

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТМЫВКИ ПАСТ АЗОПИГМЕНТОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТРУКТУРИРОВАННОЙ ВОДЫ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

А.И. Леонтьева, М.Ю. Субочева, В.С. Орехов

*Кафедра «Химические технологии органических веществ», ГОУ ВПО «ТГТУ»;  
htov@mail.tambov.ru*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** водорастворимые соли; декантация; колористическая концентрация; наноструктурированные материалы; структурированная вода.

**Аннотация:** Приведен метод повышения качественных показателей азопигментов на стадии удаления водорастворимых солей введением структурированной воды и наноматериалов.

---

В связи с жесткой конкурентной борьбой на мировом рынке производства пигментов и красителей ставится задача получения продуктов, обладающих определенным набором качественных характеристик (колористическая концентрация, цвет, интенсивность, укрывистость и т.д.).

Основным качественным показателем выпускных форм пигментов и красителей является колористическая концентрация (относительная красящая способность), представляющая собой способность пигмента при смешении с другими компонентами влиять на цвет полученного готового продукта.

Показатель «колористическая концентрация пигментов» зависит от многих факторов: форма кристалла; состав химических элементов, входящих в структурную формулу; пространственное строение молекулы; гранулометрический состав кристаллов; состав и концентрация примесей.

Органические пигменты являются кристаллическими веществами с определенной молекулярной структурой [1], в которой элементы в пространстве расположены в конкретном месте кристаллической решетки. В зависимости от кристаллической структуры, которая определяется условиями кристаллизации и существования кристалла, одни и те же химические вещества могут иметь различные кристаллические решетки, в результате чего различаться по цвету, показателю преломления, плотности и т.д., а, следовательно, и по пигментным свойствам: колористической концентрации, интенсивности, светостойкости, укрывистости и т.д. [2]. Поэтому получение пигментов с необходимой кристаллической модификацией, с заданной формой и размерами частиц – важнейшая задача синтеза. Изменять свойства пигмента можно и варьируя кристаллические модификации, получаемые в результате синтеза, и на заключительных стадиях получения пигмента как товарного продукта.

Цветовая окраска пигмента определяется избирательным поглощением и отражением электромагнитных колебаний видимого диапазона с длиной волны в пределах 0,4...0,7 мкм. Различные характеристики отражения и поглощения пигментов обусловлены расположением электронов в их молекулах, энергиями и частотами их колебаний. Установлено, что для органических пигментов цвет определяется присутствием в структуре определенных групп – хромофоров ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}=\text{N}$  и т.д.) и ауксохромов ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  и т.д.).

Цвет вещества характеризуется также способностью поглощать часть спектра с определенной длиной волны. Большое влияние на поглощение света органическими соединениями оказывают пространственные (стерические) факторы, приводящие к искажениям формы молекул. При этом существенное значение имеет характер этого искажения. Так, нарушение плоскостности молекулы в результате свободного вращения или поворота вокруг простой связи под влиянием пространственных затруднений приводит к частичному или полному разобщению отдельных участков цепи сопряжения, что сопровождается сдвигом полосы поглощения в коротковолновую область спектра (повышением цвета). Изменение валентных углов между атомами под влиянием пространственных затруднений, происходящее без нарушения плоскостности молекулы, сопровождается сдвигом полосы поглощения в длинноволновую область (углублением цвета).

Форма и размер первичных частиц пигментов влияет на их способ упаковки в красочной пленке, а также на оттенок цвета и другие качественные характеристики пигмента. Так, например, частицы размером менее 0,40 мкм дают более яркие цвета, с более чистым оттенком [1].

При производстве пигментов часто получают не химические соединения, а технические продукты, как правило, переменного состава, с определенной микро- и макроструктурой (кристаллической модификации, дисперсности и т.д.) [2]. Большое влияние на свойства пигментов оказывают и различного рода примеси.

Наличие солей в пастах пигментов влияет на интенсивность полос поглощения, следовательно, на колористическую концентрацию и приводит к снижению качественных показателей продукта, что недопустимо, поэтому необходимо найти технологические решения для удаления такого рода примесей.

Основными методами удаления водорастворимых солей из осадков являются: репульпация, промывка на фильтре, декантация.

Декантация является одним из самых простых и бережных к структуре кристаллов методов очистки, суть которого заключается в разделении твердой и жидкой фаз отстаиванием. Для увеличения скорости разделения фаз и повышения растворимости солей нами применялась структурированная вода и наноструктурированные материалы (тонкодисперсные порошки металлов с размером частиц 50...100 нм и 3...5 нм в виде мицелярного раствора в органическом растворителе).

