

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Anorganické pigmenty ve farmacii
Kateřina Těšitelová

Bakalářská práce
2012

University of Pardubice
Faculty of Chemical Technology

Inorganic pigments in pharmacy
Kateřina Těřitelov

Bachelor work
2012

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Kateřina Těšitelová**
Osobní číslo: **C09265**
Studijní program: **B2830 Farmakochemie a medicínální materiály**
Studijní obor: **Farmakochemie a medicínální materiály**
Název tématu: **Anorganické pigmenty ve farmacii**
Zadávající katedra: **Ústav organické chemie a technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši zaměřenou na anorganické pigmenty, které se používají ve farmacii.
2. Vybrané pigmenty zhodnoťte z hlediska jejich výroby a vlastností.
3. Věnujte se také toxikologickým a environmentálním aspektům.
4. Výsledky zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

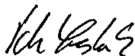
Všechna dostupná chemická literatura.

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Petra Šulcová, Ph.D.
Katedra anorganické technologie

Datum zadání bakalářské práce: **24. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. června 2012**



prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.

děkan

L.S.



prof. Ing. Miloš Sedlák, DrSc.

vedoucí katedry

V Pardubicích dne 24. února 2012

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb. autorského zákona, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 23.5.2012

.....
Kateřina Těšitelová

Obsah

1. ÚVOD	11
1.1 Anorganické pigmenty	12
2. TITANOVÁ BĚLOBA	14
2.1 Obecné vlastnosti titanové běloby	14
2.2 Fyzikální vlastnosti titanové běloby	14
2.3 Chemické vlastnosti titanové běloby	15
2.4 Titaničité suroviny	16
2.5 Procesy výroby titanové běloby	17
2.5.1 Procesy a techniky využívané při sulfátovém postupu	18
2.5.1.1 Doprava suroviny a její úprava	19
2.5.1.2 Rozklad	20
2.5.1.3 Redukce	20
2.5.1.4 Čiření a krystalizace	21
2.5.1.5 Hydrolýza	21
2.5.1.6 Filtrace a promývání	22
2.5.1.7 Kalcinace	22
2.5.1.8 Zpracování vedlejších a odpadních produktů	22
2.5.1.9 Sekce konečné úpravy	23
2.5.2.1 Dovoz a úprava surovin	24
2.5.2.2 Chlorace	25
2.5.2.3 Oddělování tuhých látek a zpracování tuhých chloridů kovů	26
2.5.2.4 Kondenzace a zpracování odpadních plynů	26
2.5.2.5 Destilace a odstranění oxychloridu vanadičného	26
2.5.2.6 Oxidace	26
2.5.2.7 Chlazení, separace a konečná úprava	27
2.6 Výroba v ČR	27
2.7 Použití titanové běloby	27
2.8 Enviromentální aspekty a dopady na životní prostředí	28
3. ZINKOVÁ BĚLOBA	29
3.1 Obecné vlastnosti zinkové běloby	29
3.2 Fyzikální vlastnosti zinkové běloby	29
3.3 Chemické vlastnosti zinkové běloby	30
3.4 Technologické postupy výroby zinkové běloby	30

3.4.1.1 Přímý (americký) způsob	31
3.4.1.2 Nepřímý (francouzský) způsob	31
3.5 Ekonomické aspekty výroby zinkové běloby	34
3.6 Použití zinkové běloby	35
3.7 Toxikologie a ochrana zdraví	35
4. ŽELEZITÉ PIGMENTY	35
4.1 Obecné vlastnosti železitých pigmentů	35
4.2 Přírodní železité pigmenty	36
4.3 Syntetické železité pigmenty	37
4.3.1.1 Termické metody	39
4.3.1.2 Metody přímého srážení	41
4.3.1.3 Srážecí metody spojené s kalcinací	42
4.3.2.1 Oxidace kovového železa v přítomnosti elektrolytu	43
4.3.2.2 Oxidace vodných suspenzí železnatých solí	44
4.3.3.1 Částečná oxidace vodných suspenzí železnatých solí	45
4.3.3.2 Oxidace kovového železa aromatickými sloučeninami	45
4.4 Ekonomické aspekty výroby železitých pigmentů	46
4.5 Toxikologické a enviromentální aspekty železitých pigmentů	46
5. ZÁVĚR	47
6. LITERATURA	48

Děkuji prof. Ing. Petře Šulcové, Ph.D. za odbornou pomoc, rady a připomínky.
Zároveň děkuji i své rodině, která mě během studia velmi podporovala.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na anorganické pigmenty, které se používají ve farmacii. Podrobně je zde popsána titanová běloba, zinková běloba a některé železité pigmenty, jejichž použití má v současné době ve farmaceutickém průmyslu neustále vzrůstající tendenci. Literární rešerše se věnuje chemickým a fyzikálním vlastnostem, výrobě, toxikologickým a environmentálním aspektům těchto pigmentů.

Cílem práce bylo shrnutí informací o anorganických pigmentech, u kterých lze předpokládat, že jejich produkce a uplatnění i ve vedlejších průmyslových odvětví se budou díky jejich přijatelné ceně, dobrým pigmentovým vlastnostem a ekologickému složení dynamicky rozvíjet i do budoucna.

Klíčová slova:

Anorganické pigmenty

Pigmenty ve farmacii

Titanová běloba

Zinková běloba

Železité pigmenty

Abstract

This thesis focuses on inorganic pigments that are used in pharmacy. It describes titanium dioxide, zinc oxide and some iron oxide pigments, whose usage is currently growing in the pharmaceutical industry. Literature review is dedicated to chemical and physical properties, manufacturing, environmental and toxicological aspects of these pigments.

The objective of this work was to make a summary of information about inorganic pigments. We can assume that their production and usage in secondary industries will be dynamically developed thanks to their reasonable price, good pigment composition and ecological characteristics in the future.

Key words:

Inorganic pigments

Pigments in pharmacy

Titanium white

Zinc white

Iron oxide pigments

1. ÚVOD

S anorganickými pigmenty se lze setkat již v prehistorických dobách kultury lidstva. Vypovídají o tom některé primitivní jeskynní kresby, které pravěký člověk příležitostně vyobrazoval pomocí různých přírodních hlinek, okrů a dřevěného uhlí. S rozvojem lidského poznání a kultury byly nacházeny další přírodní barevné látky, které byly různě zpracovávány např. mletím, sušením, plavením či uměle vyráběny jednoduchými chemickými postupy. A tak již dávno před naším letopočtem se naučil člověk vyrábět anorganické práškové barvy. Důkazem je olovnatá běloba, kterou znali staří Egypťané a Řekové, jak o tom svědčí dochovaný popis její výroby, pocházející ze 4. století před naším letopočtem. Vedle výroby olovnaté běloby byla zaznamenána také příprava suříku. Ve staré Číně se objevuje rumělka, která se však vyskytuje i v přírodě jako minerál, především ve Španělsku a v Indii.¹

Před počátkem rozvoje průmyslové výroby v 18. století splňovaly anorganické pigmenty význam především kráslících prostředků, kterých se používalo převážně jako malířských barev. Vedle tzv. přírodních pigmentů se vyvíjela i produkce nových syntetických pigmentů např. kobaltové zeleně a modře, berlínské modře, zinkové běloby, ultramarínu, chromové žluti, litoponu a dalších. Zejména pak v 19. století se průmyslová výroba prudce rozvíjí a novodobá výroba anorganických pigmentů umožňuje obrovský převrat v jejich přípravě a vývoji. Hlavní roli začala zaujímat nejenom estetická stránka, kterou pigmenty plní i v dnešní době, ale i účelnost a ekonomičnost jejich použití. Příkladem mohou být nátěry, které výrobkům propůjčují nejen pěkný vzhled, nýbrž je chrání také před vlivy počasí a prostředí vůbec, čímž prodlužují jejich životnost. Přípravou anorganických pigmentů se začala zabývat celá řada výrobců a se vzrůstající výrobou se samozřejmě začal rozvíjet i výzkum v tomto oboru.^{1,2}

Jedním z nejmladších pigmentů, který má však v dnešní době prvořadý význam, je titanová běloba (TiO_2), objevená současně v Norsku a v Americe. K jejímu nalezení došlo při zkoumání zpracovatelnosti ilmenitu na železo nebo slitiny železa a titanu. Norským ani americkým badatelům neunikla skutečnost, že titanová běloba má velmi výbornou kryvost a barvivost. První produkce započala v roce 1918. Nevyráběl se však čistý TiO_2 , nýbrž jeho směs se síranem barnatým v různých poměrech. Ani výroba ostatních pigmentů, které jsou důležitou surovinou pro mnoho průmyslových výrob a odvětví, však nezůstává v ústraní.¹

Oblast i rozsah použití anorganických pigmentů se rapidně rozrůstá, a proto si již dnešní moderní průmyslovou výrobu bez nich nelze představit. Se vzrůstajícími nároky obyvatel na technickou účelnost sortimentu, životní i kulturní úroveň, roste i úsilí

o zlepšování životního prostředí v podnicích, domácnostech i sociálních a kulturních zařízeních. Prioritním spotřebitelem pigmentů zůstává dosud výroba nátěrových hmot. Nepřetržitě stoupá i potřeba pro jiné účely, zejména průmysl plastických hmot, umělých vláken, pryže aj. Uplatňují se i v průmyslu papírenském, textilním, kožedělném, keramickém, sklářském, potravinářském, průmyslu stavebních hmot, gumárenském, farmaceutickém a dalších. Vedle toho se s některými pigmenty lze setkat i ve funkci chemických sloučenin, např. klejtu a suříku pro výrobu akumulátorů či TiO_2 pro výrobu tvrdokovů a elektrokeramiky apod.^{1,2}

Tato literární rešerše se zaměřuje na výrobu a vlastnosti anorganických pigmentů, které se používají ve farmacii. Pigmenty, s nimiž přicházejí pracovníci farmakologického průmyslu do kontaktu, jsou titanová běloba (potravinové barvivo E-171), zinková běloba a pigmenty na bázi oxidů a hydroxidů železa (potravinová barviva E-172).

