

УДК 66.012.1

## ПОЛУЧЕНИЕ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ (I)

© С.И. Дворецкий, В.В. Карнишев, Л.С. Ширяева, А.С. Омер

Dvoretzky S. I., Karnishev V. V., Shiryayeva L. S., Omer A. S. Producing macroheterocyclic pigments on the basis of copper phthalocyanine (I). The article deals with a new production technology of macroheterocyclic pigments, e. g.  $\beta$ -modification blue phthalocyanine pigment. The technology is based on the use of a continuous operating modular construction of machines and apparatuses at the key stages of production developed in the Technological Institute of TSTU. The synthesis of macroheterocyclic dyes is carried out in the reactor of continuous operation. The synthesised pigment requires a physical and chemical treatment in order to improve its colour and rheological parameters. The suggested way of copper phthalocyanine transition into the pigment form consists in adsorption and geometrical modification which is realised in a sectionalised continuous mixer-powder dispenser. The latter is a two-rotor machine with a working packing of different configurations (worm, toothed, cam) located on the rotors. The tested pigment sample of  $\beta$ -modification blue phthalocyanine is similar to the BASF sample in colour and rheological parameters.

### ВВЕДЕНИЕ

Производство макрогетероциклических пигментов включает стадии синтеза и перевода красителя в пигментную форму. В данной работе предлагается новая технология получения макрогетероциклических пигментов на примере производства пигмента голубого фталоцианинового  $\beta$ -модификации. Аппаратурное оформление базируется на использовании блочно-модульных конструкций аппаратов непрерывного действия, разработанных в Технологическом институте Тамбовского государственного технического университета.

Производство пигмента голубого фталоцианинового  $\beta$ -модификации состоит из двух ключевых стадий: синтеза технического фталоцианина меди ( $PcCu(I)$ ) и перевода его в пигментную форму.

На рисунке 1 представлена технологическая схема действующего непрерывного производства технического  $PcCu(I)$  на ОАО «Пигмент», г. Тамбов. Перед проведением процесса синтеза  $PcCu(I)$  смешивают сыпучие сырьевые компоненты: фталевый ангидрид, карбамид, однохлористую медь, молибдат аммония и измельченный предварительно полученный  $PcCu(I)$  в ленточном смесителе 1, продувая его азотом. Смешивание осуществляется в течение 30 минут.

По окончании смешения сырьевых компонентов открывают затвор под смесителем и при постоянном перемешивании выгружают полученную смесь в бункер 4. Бункер установлен на тензодатчиках для контроля его массы.

Из бункера реакционная смесь подается при помощи шнека-дозатора 5 в реактор синтеза  $PcCu(I)$  6. Дозировка реакционной смеси в реактор ведется непрерывно и корректируется вариатором шнека-дозатора. Перед загрузкой сырья в реактор устанавливают расход высокотемпературного органического теплоносителя в каждую из его секций и полу шнелку таким образом, чтобы обеспечилось нисходящее значение температуры по направлению к выгрузке целевого продукта.

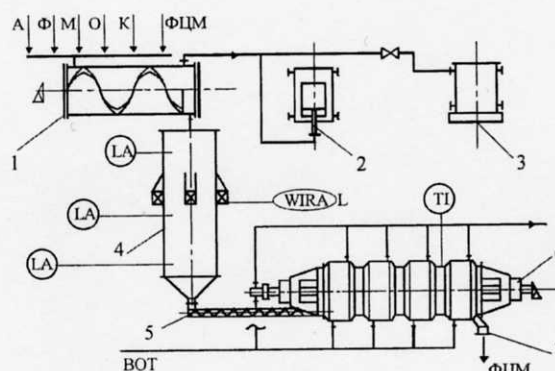


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема производства фталоцианина меди  $\beta$ -модификации: А – азот; Ф – фталевый ангидрид; М – молибдат аммония (катализатор); О – однохлористая медь; К – карбамид; ФЦМ – фталоцианин меди; ВОТ – высокотемпературный органический теплоноситель

Синтез  $PcCu(I)$  проводят при температуре  $190 \pm 5^\circ C$ . Во время синтеза в реакторе постоянно поддерживается инертная атмосфера азота, которая препятствует теплопередаче из реакционного пространства в дозирующий шнек 5. Азот поступает в реактор 6 через бункер 4 вместе с сырьем. Процесс получения  $PcCu(I)$  осуществляется в течение 48 часов (среднее время пребывания). Выгрузка готового продукта ведется непрерывно через разгрузочное устройство 7.

Синтезированный краситель имеет ряд существенных недостатков по колористическим и реологическим показателям, поэтому требует физико-химической обработки, геометрического и адсорбционного модифицирования с целью получения пигментной формы  $PcCu(I)$ . Предложенный нами новый способ перевода фталоцианина меди в пигментную форму методом адсорбционного и геометрического модифицирования осуществляется в многоступенчатом непрерывно действующем смесителе – диспергаторе. Последний представляет собой двухроторную машину с различными по конфигурации рабо-

чими насадками (червячными, зубчатыми, кулачковыми), расположенными на роторах.

Испытанный опытный образец пигмента голубого фталоцианинового  $\beta$ -модификации близок по колористическим и реологическим показателям к образцу фирмы BASF (Германия).

#### РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Процесс получения пигментной формы фталоцианина меди (I)  $\beta$ -модификации (промышленной марки Б43У) включает диспергирование частиц фталоцианина меди  $\beta$ -модификации (PcCu(I)) и их «подрачивание» до оптимальных размеров (геометрическое модифицирование), а также адсорбционное модифицирование и стабилизацию неионными поверхностно-активными веществами (НПАВ) [1]. Наиболее целесообразно процесс геометрического модифицирования вторичных и третичных частиц PcCu(I) проводить в пастообразном виде (псевдопластичное состояние пасты) в присутствии органического растворителя. Как правило, в качестве органического растворителя используют: гликоль, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль или их смеси, а инертным материалом служит водорастворимая соль, например, измельченные кристаллы хлорида натрия.

В отечественной промышленности для реализации процесса диспергирования красителей в пастообразном состоянии используют серийные смесители: периодического действия с Z-образными лопастями и разгрузочным шнеком (см. рис. 2), ленточные, плужные, центробежные лопастные, комбинированного действия на базе последовательно соединенных центробежно-лопастных смесителей; непрерывного действия – центробежный НДЦ-630 смеситель и двухшнековый СНД [2].

Периодический способ получения фталоцианинового пигмента  $\beta$ -модификации осуществляется путем диспергирования PcCu(I) с неорганической солью в среде диэтиленгликоля при температуре 60–65° С в течение 5 часов с последующим добавлением дополнительного количества диэтиленгликоля и повышением температуры до 120–130° С с целью проведения процесса «подрачивания» частиц фталоцианина меди в течение 2-х часов. В камеру смесителя загружают 80 массовых частей PcCu(I) и 320 массовых частей поваренной соли со средним размером кристалла 8–12 мкм. Сухие компоненты гомогенизируют 10 минут. Затем добавляют 100,8 массовых частей диэтиленгликоля и доводят мас-

су до пластичного состояния. Обогрев смесительной камеры осуществляется с помощью электронагрева. После окончания процесса диспергирования частиц фталоцианина меди в пасту небольшими порциями добавляют 50,4 массовых частей диэтиленгликоля и повышают при этом температуру пасты до 120–130° С, перемешивают полученную массу 2 часа. Далее полученный пигмент репульпируют в 400 литрах воды при температуре 90° С, промывая целевой продукт от хлорид ионов, затем сушат при температуре 60° С и измельчают с установкой на тип.

Недостатками данного способа являются низкие показатели красящей способности (90–100 %) и эффективности процесса геометрического модифицирования (удельная поверхность частиц пигмента составляет ориентировочно 70 м<sup>2</sup>/г, текстура частиц 25–30 мкм). К другим существенным недостаткам относятся большие энергозатраты на размол кристаллов поваренной соли до размеров 8–12 мкм (расход соли на 1 тонну PcCu составляет 3–7 тонн), большой объем сточных вод, образующихся при промывке готового продукта для полного удаления поваренной соли и диэтиленгликоля. Неэффективно использование рабочего объема смесителя за счет его заполнения поваренной солью. На одну тонну PcCu(I) тратится 4 тонны измельченной поваренной соли и минимум 700 килограммов диэтиленгликоля.

Наиболее перспективным из указанных выше способов и конструкций для проведения процесса геометрического и адсорбционного модифицирования PcCu(I) является непрерывно действующий смеситель-диспергатор многоступенчатого типа, разработанный в ТТГУ.

Авторами на базе проведенных исследований была разработана новая энерго- и ресурсосберегающая эко-технология непрерывного получения пигмента голубого фталоцианинового  $\beta$ -модификации. Ключевая стадия получения пигмента – геометрическое модифицирование PcCu(I) – осуществляется в непрерывно действующем смесителе-диспергаторе многоступенчатого типа. На рисунке 3 представлена принципиальная схема процесса получения пигментной формы PcCu(I). Смесители 1 и 2 представляют собой одношнековые машины непрерывного действия для дозирования компонентов в смеситель-диспергатор 3. Конструктивно смеситель-диспергатор многоступенчатого типа представляет собой 5-секционную машину с расположенными на двух валах насадками различной конфигурации. Вращение рабочих органов в смесителе-диспергаторе осуществляется на валах, концы которых соединены муфтами 4 через редуктор-раздвоитель 5 с мотор-редуктором 6. Температурный профиль по ходу движения пасты через секции реализуется электронагревом с позиционным регулированием и контролем температур с помощью термопары 7, задачка температур 8, реле 9 и ЛАТРа 10. В каждую ступень дозировали органический растворитель из емкости 11 насосами 12. Нарботанную пасту пигмента репульпировали в емкости 13 и подавали на фильтр 14. Далее ее сушили и измельчали.

Результаты исследования кинетики процесса геометрического модифицирования опубликованы авторами в работах [3–5].

Процесс перевода PcCu(I) в пигментную форму последовательно проводили в два этапа. На первом этапе осуществляли гомогенизацию пигментной пасты и геометрическое модифицирование (диспергирование) при

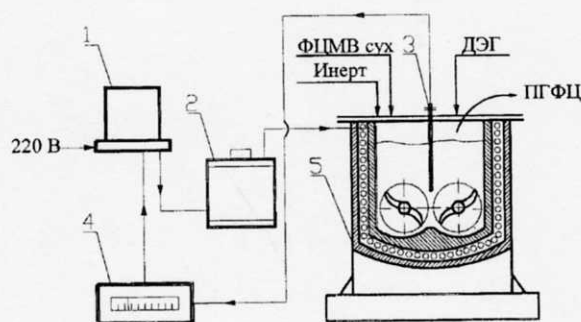


Рис. 2. Схема экспериментальной установки периодического действия: 1 – реле; 2 – ЛАТР; 3 – термопара; 4 – регулятор температур; ФЦМВ – фталоцианин меди высокопроцентный; ДЭГ – диэтиленгликоль