Структурированная вода – это вода с упорядоченными внутренними взаимодействиями или жидкий кристалл, в котором основным структурным компонентом является молекула воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [3]. (*\*Вопросы структурирования воды являются спорными. – Прим. редактора. КВИ.*) За счет возможности образования водородных связей молекулы воды способны соединяться между собой в ассоциаты или более устойчивые кластеры. Вид элементарного кластера и определяет свойства воды, поэтому, меняя кластеры (структуру) воды с помощью различных воздействий, можно изменять ее свойства [4]. В качестве исходного образца деструктурированной воды использовался дистиллят. Для формирования и изменения структуры воды применялись замораживание и воздействие различными нанолеродными структурами. В качестве контроля за процессом структуризации воды

применялось измерение ее электропроводности. (Необходимо учитывать наличие растворимых микропримесей. – Прим. редактора. КВИ.).

Была проанализирована растворимость солей в следующих типах вод с различной структурой: дистиллированной; талой дистиллированной; дистиллированной воде, пропущенной через углеродный материал высокой реакционной способности (УСВР) и через УСВР, покрытый наносеребром. Применялся метод определения электрической проводимости на анализаторе жидкости РР-50 фирмы Sartorius AG при температуре 22,9 °С.

Из данных табл. 1 видно, что растворимость соли зависит от кластерной структуры воды.

Экспериментальные исследования проводились на пастах следующих азопигментов: пигмент оранжевый Ж (pigment orange 13 № 21110), пигмент зеленый Б (pigment green № 10006), пигмент черный С, пигмент алый 2С, лак рубиновый 2СК (pigment red 57:1 № 15850). Для того чтобы максимально приблизить результаты исследований к промышленным условиям и облегчить внедрение результатов разработок в производство, дальнейшие эксперименты проводились с использованием не дистиллированной, а артезианской воды, которая обычно применяется в производственных процессах. Демонстрация результатов экспериментов приводилась на примере пигмента оранжевого Ж (pigment orange 13 № 21110).

Оценка влияния структурированной воды и наноструктурированных материалов на качественные показатели пигмента велась следующим образом. Суспензия пигмента отстаивалась, фильтрат декантировался, далее сформировавшуюся пасту шестикратно отмывали структурированной водой с добавлением наноструктурированных металлов. При каждой отмывке объем воды был равен объему исходной суспензии [5]. Суспензия перемешивалась в течение 1 мин со скоростью 40 об/мин, затем выдерживалась в течение 11 мин до полного разделения фаз (жидкая и твердая). Декантат (промывную воду) анализировали на наличие водорастворимых примесей по удельной электропроводности раствора.

Таблица 1

**Растворимость солей в воде в зависимости от ее структуры**

Тип структуры воды	Растворимость, NaCl (г) на 100 мл H <sub>2</sub> O	Электропроводность воды, мкСм/см	
		до растворения	после растворения
Дистиллированная вода	35,2	11,4	46960
Талая дистиллированная вода	35,0	8,79	36000
Дистиллированная вода, пропущенная через УСВР	34,9	12,2	43400
Дистиллированная вода, пропущенная через УСВР, покрытый наносеребром	34,6	27,4	44020
Артезианская вода	30,4	727	43700

Величина электропроводности промывных вод характеризует количество растворенных солей, а динамика процесса показывает эффективность отмывки паст водой различной структуры.

После двух первых промывок концентрация солей в декантате оказывалась выше при использовании структурированной воды, о чем говорили показатели электропроводности. Начиная с третьей промывки, фильтраты на основе артезианской и структурированной вод имели приблизительно одинаковую электропроводность, но наблюдались более высокие постоянные показатели при применении структурированной воды. Кроме того, общий анализ показателей конечных продуктов (пигментов) демонстрировал эффективность использования структурированных вод для отмывки паст.

На основе результатов экспериментальных исследований, представленных в табл. 2–4 была рекомендована вода, структура которой обеспечивала максимальную растворимость солей, выведение их из паст пигментов при промывке и, как следствие, гарантировала высокую колористическую концентрацию пигмента.

Таблица 2

**Содержание солей в промывной воде, % масс.,  
в зависимости от ее структуры**

№ опыта	Артезианская вода	Талая артезианская вода	Артезианская вода, пропущенная через УСВР
Исходный фильтрат	1,26	1,26	1,26
1	0,42	0,41	0,46
2	0,16	0,18	0,18
3	0,08	0,09	0,08
4	0,06	0,05	0,05
5	0,04	0,05	0,04
6	0,04	0,04	0,03

Таблица 3

**Электропроводность промывных вод, мкСм/см**

№ опыта	Артезианская вода	Талая артезианская вода	Артезианская вода, пропущенная через УСВР
Исходный фильтрат	19800	19800,0	19800,0
1	6534	6468,0	7194,0
2	2580	2904,0	2772,0
3	1320	1386,0	1234,2
4	891	838,2	765,6
5	667	792,0	660,0
6	594	554,4	429,0