1.1 Anorganické pigmenty

Pod termínem pigment se rozumí obvykle taková látka, která způsobuje zbarvení jiné látky, dává jí tedy barevný odstín či transparentní (průhlednou) látku činí neprůhlednou.¹ Pigmenty jsou aplikovány do prostředí, které se označují jako pojiva, v podobě disperze.³ Tím se odlišují od barviv, které se v barevné hmotě nedispergují, ale rozpouštějí a dávají jí pouze transparentní zbarvení. Barviva, skoro výhradně látky organické, tedy nemají krycí schopnost (kryvost).¹ Dispergujícím prostředím tzn. pojivem pro anorganické pigmenty jsou jednak látky organické (organická rozpouštědla, oleje, pryskyřice, plasty, pryže), ale také látky původu anorganického (sklovina, stavební a keramické hmoty, papírenské hmoty apod.).

Chemické složení anorganických pigmentů je většinou jednoduché. Velmi často se jedná o oxidy (titanitický, železitý, zinečnatý, chromitý, olova), sulfidy (zinečnatý, kadmennatý), sírany, uhličitany, chromany atd. Jen ve vzácných případech se lze setkat i se složitějším uspořádáním chemické struktury (např. ultramarín). Proto je způsob výroby anorganických pigmentů do jisté míry jednoduchý. Komplikovanější jsou již vlastní technologické postupy příprav pigmentů vzhledem k poměrně složitým a náročným technologiím anorganického průmyslu. Vysoké nároky se kladou především na kvalitu produktu z hlediska jeho pigmentových vlastností, mezi které patří znaky fyzikálně-optické (kryvost a barevnost), chemické (složení, obsah nečistot a reaktivita) a technologicko-aplikační (dispergovatelnost).

Anorganické pigmenty lze rozdělit podle různých hledisek do několika skupin.

Na základě původu na přírodní a umělé, z pohledu použití na základní a speciální. Prvořadou funkcí základních pigmentů je dodat konečným výrobkům specifický vzhled, eventuelně zakrýt jejich povrch či odstranit jejich průhlednost. Dle barevného zbarvení se tyto pigmenty dělí na tři skupiny, na pigmenty bílé, pestré a černé. Oproti tomu speciální pigmenty mají za úkol plnit speciální funkce jako je např. ochrana proti korozi (antikorozní pigmenty), navození kovového či perleťového vzhledu (kovové a perleťové pigmenty). Dalšími zástupci jsou také luminiscenční, keramické a smaltářské pigmenty.³

2. TITANOVÁ BĚLOBA

2.1 Obecné vlastnosti titanové běloby

Podstatou titanové běloby je technicky čistý oxid titaničitý, který má definovanou krystalovou strukturu a fyzikální vlastnosti.³ Existuje ve třech polymorfních modifikacích – rutilové a anatasové, krystalující v tetragonální soustavě a brookitové v soustavě romboedrické. V komerčním měřítku mají pro pigmentářské účely praktický význam jen první dvě krystalové modifikace. Nejvíce termodynamicky stabilní je rutil, na který také anatas při ohřevu na vysoké teploty přechází.⁴ Titanová běloba je bílý, jemný prášek bez zřetelného barevného nádechu.¹

2.2 Fyzikální vlastnosti titanové běloby

Dominantní postavení mezi ostatními bílými pigmenty si titanová běloba zajistila svou vysokou kryvostí (zhruba 38 m²/kg) a vyjasňovací schopností. Kryvost umožňuje pigmentu zakrýt jinobarevný podklad. U bílých a světlých pigmentů má rozhodující vliv na krycí schopnost index lomu, daný původním chemickým složením a krystalografickou strukturou. Čím větší je rozdíl mezi indexem lomu pigmentu a vybarvované látky (pojiva), tím větší je difúzní rozptyl světla a tím i krycí schopnost. Také velikost částic ovlivňuje krycí schopnost. Čím větší počet částic je na plošné, resp. v objemové jednotce, tím je kryvost lepší. To platí pouze do minimální velikosti částic cca 0,2 μm a při poklesu pod tuto mez krycí vlastnosti klesají. Vyjasňovací schopnost pigmentu mění barevný odstín jinak zbarveného pigmentu. V případě bílých pigmentů to je možnost měnit světlost (jas), tj. vyjasňovat pigmenty pestré a černé. Tabulka 1 porovnává krycí a relativní vyjasňovací schopnosti a bělost rutilové a anatasové běloby.

Tab. 1: Fyzikálně-optické vlastnosti titanových bělob

Titanová běloba	Vyjasňovací schopnost (pro olovnatou bělobu je 100)	Krycí schopnost [m²/kg]	Bělost (pro BaSO₄ je 100)
rutilová	1 100	38	98
anatasová	900	27	98

Další velký význam mají i jiné fyzikální vlastnosti. Dispergovatelnost, tvrdost, hustota, teplota tání, absorpce oleje, měrná hmotnost, smáčivost apod. Hodnoty některých vybraných obsahuje tabulka 2.^{2,4}

Tab. 2: Fyzikální vlastnosti rutilu a anatasu

Fyzikální vlastnosti	rutil	anatas
hustota (g/cm ³)	4,07	3,85
tvrdost dle Mohse	6-6,5(-7)	5,5-6
index lomu	2,71	2,52
teplota tání (°C)	1850	přechází v rutil

2.3 Chemické vlastnosti titanové běloby

Titanová běloba je chemicky inertní (odolává exhalacím). Velmi dobře snáší atmosferické vlivy okolního prostředí. Má amfoterní charakter. Důležitým rysem pigmentu je chemické složení, které má rozhodující vliv na jeho barevnost. Jednotlivé atomy, ionty či jejich seskupení mají funkci chromoforů, tj. nositelů barevného účinku, či chromogenů (barvotvorných látek) nebo auxochromů (ovlivňujících barevnost). U bílých pigmentů hraje podstatnou roli i nepatrné množství nečistot, zejména sloučenin železa a některých barevných kovů, čímž velmi nepříznivě ovlivňují jejich bělost.⁴ Titanová běloba obsahuje minimálně 98 % TiO₂, maximálně 0,07 % Fe a 0,4 % ve vodě rozpustných solí, malá množství SiO₂ a Sb₂O₃ (podle způsobu vedení výrobního procesu), a 0,3 % vlhkosti.¹

Je chemicky velmi stabilní. Odolává většině slabším organickým či anorganickým kyselinám s výjimkou koncentrované kyseliny sírové a fluorovodíkové a hydroxidům, ve kterých se nepatrně rozpouští. Za běžných podmínek nepodléhá redox pochodům, ale při vysoké teplotě reaguje s redukčními činidly (CO, H₂, NH₃) za tvorby oxidů titanu s nižším oxidačním číslem. Reakcí s chlórem v přítomnosti uhlíku a teplotě nad 500 °C vzniká chlorid titaničitý.^{4,5}

2.4 Titaničité suroviny

Ačkoliv titan je v zemské kůře poměrně rozšířen (na 7. místě) a tvoří asi 70 nerostů, ve světě však není výskyt průmyslově těžitelných materiálů a jejich využitelných ložisek příliš značný.²

Praktický význam má přírodní rutil, oxid titaničitý s obsahem 90-98 % TiO_2 . Jedná se o černý minerál, který se získává z písku říčního, pobřežního i z návějí dun. Vyskytuje se především v Austrálii, Africe, Kanadě, USA a v menším množství také v Norsku, Brazílii a jinde. Hlavním dodavatelem je Austrálie s průměrem 350 000 tun v letech 1970 až 1978.

Využívá se k přípravě svářecích elektrod či jako vysokoprocentní suroviny pro výrobu chloridu titaničitého.^{1,6}

Nejdůležitějším nerostem je ilmenit – FeTiO_3 , obvykle nesprávně označovaný jako titaničitan železnatý. Správný název je trioxid železnato-titaničitý, neboť se jedná o podvojný oxid ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), který neobsahuje žádné izolované titaničité anionty.⁴ Ilmenit bývá často tvořen buď pevnou horninou v kombinaci s magnetitem či hematitem, někdy bývá promíšen s rutilem, proto jeho chemické složení kolísá, nebo tvoří pobřežní písky (nánosy) smíšené s monazitem, zirkonem apod.^{1,4} Jeho chemické složení má pro vlastní výrobu titanové běloby velký význam, neboť ovlivňuje celou ekonomiku výroby. Rozhodující je obsah TiO_2 , který se u ilmenitu z různých nalezišť pohybuje v rozmezí 43-61 % a dále obsah oxidů železa, který leží mezi hranicí 34-49 %. Nečistotami jsou Mn, Al, Si, Cr, V, Nb, Sb, Ca, Mg, Zr, aj. Oxidy železa, při rozkladu ilmenitu kyselinou sírovou (což je základ technologie nejčastěji používané v přípravě ilmenitu), přecházejí na nežádoucí vedlejší produkt zelenou skalici, čímž významně zvyšují vlastní spotřebu kyseliny. Další nepříjemnou skutečností je také to, že v ilmenitu je navíc ještě přítomná část trojmocného železa, která spotřebovává při rozkladu ještě více kyseliny sírové než železo dvojmocné. Proto se někteří dodavatelé, vedeni snahou o snížení spotřeby kyseliny sírové při výrobě titanové běloby, snaží ilmenit „odželeznit“. To se provádí metalurgicky v elektrotermické peci, kdy se železnatá část v ilmenitu při teplotě 1200-1600 °C redukuje uhlíkem (koksem či antracitem) na kovové železo.⁴ Hlavní reakce probíhá podle schématu 1.¹ Zbylá struska bývá nazývaná jako „titanová struska“ a obsahuje 70-85 % TiO_2 a jen 5-8 % Fe. Je významnou surovinou pro chloridovou i sulfátovou technologii výroby titanové běloby. Hlavními producenty jsou Quebec Iron and Titanium Corp. (QIT) v Kanadě a Richards Bay Minerals Ltd. (RBM) v JAR. Většímu rozšíření zamezuje především cena spotřebované elektrické energie.

