химическими реагентами требует осторожности и повышенного внимания. В связи с этим, прежде всего, необходимо:

а) при работе с кислой смолкой надеть резиновые перчатки, исключить попадание в глаза (защитные очки), защитить органы дыхания (респиратор);

б) при работе с засыпкой для лабиринтного затвора защитить органы дыхания (респиратор).

2) помещение лаборатории оборудовано в соответствии требованиями безопасности в области:

а) пожарной безопасности;

б) охраны труда;

в) электробезопасности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе дипломной работы исследовано влияние добавление ПАВ ввосстановитель, влияние температуры обработки восстановителя и влияние соотношения кислой смолки и отвердителя на получение синтетического ультрамарина в лабораторных условиях при определенном компонентном составе шихты определенном температурном режиме обработки.

Процентное содержание шихты: Каолин – 28 %, Кальцинированная сода – 31 %, Kerwood (кремнистая добавка) – 5,5 %, Сера – 32 %, Восстановитель – 3,5 %.

Температурный режим: Восстановительный обжиг со скоростью 20 °С/мин до температуры 400 °С (выдержка 1ч), затем от 400 °С до 950 °С (выдержка 1ч), охлаждение с печью до 20 °С, нагрев от 20 °С до 500 °С и выдержка 2ч в окислительной атмосфере при 500 °С, охлаждение с печью от 500 °С до 200 °С и выдержка 2ч в окислительной атмосфере при 200°С, затем конечное охлаждение вместе с печью от 200 °С до 20 °С.

С помощью рентгенографического анализа выявлен образец с лучшими показателями по количеству ультрамарина: образец № 3 (восстановитель отвержденная кислая смолка с температурой обработки 850°С, с добавлением ПАВ) – количество лазурита – 45,8 % по методу Ритвельда.

Таким образом, использование отвержденной кислой смолки с различной температурой восстановительного обжига с добавлением и без добавления ПАВ целесообразно для получения синтетического пигмента ультрамарина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Абросимов, А.А. Экология переработки углеводородных систем/ А.А. Абросимов. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
- 2 Дворянинов, Н.А. Новые технологические решения для переработки кислых гудронов/ Н.А. Дворянинов, А.Д. Зорин, Е.Н. Каратаев//Рециклинг отходов. Серия «химия». – 2007. Вып. 6. – № 2 (07). – С. 15–16.
- 3 Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газов/ С.А. Ахметов, Т.И. Сериков, И.Р. Кузеев.– Санкт-Петербург: Недра, 2006. – 868 с.
- 4 Филлипова, О.П. Комплексная утилизация кислых гудронов: автореферат дис. д-ра тех. наук / О.П. Филлипова.– Ярославль, 2003.– 105 с. –№ 2720025/23-26; заявл. 26.01.98; опубл. 27.08.00, Бюл. № 46 (II ч.). – 3 с.
- 5 Смоляков, Э. В. Композиционные дорожные вяжущие материалы/ Э.В. Смоляков// Кокс и химия. Серия «Химия». – 1972. – Вып. 4. – № 6(12). – С. 46–48.
- 6 Соркин, М. М., Пути использования отходов коксохимического производства/ М. М. Соркин, Е. А. Войтковская, Р. Р. Боярская // Кокс и химия. Серия «Химия». – 1971. Вып. 3. – № 1(12). – С. 51–54.
- 7 Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов. – http://science.kuzstu.ru/ximicheskaya_tehnologiya_prirodnix_energonositeley .
- 8 Витюгин, В.М. Применение отходов очистки сырого бензола для флотации угля/ В.М. Витюгин, С.А. Бабенко, И.Н. Ножкина.– Киров: Известия. 1967, С. 87 –89.
- 9 Дворкин, Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности / Л.И. Дворкин, О.Л. Дворкин. – М.: Феникс. 2009, С. 30–31.
- 10 Лебедева, Г.Н. Современные схемы и технические решения при проектировании коксохимических предприятий/ Г.Н. Лебедева.– М.:Металургиздат. 1963, С. 49 –63.