Таблица 4

**Влияние структуры воды на колористическую  
концентрацию азопигментов**

Тип структуры воды	Относительная красящая способность $I$ , %	Содержание солей в пасте пигмента, % масс.	Электропроводность пасты, мкСм/см
Артезианская	103,4	0,026	138,6
Талая артезианская	104,5	0,022	114,2
Артезианская, пропущенная через УСВР	105,8	0,020	104,9

Наноструктурированные материалы, введенные в любую из сред, изменяют ее свойства. Растворимость солей в структурированной воде увеличивается за счет введения элементов первой, шестой и восьмой групп периодической системы Д.И. Менделеева в наноструктурной форме [3]. Результаты исследований по влиянию нанодобавок на растворимость примесей в промывной воде (артезианская вода, пропущенная через УСВР) с наноструктурированными материалами представлены в табл. 5 и 6.

Из представленной табл. 6 видно, что применение структурированной воды с наноматериалами позволяет значительно уменьшить число промывок для достижения необходимого содержания водорастворимых солей по сравнению с обычной водой (три промывки вместо пяти-шести).

Для оценки относительной красящей способности (концентрации), оттенка и чистоты окраски, общего цветового различия в офсетном связующем пигмент оранжевый Ж высушивался при 70...80 °С и анализировался по стандартной методике визуально и на цветоизмерительном комплексе «Макбет» по программе расчета колористической концентрации пигмента относительно типа ( $I$ , %), цветовых характеристик и допускаемых отклонений по оттенку  $\Delta H$ , светлоте  $\Delta L$ , чистоте  $\Delta C$  и общему цветовому различию  $\Delta E$  в системе CIELAB.

Таблица 5

**Влияние присутствия наноструктурированных металлов  
в промывной воде на уменьшения содержания солей в пасте пигмента**

№ опыта	Содержание солей, % масс., в промывной воде						
	Артезианская вода	Au	Ag	Cu	Ni	Fe	Ni, Cr
Исходный фильтрат	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
1	0,42	0,52	0,53	0,55	0,62	0,53	0,50
2	0,16	0,10	0,08	0,09	0,09	0,09	0,07
3	0,08	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03
4	0,06	0,04	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03

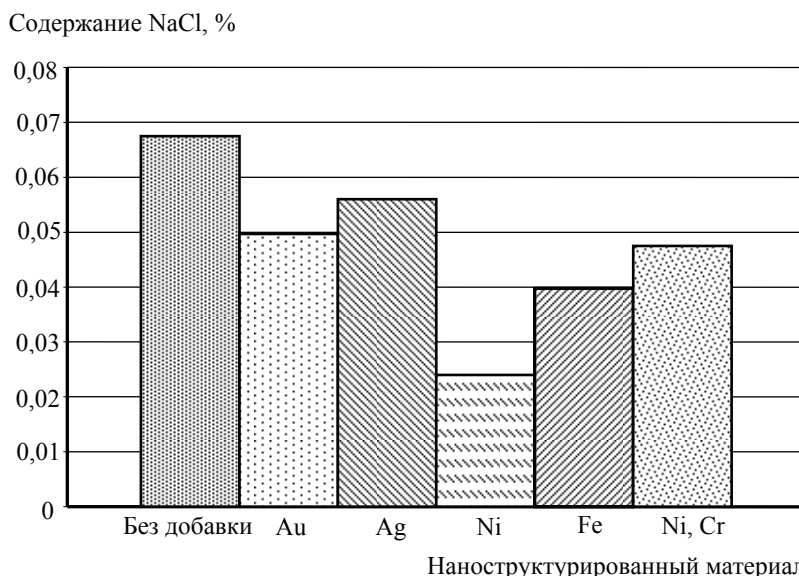
**Влияние присутствия наноматериалов в структурированной промывной воде на колористическую концентрацию азопигментов**

Технология	Содержание солей в пасте пигмента, % масс.	Относительная красящая способность $I$ , %
Традиционная	0,0074	101,4
С применением наноматериалов:		
Au	0,0048	103,3
Ag	0,0065	103,2
Cu	0,0064	103,1
Ni	0,0055	104,9
Fe	0,0055	106,2
Ni, Cr	0,0056	106,5

При применении наноматериалов элементов шестой и восьмой групп совместно со структурированной водой было достигнуто значительное повышение колористической концентрации пигмента в результате снижения содержания примесей в пасте (см. табл. 6).

Анализ полученных результатов позволяет оценить эффективность применения наноматериалов для снижения соледержания в готовом продукте. В случае использования Ni и Fe пигмент оранжевый Ж содержит наименьшее количество солей и, как следствие, обладает высокой колористической концентрацией (рис. 1).