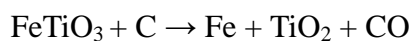


Schéma 1: Selektivní redukce ilmenitu

Primární ilmenitová ložiska jsou v Norsku, Rusku, Finsku, Kanadě a USA. Sekundární ložiska jsou vzhledem ke snazší úpravě (píský) pro zásobování surovinami významnější. Nacházejí se v jižní Africe, Austrálii, Indii, Brazílii, Malajsii a Egyptě. V ČR těžitelná ložiska ilmenitu nejsou, proto se tato surovina musí dovážet. Anatasové ložisko s obsahem 30-40 % TiO_2 bylo objeveno v Brazílii. Se zdrojem 220 miliónů tun TiO_2 je větší než všechna dosud známá ložiska rutilu. Lze je využít jako výchozí materiál pro výrobu TiCl_4 , titanové běloby či k výrobě kovového titanu.^{4,6}

V posledních letech stoupají ceny přírodního rutilu, protože se zmenšují zásoby těžitelné rudniny. Pro zachování cenově přístupného materiálu pro chloridovou technologii výroby titanové běloby, byly vyvinuty postupy odstranění železa z ilmenitové rudy při zachování tvaru zrna, který je vhodný pro chloraci ve fluidní vrstvě (tabulka 3). Syntetický rutil obsahuje 86-90 % TiO_2 . Ve všech procesech výroby těchto rutilů však odpadá železo ve formě zpracovatelných solných roztoků nebo bezcenného oxidu. Při průběhu výroby titanové strusky se ovšem získá kovové železo, takže tyto technologie jsou ekologicky i ekonomicky výhodné. Z těchto příčin byla velká část výroben syntetického rutilu odstavena.⁶

2.5 Procesy výroby titanové běloby

V provozní praxi přicházejí v úvahu zatím jen dva výrobní způsoby k přípravě titanové běloby. Starší tzv. sulfátový proces, při němž je minerální surovina rozkládána reakcí s kyselinou sírovou, či novější chloridový proces, u kterého je TiO_2 získáván z minerální suroviny reakcí s plynným chlorem. Ekonomie obou dvou metod je ovlivněna ve velké míře surovinami, které jsou k dispozici.^{6,7}

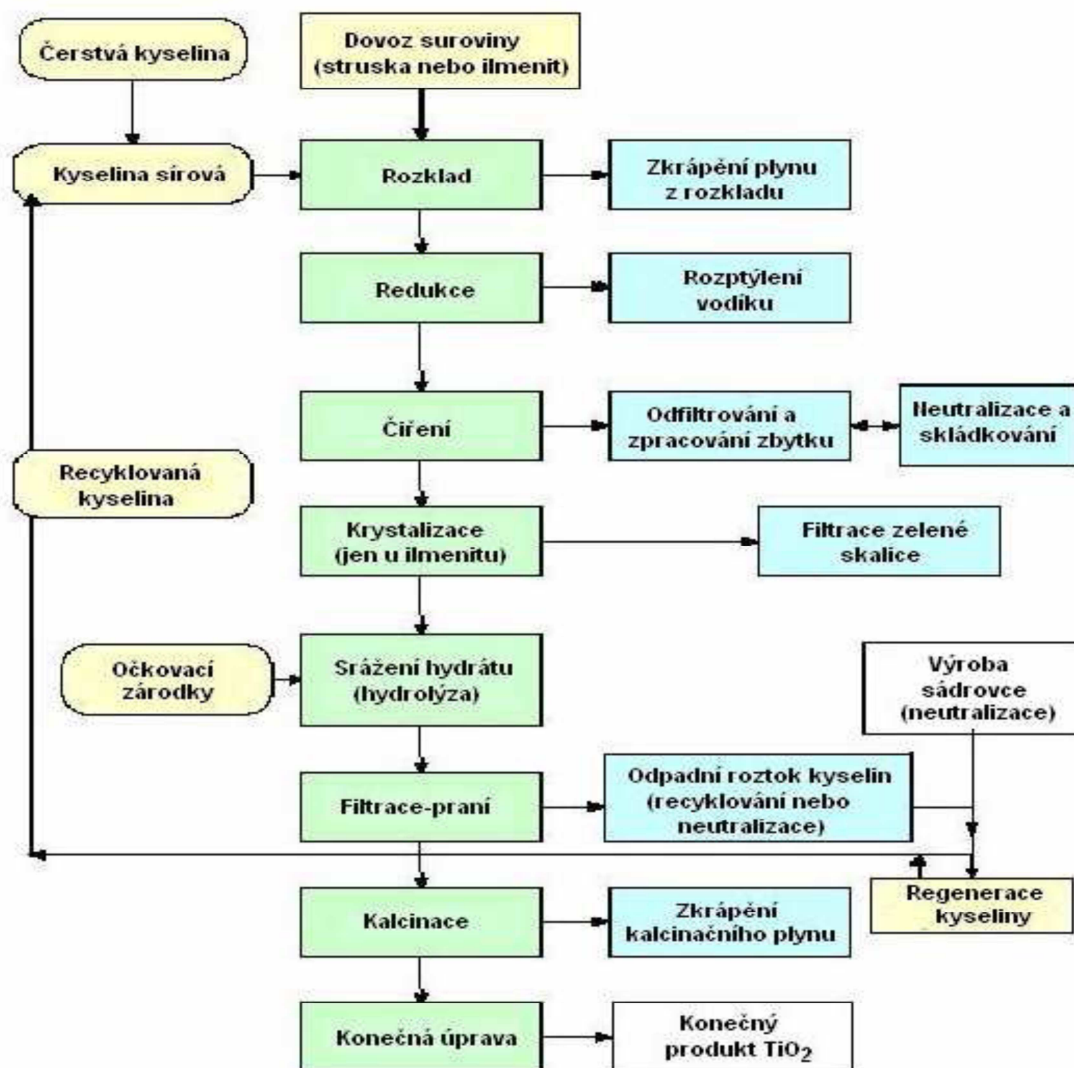
Tab. 3: Výrobní syntetického rutilu (1982)

Postup podle firmy	Technologický postup	Vedlejší produkty	Výrobní firma/místo kapacity/t·a ⁻¹
Benilite Corp. of America (USA)	- redukce na Fe (II) - loužení kys. chlorovodíkovou - kalcinace	FeCl ₂ jako 20-23 %ní roztok (rozstříkovací pražení a vracení HCl)	Kerr McGee/Mobile USA, 100 000 Taiwan Alkali/Tchaj-wan, 30 000 Malaysian Titanium Corp./Malajsie, 60 000 Dhrangadhra Chemicals/Indie, 25 000
Ishihara Sangyo Kaisha	- redukce na Fe (II) - loužení kys. sírovou - kalcinace	roztok FeSO ₄ [rozklad NH ₃ na (NH ₄) ₂ a hydráty železa]	Ishihare, Yokkaichi/Japonsko, 48 000
Associated Minerals Consolidated	- oxidace na Fe (III) - redukce na Fe - loužení FeCl ₂ za oxidace vzduchem	oxihydráty železa	Associated Minerals Consolidated/Capel, Austrálie, 57 000

2.5.1 Procesy a techniky využívané při sulfátovém postupu

Při této výrobní technologii se využívá rudy s nižším obsahem oxidu titaničitého, a to z ilmenitu či titanové strusky. Při vyšším obsahu železa v ilmenitu vzniká při výrobním procesu ve velkém množství jako vedlejší produkt síran železnatý. Minimální obsah železa v rudě je však důležitý pro zajištění vysoké konverze suroviny. Hraniční obsah TiO₂, kdy je možné surovinu ještě zpracovávat, je 80 %. Při překročení obsahu již ztráty narůstají. Jen u sulfátového procesu lze produkovat obě krystalové formy oxidu titaničitého, tj. rutil a anatas.

Jak ilustruje obrázek 1, výrobní postup titanové běloby sulfátovým způsobem se skládá z několika dílčích operací: doprava suroviny a její úprava, rozklad, redukce, čiření a krystalizace, hydrolýza (srážení hydrátu), filtrace a promývání, kalcinace, zpracování vedlejších a odpadních produktů a sekce konečné úpravy.⁷



Obr. 1: Proudové schéma výroby titanové běloby sulfátovým procesem

2.5.1.1 Doprava suroviny a její úprava

Ruda s obsahem TiO_2 je dovážena zpravidla z oblastí mimo Evropu, ale některé společnosti využívají zdroj ilmenitové horniny i v Norsku.

Volba rudy je určena a omezena několika faktory jako jsou ekonomické aspekty, vliv na řízení výroby, kvalita produktu, náklady na zachycování emisí, likvidace odpadu, atd. Mimořádnou okolností při nákupu suroviny potřebné kvality je její čistota, která hraje ve výrobním procesu zásadní úlohu. Proto některé těžké kovy přítomné jako nečistoty nejsou přípustné. I jejich stopová množství mají vliv na bělost a jasnost konečného produktu. Dalším problémem může být obsah přirozeně se vyskytujících radioaktivních materiálů, které jsou přítomny v některých rudách. V tomto případě při zpracování rudy a odpadu je nutné zajistit hodnocení dávek záření.

Ilmenitový koncentrát, který je převážně využíván k výrobě titanové běloby sulfátovým procesem, obsahuje obvykle 2-5 % vlhkosti, kterou je nutné snížit zhruba desetkrát. Proto se nejprve suší v rotačních sušárnách. Poté je mlet pomocí velkých kulových mlýnů na optimální velikost částic (40-60 μm), aby byl její rozklad kyselinou sírovou účinný.