- 11 Рачков, В.Р. Образование и переработки химических отходов на коксохимическом производстве/ В.Р. Рачков, Е.А. Якушева// Кокс и химия. Серия «Химия». – 2015. – Вып. 2. – № 5 (14). – С. 20–21.
- 12 Войтковская, Е.А. Вопросы улавливания и переработки продуктов коксования/ Е.А. Войтковская, Н.М. Епимахова// Кокс и химия. Серия «Химия». – 1975. Вып. 4. – №4 (10). – С. 31–32.
- 13 Смолякова, К.Р. Модифицирование полимерами нефтяных и дорожных битумов / К.Р. Смолякова, А.И. Бердимухамедова // Наука ЮУрГУ: материалы 65-й научной конференции. Секции естественных наук. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С. 105–108.
- 14 Сернокислые гудроновые озера и методы их утилизации. – <http://www.corvus.lv>.
- 15 Кислые гудроны и проблемы их утилизации. – <http://www.techros.ru>
- 16 Ditmar, G. Results of the remediation of the acid tar lagoons at Chemnitz/ G. Ditmar. – International Workshop: Chemnitz, 2009. – С.23–24.
- 17 Мещеряков, С.В. Экология производства/ С.В. Мещеряков, В.Г. Спиркин, О.А. Хлебникова// Кокс и химия. Серия «Химия». – 2009. – Вып. 1. – № 1 (02). – С. 39–41.
- 18 Юкельсон, И. И. Производство важнейших продуктов органического синтеза/ И.И. Юкельсон, Л. В. Федотова, В. В. Легачева// Кокс и химия. Серия «Химия». – 1968. – Вып. 6. – № 6 (11). – С. 39–41.
- 19 Коляндра, Л. Я. Получение смол-заменителей растительного масла из мономеров инден-кумароновой фракции/ Л.Я. Коляндра, В. С. Андреева, И.Д. Дивиденко// Кокс и химия. Серия «Химия». – 1969. – Вып. 3. – № 9(16). – С. 34–37.
- 20 Пути утилизации кислой смолки, и возможность добавления ее в угольную шихту для коксования. – <https://www.webkursovik.ru/kartgotrab.asp?id=-46178>.

- 21 Исследование технологии утилизации жидкоподвижных отходов коксохимического производства. – <http://masters.donntu.org/2009/feht/shvets/diss/>.
- 22 Белая, Е.А. Неорганические пигментные материалы/ Е.А. Белая, И.Н. Ковалев, В.В. Викторов. – Челябинск: ЧелГУ, 2018. – 141 с.
- 23 Орлова, О.В. Технология лаков и красок: Учебное пособие для техникумов / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М.: Химия, 1990. – 384 с.
- 24 Fitzhugh, W. Artists' Pigments / W. Fitzhugh. – Washington, DC: National Gallery of Art, 1997. – С. 85–89.
- 25 Ультрамарин. – <http://www.chemie.de/lexikon/Ultramarin.html>.
- 26 Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы/ П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин. – Ленинград: Химия. 1987, – 200 с.
- 27 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>.
- 28 Пат. 2441951 США. Production of ultramarine/ Beardsley Alling P. – <https://www.google.ru/patents/US2544694?dq=patent:2544694&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjeodDY567NAhXHDywkHY1eCi8Q6AEIJDAB>.
- 29 Пат. 2544694 США. Process for making ultramarine/ Kumins Charles A. – <https://www.google.ru/patents/US2544694?dq=patent:2544694&hl=en&sa=X&ved=0ahUKEwjeodDY567NAhXHDywkHY1eCi8Q6AEIJDAB>.
- 30 Что такое карбонат натрия. – <https://www.livestrong.com/article/270001-what-is-sodium-carbonate>.
- 31 ГОСТ 21119.2-75. Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение массовой доли веществ, растворимых в воде. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 6 с.
- 32 Ковба, Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991.

- 33 Climent-Pascual, E. Cluster ordering in synthetic ultramarine pigments/ E. Climent-Pascual, R. Sáez-Puche, R. // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – № 166. – С. 344–351.
- 34 Решевский, Д.С. Влияние природы восстановителя на свойства синтетического ультрамарина/ Д.С. Решевский – Челябинск: ЮУрГУ, 2018. – 92 с.
- 35 Kowalak, S. Ultramarine analogs synthesized from cancrinite/ S. Kowalak, Jankowska, S. Zeidle // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – № 93. – С. 111–118.
- 36 Photo-catalytic degradation of binding media of ultramarine blue containing paint layers: A new perspective on the phenomenon of “ultramarine disease” in paintings/ E. Rene de la Rie, A. Michelin, M. Ngako // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – № 144. – С. 43–52.
- 37 Лазарев, Н.В. Вредные вещества в промышленности: учебное пособие / Н.В. Лазарев. – М.: Изд-во Химия, 1965. 794 с
- 38 ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – М.: Изд-во стандартов, 2001. – 95 с.