Поскольку наличие водорастворимых солей влияет на все качественные характеристики азопигментов, то была проведена их комплексная оценка на примере пигмента оранжевого Ж, результаты которой представлены в табл. 7.



**Рис. 1. Влияние присутствия нанометаллов в структурированной воде (артезианская вода, пропущенная через УСВР) на содержание NaCl в сухом пигменте**

## Колористические показатели пигмента оранжевого Ж

Технология промывки	Инструментальная оценка в разбеле				
	$\Delta E$	$\Delta L$	$\Delta C$	$\Delta H$	$I, \%$
Традиционная технология	0,33	-0,24	-0,23	0,04	101,4
Шестикратная промывка артезианской водой	1,00	0,60	-0,75	0,25	103,4
Шестикратная промывка артезианской водой, пропущенной через УСВР	0,87	-0,4	0,69	0,35	105,8
Шестикратная промывка артезианской водой, пропущенной через УСВР, содержащей наноструктурированный материал:					
Au	2,386	0,184	2,29	0,642	109,3
Ag	4,402	0,778	4,218	0,989	121,4
Cu	3,691	0,453	3,585	0,752	115,94
Ni	10,09	-1,77	9,6	2,36	157
Fe	10,12	1,95	9,64	2,38	159
Ni,Cr	3,79	1,076	3,469	1,115	121,97

При использовании структурированной воды готовый продукт становится чище и увеличивается его колористическая концентрация ( $I = 105,8 \%$ ).

При использовании наноструктурированных материалов на стадии удаления солей, во всех случаях наблюдаются увеличение значений колористической концентрации  $I$ , улучшение красящей способности, повышение чистоты и оттенка. Наилучший результат достигается при использовании структурированной воды с введением нанодобавок Ni и Fe (колористическая концентрация пигмента 157, 159 % соответственно).

Результаты экспериментальных исследований показали возможность улучшения качественных характеристик органических пигментов.

Предлагаемый метод удаления водорастворимых солей в целях повышения колористических показателей пигментов позволяет также более эффективно использовать отработанные промывные воды и сократить количество стадий промывки. При этом сокращается количество потребляемой для промывки пигмента воды, и уменьшаются объемы сточных вод в 4 раза по сравнению с промывкой на фильтрах артезианской водой.

## Список литературы

1. Венкатараман, К. Химия синтетических красителей. В 6 т. Т. 1 / К. Венкатараман. – Л. : Госхимиздат, 1956. – 804 с.
2. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев – Л. : Химия, 1987. – 200 с.

3. Зенин, С.В. Экспериментальное доказательство наличия фракций воды / С.В. Зенин, Б.М. Полануер, Б.В. Тяглов // Гомеопат. медицина и акупунктура. – 1998. – № 2. – С. 41–45.

4. Зацепина, Г.Н. Физические свойства и структура воды / Г.Н. Зацепина. – М. : Изд-во Моск. гос. ун-та, 1987. – 184 с.

5. Егорова, Е.М. Растворы наночастиц металлов и модифицированные ими материалы: свойства и применение / Е.М. Егорова // Нанотехнологии – производству 2005 : тр. междунар. науч.-практ. конф., Фрязино, Моск. обл., 30 нояб. – 1 дек. 2005 г. / Концерн «Наноиндустрия». – М., 2005. – С. 26–32.

---

## Improvement of Azopigment Paste Washing off When Using Structured Water and Nanomaterials

A.I. Leontyeva, M.Yu. Subocheva, V.S. Orekhov

*Department “Chemical Technologies of Organic Substances”, TSTU;  
htov@mail.tambov.ru*

**Key words and phrases:** decantation; color concentration; nanostructured materials; structured water; water-soluble salts.

**Abstract:** The paper presents the technique of improving quality indexes of azopigments at the stage of water-soluble salts extraction by introducing structured water and materials.

---

## Erhöhung der Effektivität des Wässerns der Azopigmentepasten bei der Anwendung des strukturierten Wassers und Nanomaterialien

**Zusammenfassung:** Es ist die Methode der Erhöhung der qualitativen Kennwerten von Azopigmenten bei der Beseitigung der wasserlöslichen Salze mittels der Einführung vom strukturierten Wasser und von den Nanomaterialien angeführt.

---

## Augmentation de l'efficacité du lavage des pâtes des azopigments lors de l'utilisation de l'eau structurée et des nanomatériaux

**Résumé:** Est présentée la méthode de l'augmentation des indices de qualité au stade de l'élimination des sels hydrosolubles par l'introduction de l'eau structurée et des nanomatériaux.

---

**Авторы:** *Леонтьева Альбина Ивановна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химические технологии органических веществ»; *Субочева Мария Юрьевна* – ассистент кафедры «Химические технологии органических веществ»; *Орехов Владимир Святославович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химические технологии органических веществ», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».