2.5.1.2 Rozklad

Rozklad titanové suroviny může být prováděn vsádkově (diskontinuálně) či kontinuálně. Využívanější je postup vsádkový. Samotný rozklad ilmenitu nebo strusky (nebo přesně řízené směsi obou surovin) probíhá míšením s 80-95 % koncentrovanou kyselinou sírovou. Vysoce exotermní reakce je zahájena přidáním přesně měřeného množství vodní páry, vody či zředěné kyseliny. Rozklad znázorněný ve schématu 2 probíhá při teplotě cca 140 °C.



Schéma 2: Rozklad titanové suroviny kyselinou sírovou

Při vsádkovém postupu stoupne teplota reakční směsi působením exotermní chemické reakce ze 180 na 210 °C a reakční směs je promíchávána proudem vzduchu. Při použití ilmenitu jako suroviny odpadní plyny obsahují malé množství prachu, síry a kyselých plynů, které jsou zachycovány skrápěním. Naopak při uplatnění syntetické strusky (koncentrátu) odpadní plyny obsahují prach, oxid siřičitý, oxid sírový a stopy sulfanu. Tyto nečistoty jsou zachycovány ve vícestupňovém absorpčním systému.

Vzniklý tuhý koláč je rozpuštěn ve vodě a kyselině recyklované z navazujícího kroku praní. Všechny nerozpustné složky jsou odděleny čiřením (vločkováním) a filtrací. Poté dochází ve vyčiřeném roztoku k hydrolyze titanylsulfátu (TiOSO_4), čímž je vysrážen nerozpustný TiO_2 , zatímco ostatní sírany zůstávají v roztoku.

Hlavním produktem reakce je titanylsulfát. Vedlejšími pak síran železnatý i železitý. Všechny uvedené látky jsou udržovány v roztoku v přesyceném stavu. Proto se musí dbát maximální pozornost na to, aby se neprojevila nestabilita roztoku a TiO_2 nevykrystalizoval nekontrolovatelným způsobem.

2.5.1.3 Redukce

Je-li základní surovinou ilmenit či směs strusky a ilmenitu, je kapalná směs z reaktoru přivedena do kontaktu s železným šrotem (piliny, hobliny, odstřížky plechu), jehož kvalita

musí být přísně kontrolována, aby nedošlo ke kontaminaci ionty těžkých kovů (např. chrom či nikl). Účelem tohoto principu je převedení iontů trojmocného železa na ionty železa dvojmocného. Jinak by ionty železa setrvaly v TiO_2 a zúčastňovaly by se dalších stupňů výroby. Při redukci železa dochází i k uvolňování malého množství vodíku, jež je běžně bez nebezpečí vypouštěn do ovzduší, neboť riziko exploze je v tomto případě velmi malé.

2.5.1.4 Čiření a krystalizace

Nerozpustné tuhé látky jsou z roztoku odděleny vložkováním a filtrací. Aby se odstranily zbytky titanyl sulfátu, tak se filtrační koláč promývá zředěnou odpadní kyselinou. Vzniklý filtrát je poté recyklován zpět do procesu. Tuhý zbytek je neutralizován vápnem či vápencem a může být využit jako inertní plnivo. Pro jiné účely se nevyužívá, protože obsahuje nejrůznější nečistoty pocházející z rudy.⁷

V případě, kdy hlavní surovinou je ilmenit či směs ilmenitu a koncentrátu, se vyčiřený roztok čerpá do vsádkového nebo vakuového krystalizátoru a následným ochlazením na teploty pod $15\text{ }^\circ\text{C}$ se vyloučí hlavní podíl síranu železnatého ve formě heptahydrátu (zelená skalice), který se odděluje filtrací či odstředěním. Zbýlý roztok se odpařením ve vakuu zkoncentruje. Zelená skalice a produkty od ní odvozené se využívají při úpravě vody, ve farmaceutickém průmyslu a při výrobě pigmentů.

2.5.1.5 Hydrolýza

Srážením hydrátu působením vodní páry v nádobách z uhlíkaté oceli, jejichž stěny jsou chráněny gumou a vyzdívkou, je vyráběn hydratovaný oxid titaničitý (schéma 3). K vysrážení dochází po několikahodinovém varu kapaliny (až k teplotě $109\text{ }^\circ\text{C}$), za přítomnosti zárodků krystalů TiO_2 žádané krystalové modifikace (anatas i rutil) a následném ochlazení na teplotu $60\text{ }^\circ\text{C}$. Na druhu a způsobu přípravy krystalizačních zárodků závisí i výsledná forma a kvalita titanové běloby. Vysoký důraz se také klade na řízený způsob průběhu hydrolýzy. Proto, aby nedocházelo k neřízené hydrolýze vlivem přesycení kapaliny hydratovanými ionty titanu, musí být splněny některé podmínky práce (řízení teploty a produkční rychlosti) s nestabilními roztoky.

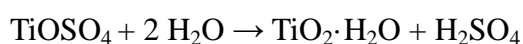


Schéma 3: Hydrolýza TiOSO_4 vodní párou

Hydratovaný oxid titaničitý je ze suspenze oddělen filtrací. Filtrační koláč je promyt,

čímž vzniká 20-25 % koncentrovaná „vyčerpaná“ kyselina sírová s obsahem 10-15 % rozpustných solí. Tuto směs je vhodné buď recyklovat nebo neutralizovat vápnem či vápencem za vzniku sádry.

Důležitou veličinou charakterizující hydrolyzu je velikost vznikajících vloček krystalitu, která je řízena a udržována v žádaných a co nejužších mezích, aby konečný produkt splňoval požadované vlastnosti.

2.5.1.6 Filtrace a promývání

Vzniklý hydratovaný TiO_2 (hydrolyzát) je třeba oddělit od matečného louhu (20-25 % konc. H_2SO_4) na rotačních vakuových filtrech či na filtrech typu Moore. Tento vzniklý filtrát je rekoncentrován a vrácen zpět do výrobního stupně rozkladu či může být neutralizován vápnem nebo vápencem za vzniku sádrovce.

V dalším kroku je získaná tuhá hmota rozplavena zředěnou kyselinou sírovou. Dále je přidáváno redukční činidlo (hliník či roztok trojmocného titanu), aby železo zůstalo ve dvojmocné formě. Za účelem odstranění posledních stop železa dochází k loužení (někdy je tento děj označován jako bělení) suspenze při teplotě 50 °C.

Konečnou fází je důkladné praní a odvodnění. I při důkladném propírání hydrolyzátu vodou při filtraci v ní zůstává zachycen určitý podíl kyseliny sírové. V tomto okamžiku jsou někdy k rozplavené suspenzi přidávány různé látky na povrchovou úpravu a krystalové zárodky rutilu, aby se urychlila krystalizace a určila krystalová modifikace produktu při kalcinaci.

2.5.1.7 Kalcinace

Zfiltrovaný a promytý hydrolyzát TiO_2 se kalcinuje, což se nejčastěji provádí v rotačních pecích, které jsou přímo vytápěné plamenem spalováním plynu či oleje. Sušená hmota se pohybuje působením gravitace protiproudě ke spalinám. Tak se nejprve odstraní nejen voda, ale i zbylé oxidy síry. Produkt tak dosáhne správné krystalové struktury a optimální velikosti částic. Pokud je cílem výrobce připravit titanovou bělobu anatasového typu, bývá konečná teplota kalcinace 800-850 °C. V opačném případě, při výrobě rutilového typu, dosahuje teplota kalcinace 900-930 °C.

2.5.1.8 Zpracování vedlejších a odpadních produktů

Při výrobě titanové běloby je důležité jak z ekonomického, tak i ekologického hlediska zpracování vedlejších a odpadních produktů. Jedním z nich je zelená skalice. Prodej zelené

skalice umožňuje dosáhnout maximální využitelnosti suroviny. Tento tuhý produkt má uplatnění např. při úpravě vody (jako koagulant nebo po převedení na sůl trojmocného železa), v zemědělství (proti blednutí rostlin v důsledku nedostatku železa v půdě), v pigmentářském průmyslu (kap. 4.3.1.1) a v průmyslu farmaceutickém. Výroba zelené skalice prodejného typu je z hlediska ochrany životního prostředí užitečným procesem, neboť její výrobou je snižováno množství tuhých odpadů vznikajících z výroby TiO_2 .

Dalším odpadem při výrobě titanové běloby je kyselina sírová. V běžné praxi je ve výrobě používána tzv. silná a slabá kyselina. Silná kyselina sírová je získávána bezprostředně po hydrolyze filtračního koláče z rozkladu (kap. 2.5.1.2). Je možné ji zpracovat dvojím způsobem, tj. rekoncentrací (po které je kyselina vrácena do procesu) či neutralizací. Slabá kyselina sírová vzniká zředěním silné kyseliny sírové při promývání vysráženého hydrátu TiO_2 . Následně je vrácena buď do procesu či je neutralizována.

2.5.1.9 Sekce konečné úpravy

Vyrobený tuhý produkt ve formě shluků primárních částic TiO_2 (agregátů) přechází z kalcinační pece do chladícího bubnu chlazeného vzduchem. Dále pokračuje do mlýnů (nejčastěji typu Raymond), které jsou spojené se vzduchovým tříděním a produkt prochází dvoustupňovým mletím, tj. suchým mletím, kdy jsou rozrušeny agregáty částic tvořících se v kalcinačním procesu (až do 20 mm) na částice velikosti 75-100 μm a mokřím mletím, při němž se produkují jemné částice rozměru optimálního pro výrobu titanové běloby (0,2-0,4 μm).

Velmi častým krokem konečného zpracování pigmentu je povrchová úprava částic. Spočívá v nanesení malého množství anorganických či organických látek na povrch částic pigmentu (oxidy křemíku, titanu, hliníku a zirkonia). Aplikují se za nepřetržitého míchání do rozemleté hmoty pigmentu (za mokra) jako rozpustný chlorid či síran. Úpravou pH roztoku se na povrchu částic pigmentu vysráží hydratované oxidy. Hlavním cílem povrchové úpravy částic pigmentu je zvýšit jeho odolnost, snížit tendenci žloutnutí a zlepšit jeho dispergovatelnost.

Po pokrytí povrchu je pigment propírán, sušen, rozmělnován strháváním proudem páry vysoké rychlosti do mikronizéru či do fluidního mlýnu. Tato fáze má obrovský význam pro výrobu pigmentu vysoké kvality pro moderní aplikace.

Titanová běloba je ručně či automaticky balena do papírových pytlů, nebo je ukládána do maloobjemových kontejnerů, eventuálně je exportována v automobilových cisternách.^{4,7}

2.5.2 Procesy a techniky využívané při chloridovém postupu

Chloridový způsob výroby titanové běloby je velmi náročný na konstrukční materiály pro jednotlivá zařízení (silně korozivní prostředí), na druhou stranu je jednodušší ve smyslu celkového procesu výroby. Konečný produkt rutilového typu je velmi kvalitní. Má vysokou čistotu, bělost a stejnou velikost částic.

Výchozí zpracovávanou surovinou bohatou na titan je přírodní rutil (95 % TiO_2), titanová struska či syntetický rutil (90-93 % TiO_2).

Jednotlivé stupně výroby titanové běloby chloridovým postupem charakterizuje obrázek 2.

2.5.2.1 Dovoz a úprava surovin

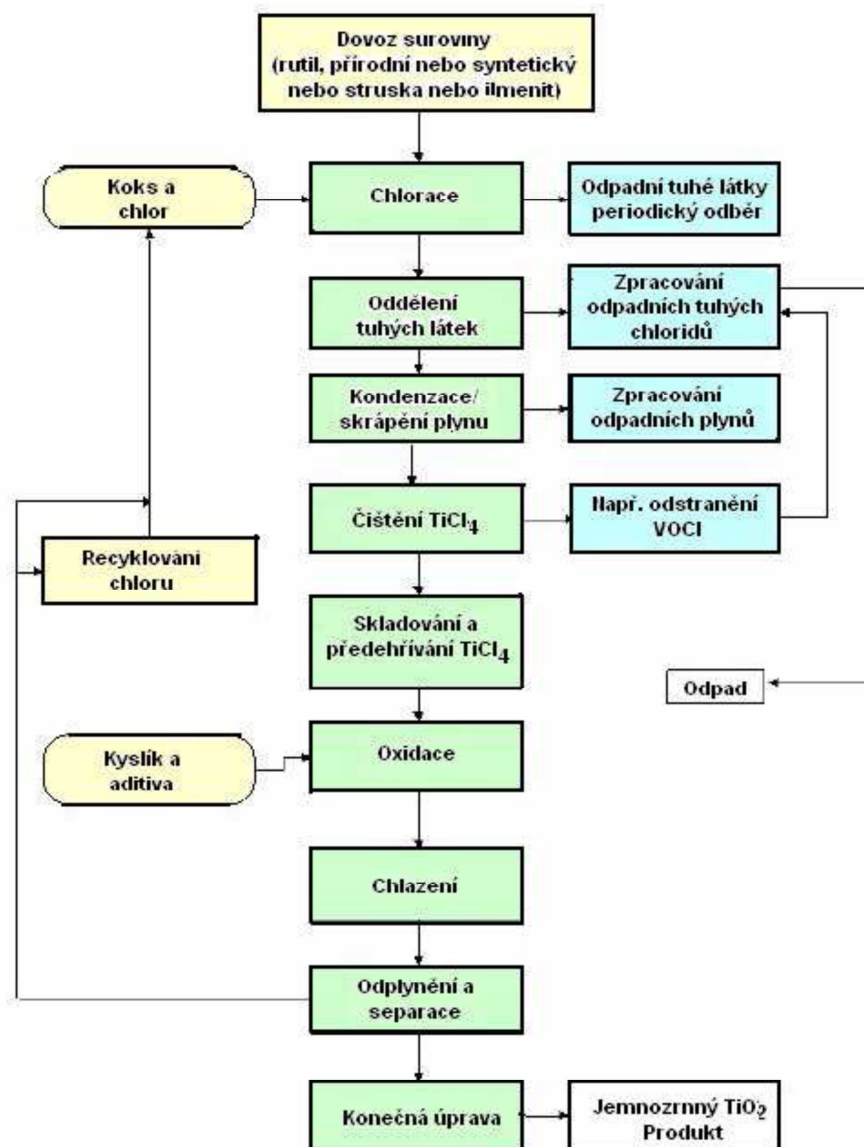
Ruda obsahující oxid titaničitý je obvykle dovážena ze zemí mimo Evropu. Dříve to byl především rutil vysoké čistoty, dnes jsou bohaté rudy nedostupné a drahé, proto jsou nahrazovány surovinami uměle obohacenými TiO_2 . Jak již bylo uvedeno, surovinou může být titanová struska z oxidačních pecí z výroby oceli či syntetický rutil, z něhož jsou kovy (především železo) vylouženy zředěnou kyselinou.

Stejně jako u sulfátového postupu výroby titanové běloby je výběr rudy určen a omezen několika hledisky. Je důležité brát na vědomí ekonomické aspekty, vliv na řízení výroby, kvalitu produktu, náklady na zachycování emisí, likvidaci odpadu, atd. Kritickým faktorem je otázka nečistot, tj. stopová množství některých těžkých kovů a radioaktivních látek, které se v některých rudách objevují.

Další surovina vstupující do výroby je koks, který musí být používán v granulované formě vhodné pro použití ve fluidní vrstvě chloračního procesu.

Pro tento stupeň výroby je důležitý chlor, který je vždy recyklován, přičemž ztráty chloru z recyklování jsou doplňovány zpravidla kapalným chlorem. Hlavním problémem výrobního zařízení chloridového postupu jsou nebezpečné vlastnosti chloru. V důsledku toho je primární část zařízení úplně uzavřena a vysoce kompaktní.

K dokonalé oxidaci chloridu titaničitého je nutné využívat čistý kyslík, který je přiváděn potrubím z výroben mimo závod. Ekonomicky výhodnější může být i vlastní jednotka destilace vzduchu poblíž výroby TiO_2 .



Obr. 2: Proudové schéma výroby titanové běloby chloridovým procesem

2.5.2.2 Chlorace

Ve fluidním reaktoru se při teplotě 800-1200 °C chloruje ruda obsahující TiO₂ chlorem za přítomnosti koksu (schéma 4).

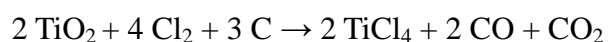


Schéma 4: Chlorace TiO₂ v redukčním prostředí

Nečistoty jako je oxid křemičitý či zirkoničitý nepodléhají chloraci a mohou se ve fluidní vrstvě hromadit. Vlivem přirozeného oteru částic ve fluidní vrstvě vznikají i jemné

prachové částice unášené z reaktoru do výstupního proudu, což zpravidla postačuje k vynášení těchto nečistot z reaktoru, které zabrání jejich hromadění. Jinak musí být tuhé látky z reaktoru periodicky odebírány. Většinou jednou za rok musí být fluidní vrstva reaktoru zcela vyměněna.

2.5.2.3 Oddělování tuhých látek a zpracování tuhých chloridů kovů

Vzniklé páry TiCl_4 a ostatní těkavé sloučeniny (např. chloridy kovů) jsou ochlazeny recyklovaným chloridem titaničitým. Tím jsou současně odděleny i některé nečistoty.

Tuhé chloridy kovů jsou obvykle neutralizovány vápnem, čímž jsou kovy převedeny do nerozpustné formy. Vzniklé tuhé látky jsou uloženy na skládku. V minulosti se hledaly cesty k využití těchto odpadů a získání chloru v nich obsaženého, ale nikdy tyto pokusy nebyly úspěšné.

2.5.2.4 Kondenzace a zpracování odpadních plynů

Hlavní podíl TiCl_4 je z kondenzován a veden do zásobníku, který je určen pro jeho uskladnění. Nečistoty a další podíl TiCl_4 je oddělen z proudu plynu v pračkách skrápěných chladným chloridem titaničitým, který je veden také do zásobníku. Plyn je pak veden do stupně zpracování odpadních plynů.

Odpadní plyny z chlorace obsahují CO (není přítomen, pokud je v lince zařazena tepelná oxidace), CO_2 , HCl a TiCl_4 jsou vedeny do systému čištění koncových plynů skrápěním. Skrápěním vodou je zachycen HCl, skrápěním roztokem louhu sodného je zachycen chlor.

2.5.2.5 Destilace a odstranění oxychloridu vanadičného

V tomto stupni je TiCl_4 čištěn destilací. Destilovaný produkt je skladován pro další zpracování či prodej.

Oxychlorid vanadičný (VOCl_3) má podobné termické vlastnosti jako chlorid titaničitý a není tedy odstraněn ve stupni destilace. Je oddělován přidáním určitého množství minerálního či organického oleje k destilované kapalině. VOCl_3 vytváří se zmíněnými oleji komplexy, které jsou odděleny jako kal, jež je vrácen do sekce oddělování tuhých podílů, kde je odveden ze systému.

2.5.2.6 Oxidace

Vyčištěný TiCl_4 se oxiduje působením kyslíku s menší příměsí vodní páry za vysoké

teploty 900-2000 °C (proto je produktem tohoto způsobu vždy jen titanová běloba rutilového typu). Reakce je uvedena ve schématu 5. Oxidace je prováděna v plasmové obloukové peci nebo peci, která je vyhřívána spalováním toluenu za použití kyslíku.

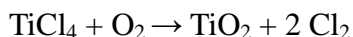


Schéma 5: Oxidace chloridu titaničitého

Řízení oxidační fáze je důležité z hlediska řízení konečné kvality získaného produktu a velikosti krystalu TiO₂.

2.5.2.7 Chlazení, separace a konečná úprava

Proud oxidačního produktu je směsí chloru, kyslíku a práškového oxidu titaničitého. Po výstupu z reaktoru je tato směs nepřímo ochlazována vodou. TiO₂ je smíšen s vodou na suspenzi a veden do sekce konečné úpravy pigmentu, která je stejná jako v případě sulfátového procesu, včetně úpravy povrchových vlastností aditiv.

Chlor je oddělen buď absorpcí v chloridu titaničitém (poté je desorbován a vrácen do chlorace) či je z oxidace veden přímo do chlorace.^{4,7}

2.6 Výroba v ČR

Akciová společnost Precheza se sídlem v Přerově je významný evropský výrobce kvalitní titanové běloby a dalších anorganických pigmentů. Výrobní sortiment tohoto podniku představuje řadu druhů titanové běloby, všechny pod obchodním názvem PRETIOX. Její prodej představuje cca 80 % celkového obrátu společnosti. Tento pigment byl v České republice jako ve čtvrté zemi na světě vyvinut v roce 1924. Všechny činnosti Prechezy bez výjimky dodržují zákonné limity i podmínky integrovaného povolení. Dosahované emisní parametry používaných technologií odpovídají s rezervou i limitům Evropské unie.⁸

2.7 Použití titanové běloby

Vysoká kryvost a vyjasňovací schopnost, chemická stabilita, příznivý poměr ceny a účinku umožnily využít titanovou bělobu v mnoha oblastech. Lze ji najít v papíru, interiérových i exteriérových barvách, barevných plastech, laminátech, gumě, inkoustech, tvrzených sklech, smaltech či keramice.⁶

Nejedovatost umožňuje její použití v potravinářství (barvivo E-171), kosmetice a farmacii. Jedná se sice o vedlejší obory použití titanové běloby, podíl na celkové spotřebě je asi 1 %, přesto mají vzrůstající tendenci. Z vysokých požadavků, které jsou kladeny především na chemickou čistotu a hygienickou nezávadnost vyplývá, že je výhodné používat neupravený anatasový typ, kde je snadnější docílit předepsaných kvalit. Ve farmacii titanová běloba slouží k barvení potahovaných pilulek či k obarvení želatinových kapslí. Speciálně čistá titanová běloba je také vyžadována pro některé plastové a pryžové výrobky (např. hadičky), potřebné při operacích.⁹

2.8 Environmentální aspekty a dopady na životní prostředí

Titanová běloba je výrazně inertní látka, která ani jako výrobek, ani jako odpad ze spotřeby nevykazuje žádné nebezpečí pro zdraví ani pro životní prostředí. Při její výrobě však vzniká celá řada škodlivých látek, a proto podléhá Zákonu č. 76/2002Sb. o integrované prevenci a omezování znečišťování.

Důležitou otázkou v této souvislosti pak zůstává, jakou volit v praxi technologii (sulfátová či chloridová) výroby titanové běloby, aby její dopady na životní prostředí byly co nejmenší. V roce 1995 bylo provedeno kompletní zhodnocení životního cyklu titanové běloby. V úvahu byl vzat celý životní cyklus od těžby a úpravy rudy až po výrobky a odpady, veškeré aktivity zahrnující dopravu a spotřebu energií. Výsledky ukázaly, že ačkoliv obě používané technologie se výrazně liší včetně svých environmentálních aspektů, z hlediska environmentálního si jsou podobné. Proto pro volbu nejlepší technologie výroby je významný dlouhodobý výhled možností odbytu méně hodnotných vedlejších výrobků. Značný vývoj ve světě nepřetržitě probíhá ve zlepšování environmentálního profilu v rámci podnikových manažerských systémů.¹⁰

Přehled světové produkce titanové běloby sulfátovým a chloridovým způsobem za posledních 50 let obsahuje tabulka 4.⁷

Tab. 4: Světová produkce titanové běloby

Rok	Sulfátový postup		Chloridový postup		Celkem
	kt/rok	%	kt/rok	%	kt/rok
1965	1254	90,3	135	9,7	1389
1970	1499	77,4	437	22,6	1936
1977	1873	72,3	716	27,7	2589
1988	1781	60,2	1178	39,8	2959
1995	1481	46,0	1739	54,0	3220
2000	1540	40,0	2310	60,0	3850

3. ZINKOVÁ BĚLOBA

3.1 Obecné vlastnosti zinkové běloby

Zinkovou bělobu lze označit také jako sněhovou běl, korunovou či čínskou bělobu. Před objevením a zavedením výroby titanové běloby byla pro své velmi dobré vlastnosti nejrozšířenějším bílým anorganickým pigmentem. Poté její význam upadl do takové míry, že v dnešní době výroba i spotřeba pigmentu ve světě stagnuje a dokonce i v mnoha státech velmi klesá. Tím však, že má široké uplatnění jako chemická sloučenina, lze předpokládat, že si udrží svůj význam i v budoucnu.¹

Označení "zinková běloba" se obvykle používá pouze pro pigment obsahující minimálně 99 % oxidu zinečnatého a obsah olova je menší než 0,5 % (po přepočtu na PbO). Existují také pigmenty s nižším obsahem ZnO a vyšším obsahem olova.³ Bývají nazývány jako zinkoxid (v ČR se používá pojmenování "technický oxid zinečnatý").⁶ ZnO je jasně bílý prášek, někdy s nepatrným odstínem do modra, do zelena či do žluta.¹

3.2 Fyzikální vlastnosti zinkové běloby

Zinková běloba se vyznačuje velmi dobrou krycí schopností a vysokou bělostí. Je stálá na vzduchu i světle, dokonale mísitelná s jinými pigmenty a odolná vyšším teplotám. Má i poměrně malou spotřebu oleje.³ Pohlcuje UV záření o vlnových délkách pod 366 nm. Stopy

monovalentních či trojmocných prvků zavedené do mřížky krystalu ZnO zvyšují jeho polovodičové vlastnosti. Hodnoty dalších, neméně důležitých fyzikálních vlastností obsahuje tabulka 5.⁵

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti oxidu zinečnatého

Fyzikální vlastnosti	Hodnoty
hustota (g/cm ³)	5,65-5,68
tvrdost dle Mohse	4-4,5
index lomu	1,95-2,1
bod varu (°C)	1975
krystalová struktura	hexagonální wurtzit (zástupce hexagonální kryst. soustavy)
tepelná kapacita (J/mol·K)	pro 25° C: 40,26 pro 100° C: 44,37 pro 1000° C: 54,95
tepelná vodivost (W/m·K)	25,2

3.3 Chemické vlastnosti zinkové běloby

Jak již bylo uvedeno, chemickým složením zinkové běloby je oxid zinečnatý. Chemické vlastnosti zinkové běloby nejsou tak dokonalé jako u běloby titanové. Velmi špatně odolává anorganickým kyselinám a hydroxidům, které ji rozpouštějí. Dobře snáší povětrnostní vlivy okolního prostředí, ale exhalacím odolává hůře (působením plynů SO₂ a CO₂ se přeměňuje na síran a uhličitan). Má amfoterní charakter. Velmi snadno reaguje v nátěrech s filmotvornými složkami kyselé povahy, což je její typická vlastnost, která způsobuje houstnutí nátěrových hmot a urychluje jejich tvrdnutí. Pokud nátěrové hmoty zasychají oxidačně (působením vzdušného kyslíku), zinková běloba tento děj urychluje. V některých případech to však bývá nežádoucí a je třeba volit jiný pigment.³

3.4 Technologické postupy výroby zinkové běloby

Oxid zinečnatý jako pigment byl objeven v 18. století ve Francii, kde rovněž započala

i jeho výroba.¹ Jednotlivé způsoby produkce zinkové běloby lze rozdělit do dvou skupin. Významnější a rozšířenější je příprava tzv. suchou cestou, kterou je možno členit na přímý a nepřímý způsob výroby, méně významná je pak příprava mokrou cestou.³

3.4.1 Suché postupy výroby zinkové běloby

3.4.1.1 Přímý (americký) způsob

Technologie výroby zinkové běloby přímým způsobem byla zavedena americkou firmou Wetherill, proto se tento druh zinkové běloby někdy označuje jako běloba wetherillová. V současné době má tento postup již menší význam, neboť výsledný produkt nedosahuje té kvality, jakou má běloba připravená metodou nepřímou. Kvalita výrobku, především jeho čistota, je ovlivňována zejména kvalitou oxidické zinkové rudy (základní surovina přímého postupu). Nevhodnost těchto rud představují především jejich příměsí některých sloučenin, které poskytují během podmínek procesu těžké zplodiny (např. Pb a Cd). Čisté oxidické rudy se vyskytují málo, a proto se někdy používají i sulfidické rudy, které jsou rozšířenější. Musí se však nejprve pražením převést na oxidickou formu.

Výhodou přímé metody je jednodušší postup a tím i nižší výrobní náklady. Přes tyto přednosti se tento způsob rozmohl hlavně v Americe, zatímco v Evropě zcela převládá klasický postup výroby nepřímé. Nicméně i v USA byla stále více zaváděna výroba zinkové běloby nepřímým způsobem, a to úměrně s rostoucí spotřebou pigmentu v gumárenském průmyslu, kde je výhodnější využití této metody.

Principem přímého postupu je vlastně hutnický proces. Uskutečňuje se v peci, vyhřáté na teplotu 1200-1300 °C, za přítomnosti redukčních látek (koks a antracit). V dolní části pece se ze zinkové oxidické suroviny vyredukovává zinek, který v parách přechází spolu se spaliny do horní části pece, kde se oxiduje na oxid zinečnatý (schéma 6).

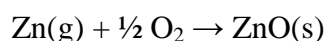
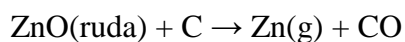


Schéma 6: Princip přímé metody

3.4.1.2 Nepřímý (francouzský) způsob

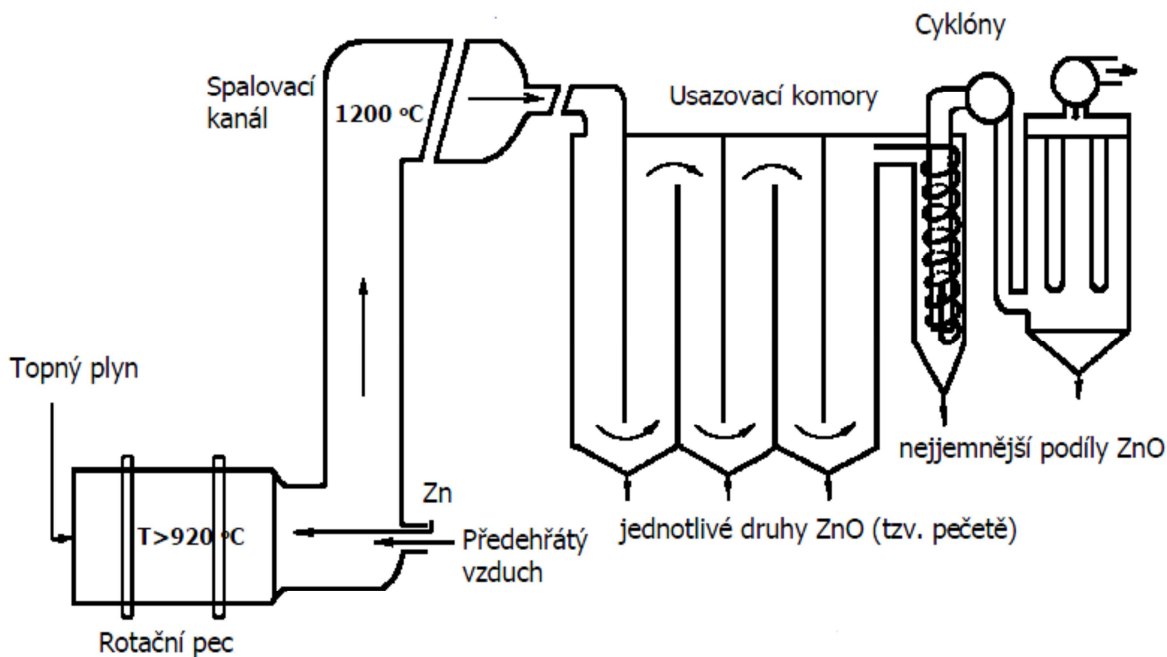
Z uvedených výrobních postupů má právě tento největší význam, i když je podstatně dražší. Důvodem je použití výchozí suroviny – kovového zinku, který se musí předem vyrobit. Konečný produkt je ale za to čistší, protože obsahuje jen nepatrné množství nečistot.

Vedle kovového zinku existuje i zinek elektrolytický, obsahující méně než 0,05 % nečistot, a to maximálně 0,02 % olova, železa 0,01 %, kadmia 0,01 % a mědi 0,002 %. Jeho použitím se získá vysoce čistá a tedy nejkvalitnější forma zinkové běloby, kterou lze aplikovat i ve farmaceutickém průmyslu.

Méně jakostní druhy zinkové běloby se vyrábí z rafinovaného hutního zinku, který obsahuje až 1,2 % olova, 0,03 % železa, 0,15 % kadmia a 0,05 % mědi. Z horších druhů zinku (tzv. tvrdý zinek) lze rovněž produkovat zinkovou bělobu, avšak její kvalita je podstatně nižší. Na kvalitu produktu mají velmi nepříznivý vliv nečistoty v podobě těkavých kovů (olovo a kadmium), které do běloby přecházejí. Netěkavé nečistoty (železo a měď) tolik nevadí, protože do par a tedy i do běloby nepřechází.

Samotný proces nepřímé výroby zinkové běloby lze rozdělit na 4 základní fáze: odpařování (destilaci) zinku, oxidace par zinku na oxid zinečnatý, zachycení oxidu zinečnatého a balení hotového produktu. Uvedené výrobní kroky charakterizuje obrázek 3.

Destilace zinku se provádí v rotační, šamotem vyzděné peci, která je vyhřívána generátovým plynem. Použitím čistého topného plynu se zajistí i potřebná čistota spalin, které tak neznečišťují konečný produkt. Zinek se dávkuje do pece v pravidelných intervalech. Při spouštění a vyhřívání pece se nejprve podá první dávka kovového zinku. Po jejím roztavení (kolem 420 °C) se dále zahřívá na teplotu nad bod varu zinku (920 °C). Teprve poté se rotační pec uvede do pohybu. Na povrchu roztaveného zinku se tvoří tenká vrstva tzv. stěru, která se při pohybu pece postupně usazuje na stěnách a zmenšuje tak objem rotační pece. Pro rovnoměrné udržování technologického postupu i výkonnosti zařízení, je nutno tyto nánosy odstraňovat. Čištění se provádí buď za horka (jednou za 2 dny) či za chladu (jednou za měsíc). Nedodržení základních podmínek (pravidelné dávkování Zn, udržování správné hladiny Zn, rovnoměrné vyhřívání a správný tah pece, pravidelné čištění pece, atd.) dobrého chodu výrobního zařízení může vést jak ke zhoršení kvality pigmentu, tak ke snížení výkonu a zhoršení spotřeby surovin.



Obr. 3: Schéma výroby zinkové běloby nepřímým způsobem

Páry zinku unikající z rotační pece vstupují do spalovacího kanálu, který má tzv. horizontální a vertikální část. Předehřátým vzduchem, přiváděným do vertikální části kanálu, se oxidují páry kovového zinku na oxid zinečnatý (schéma 6). Jde o vysoce exotermní reakci. Teplota vystoupí až na 1200 °C. Při uvolnění tepla nastává růst mikrokrystallků zinkové běloby, resp. jejich aglomerace. Vhodnou volbou rozměrů a tvaru spalovacího kanálu lze vhodně řídit teplotní spád a rychlost proudění tak, aby vznikly mikrokrystallky ZnO optimální velikosti (400-700 nm). Je třeba se vyvarovat i nežádoucích reakcí, ke kterým může docházet ve spalovacím kanálu se spaliny generatorového plynu (schéma 7). Proto je nutné udržovat nepřetržitý přebytek vzduchu (30-50 %).

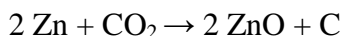
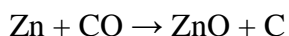
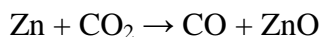


Schéma 7: Nežádoucí reakce probíhající ve spalovacím kanálu

Stejně jako rotační pec i spalovací kanál výrobního zařízení podléhá pravidelnému čištění. Usazené zbytky ZnO mohou být využity buď jako suroviny pro chemické zpracování na různé sloučeniny zinku, či se mohou prosít a vyrobit tak méně kvalitní druhy pigmentu.

Vzniklé jemné mikrokrystallky ZnO jsou unášeny proudem vzduchu a spalin ve formě mlhy (teplota 500-700 °C) do systému usazovacích komor, multicyklónové stanice

a rukávových filtrů. V usazovacích komorách se plyny postupně ochlazují a také se zde usazuje ZnO. Nejhrubší podíly ZnO, nezoxidovaný zinek, kadmium a oxid olovnatý se usazují v první komoře. V dalších komorách se zachycují stále jemnější částice, nakonec ty nejjemnější se zadrží v multicyklónové stanici a rukávovém filtru. Podmínkou správného usazování je především teplota ve spalovacím kanálu, která ovlivňuje výslednou velikost krystalů pigmentu, a také náležitý tah vzduchu v celém systému. Podle místa odběru v zachycovací lince existují různé druhy zinkové běloby (v ČR jsou to tzv. pečetě – zlatá, stříbrná, atd.). Kolem 60 % množství pigmentu se odebírá z usazovacích komor, asi 30 % z multicyklónové stanice a zbytek, tj. asi 10 % z rukávových filtrů.

Konečnou fází výroby pigmentu je jeho balení. Z usazovacího zařízení se vypouští do nádob, vozíkem se převáží do zásobníku a poté do balícího, popř. pytlovacího zařízení.

3.4.2 Mokrý postupy výroby zinkové běloby

Postupy výroby zinkové běloby na mokré cestě mají velmi malé uplatnění, a proto se v praxi téměř nevyužívají. Snahou použití této metody je upotřebit k výrobě zinkové běloby různé odpady metalurgického a chemického průmyslu.

Vychází se z vodných roztoků zinečnatých solí, které se srážejí sodou či hydroxidem sodným za tvorby uhličitanu či hydroxidu zinečnatého. Sraženiny lze po usušení a kalcinaci (při teplotách 800 °C) zpracovat na oxid zinečnatý. Takto vyrobená zinková běloba nemá dobré pigmentové vlastnosti. Kalcinací uhličitanu zinečnatého za nižší teploty (400-450 °C) lze získat tzv. aktivní oxid zinečnatý. Pro svou povrchovou aktivitu se hodí pro potřeby gumárenského průmyslu jako aktivátor urychlovačů vulkanizace.^{1,3}

3.5 Ekonomické aspekty výroby zinkové běloby

Akciová společnost, s více než stoletou tradicí na trhu, SlovZink v Košeci na Slovensku, produkuje ročně 7000 tun zinkové běloby. Tento závod se stal velice důležitým partnerem pro hlavní evropské výrobce pryže, keramiky, krmiv a zubních past. Plní všechna environmentální kritéria stanovená státem a evropskou legislativou. Šetrnost k životnímu prostředí dokazují i nově postavenými čistírnami odpadních vod a investicemi do eliminace emisí tuhých znečišťujících látek.¹¹

Spotřeba zinkové běloby v západní Evropě v roce 1990 byla odhadnuta na 160 000 tun. Roční světová spotřeba v regionu činila 500 000 tun, což představuje zhruba 10 % z celkové světové produkce zinku. Největším odběratelem je gumárenský průmysl, který

čerpá asi 45 % z celkového počtu výroby zinkové běloby. Zbytek je rozdělen mezi ostatní průmyslová odvětví.⁵

3.6 Použití zinkové běloby

Význam zinkové běloby jako pigmentu klesá, nicméně zejména v gumárenství se její spotřeba soustavně zvyšuje. Díky dobré stálosti na světle se používá do venkovních nátěrových a plastických hmot. Často se přidává k titanové bělobě a litoponu pro urychlení tvrdnutí nátěrů. Lze se s ní setkat v tiskových barvách, fotografických papírech a lepidlech. V oblasti skla, keramiky a smaltů je aplikována pro svou schopnost zvyšovat chemickou odolnost, snižovat tepelnou roztažnost a bod tání. Baktericidní vlastnosti zinkové běloby umožnily její uplatnění i ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, kde se přidává do pudrů, mastí i zubních past.^{3,5}

3.7 Toxikologie a ochrana zdraví

Na rozdíl od jiných těžkých kovů není zinek považován za toxický ani za zdraví nebezpečný. Je nezbytný pro optimální fungování všech živých rostlinných i živočišných organismů. Lidské tělo obsahuje cca 2 g zinku a jeho doporučená denní dávka je 10-20 mg.

Zinková běloba neohrožuje lidské zdraví, ale pokud je požitá či vdechnuta ve velkém množství, může dojít k vyvolání horečky, nevolnosti a k podráždění dýchacích cest. Příznaky však mizí bez dlouhodobých následků.⁵

4. ŽELEZITÉ PIGMENTY

4.1 Obecné vlastnosti železitých pigmentů

Železité pigmenty se řadí mezi nejdůležitější pestré anorganické pigmenty obsahující barevné substance, tj. chemicky zcela rozdílné oxidické sloučeniny železa, které jsou většinou v trojmocné formě. Jako pigmenty lze použít žlutý goethit (α -FeOOH), žlutooranžový lepidokrokrit (γ -FeOOH), červený hematit (α -Fe₂O₃), hnědý maghemit (γ -Fe₂O₃) a černý magnetit (Fe₃O₄). Z nich lze připravit smícháním (fyzikálním pochodem) širokou paletu hnědých tónů. Vedle toho je pro úpravu barevného tónu důležitý vznik směsných krystalů a dodržení velikosti částic. Železité pigmenty jsou cenově nejvýhodnější anorganické barvy,

a proto je lze ve značné míře uplatnit ve stavebních hmotách a nátěrových systémech.

4.2 Přírodní železité pigmenty

S nejstaršími železitými pigmenty se lze setkat již v dávných dobách. V přírodě se vyskytují barevné hlinky, které vděčí za svou barvu právě přítomnosti sloučenin železa. Podle naleziště obsahují i další nečistoty. Hlavní příčinou nižší barvivosti a barevné čistoty, ve srovnání se syntetickými pigmenty, je menší čistota a větší vzrůst zrn. Proto se většina přírodních železitých pigmentů v náročných odvětvích téměř nepoužívá. Jejich největší naleziště jsou v Indii a evropských státech na pobřeží Středomořího moře, tj. ve Španělsku, Itálii, Francii. Díky jejich stálosti se s nimi nyní lze setkat v podobě nástěnných jeskynních maleb z doby asi 15 000 let př. n. l. (k nejznámějším patří kresba býka v jeskyni Altamira ve Španělsku).

Z chemického hlediska jsou tvořeny nejčastěji hydratovanými křemičitany hlinitými s obsahem různých modifikací železitých oxidů. Mechanickým zpracováním a někdy i kalcinací (pro dosažení změny odstínu) se na trhu objevují jako různé přírodní červeně, okry, sieny, umbry či železité slídy.

Přírodní červeně, jako perská červeně a španělská červeně, jakož i pálené sieny, tvoří asi polovinu nejdůležitějších přírodních hlinek. S vyšším obsahem hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), který může u nejčistších druhů dosáhnout až 95 %, stoupá jejich barvivost. Většinou se aplikují jako levné základové nátěry na konstrukce, lodě a nátěry v domácnostech.

Žluté až červené okry obsahují jako barvotvornou část především limonit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). V současnosti se lze setkat s jejich těžbou v jižní Africe a ve Francii. Vzhledem k malému množství goethitu (20-55 %) oproti syntetickým železitým žlutím (cca 87 %) a nízké stabilitě koloristických vlastností jsou stále více potlačovány pigmenty syntetickými.

Žlutohnědé až červenohnědé sieny se většinou skládají ze směsi jemně krystalického goethitu a koloidní kyseliny křemičité (s obsahem Fe_2O_3 cca 50 %). Obsahují méně než 1 % oxidu manganičitého. Mají lazurovací (polotransparentní) vlastnosti, a proto je lze použít do uměleckých laků a jiných speciálních oblastí.

Největší ložiska sytě hnědých umber (obsah Fe_2O_3 mezi 45 až 70 %, MnO_2 mezi 5 až 20 %) jsou na Kypru. Odtud se exportují většinou v kalcinované formě.

Kovově šedé železité slídy, obsahující plátkový hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), se těží převážně v Korutanech. Používají se jako protikorozní ochranné nátěry na vysoké ocelové konstrukce (nádražní haly, Eiffelova věž), petrochemická zařízení a stavbu lodí.

Velkou předností přírodních železitých pigmentů je jejich dobrá cenová dostupnost. V současné době jsou však postupně nahrazovány uměle připravovanými pigmenty, které mají mnohem lepší pigmentové vlastnosti, a proto mají z celosvětového pohledu rozhodující význam.

4.3 Syntetické železité pigmenty

V podstatě jen průmyslově vyráběné železité pigmenty splňují vysoké nároky průmyslu laků, stavebnin, potravinářství a farmacie. Syntetické železité pigmenty mají požadovanou chemickou čistotu a lze je vyrábět s předem určenou velikostí zrna. Tím je možné měnit jak jejich kryvost, tak i barevný tón. Železité pigmenty o velikosti částic cca 0,2 μm dosahují maximální rozptylovací schopnosti. Jsou-li částice větší či menší, pak kryvost klesá. Při zmenšení částic pod 0,01 μm mizí rozptylovací schopnost úplně (nátěry s těmito pigmenty jsou transparentní). Vlastnosti železitých pigmentů v závislosti na jejich velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 6.

Nejvýznamnějšími průmyslově vyráběnými železítými pigmenty jsou železité červeně, jejichž produkce činí asi dvě třetiny z celkové výroby železitých pigmentů. Dále to jsou železité žlutě, černě a hnědi. V České republice je hlavním výrobcem železitých červení (označení FEPREN) akciová společnost Precheza. Jedná se o produkci dvou druhů tzv. termické červeně (připravené kalcinací zelené skalice). Prvním typem je tzv. pigmentový typ FEPREN TP 303, který je jemně mletý a neupravovaný. Druhým typem je tzv. pigmentový typ FEPREN TD 202, který je jemně mletý a povrchově anorganicky upravovaný. Žluté a černé železité pigmenty se v přerovském závodu přímo nevyrábí, pouze se finalizují jejich dodávky od jiných výrobců.^{4,6}

Tab. 6: Velikost částic a vlastnosti železitých pigmentů

Vlastnost	Průměr částic (μm)		
	0,001-0,01	0,1-1,0	10,0-100,0
pigment	transparentní oxidy	kryvé oxidy	železitá slída
barevný tón			šedohnědý (kovový efekt)
červen Fe_2O_3	žlutočervená	žlutočervená-fialová	
žlut ^ě FeOOH	citrónová žlutá	zelenožlutá-oranžovožlutá	
čern ^ě Fe_3O_4		hnědočerná-modročerná	
kryvost	transparentní	optimální	malá

4.3.1 Železité červeně

Pod názvem železité červeně si lze představit anorganické pigmenty, ve kterých je barevná složka tvořená α -modifikací oxidu železitého (hematitu). Ten je produktem oxidace nižších oxidů a hydroxidů železa. Červeně jsou připravovány v celé řadě odstínů od oranžové přes čistě červenou až fialovou. Výsledný odstín je ovlivňován především velikostí částic oxidu, jejich tvarem a také kvalitou povrchu.

Pigmentové druhy $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se vyznačují velmi dobrou kryvostí a barvivostí. Jeden gram železité červeně pokryje až 1600 cm^2 plochy. Právě díky vysoké kryvosti, chemické netečnosti k pojidlům, alkáliím a převážné části anorganických látek se používají všude, kde je nutné dosáhnout maximálního zabarvení co nejmenším množstvím pigmentu. Další výhodou je jejich relativně nízká cena a dostupnost.

Hlavní spotřební odvětví železitých červení jsou průmysl nátěrových a stavebních hmot, průmysl kožedělný a gumárenský. Využívají se při výrobě zápalek, tužek, smaltů, keramických pigmentů a magnetů, které nacházejí uplatnění např. ve sdělovací technice, při výrobě matematických přístrojů apod. Dále se uplatňují při výrobě kosmetiky, léčiv a mýdel.

Technologické postupy výroby železitých červení lze rozdělit do tří skupin. První

skupinu tvoří metody termické. Druhé dvě jsou metody srážecí, z nichž ta starší spočívá ve srážení hydratovaných oxidů železa a jejich následné kalcinaci na pigment. Při novějším postupu tzv. přímém srážení se přímo za mokra připraví bezvodý Fe_2O_3 s již pigmentovými vlastnostmi.^{1,6}

4.3.1.1 Termické metody

Důležitou surovinou k výrobě železitých červení je zelená skalice, která odpadá např. při produkci titanové běloby z ilmenitu sulfátovým procesem (kap. 2.5.1) či při moření železných plechů kyselinou sírovou. Ze zelené skalice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) je nejdříve nutné odstranit krystalovou vodu. K dehydrataci se v praxi používá buď sušení či překrystalování na monohydrát síranu železnatého (schéma 8). Při sušení se část již vysušeného produktu, který je v podstatě monohydrátem, vrací zpět a přidává se k heptahydrátu síranu železnatého, aby vznikla směs o přibližně polovičním obsahu vody než má zelená skalice. Tu pak lze sušit v protiproudé rotační sušárně, která je vytápěná spalnými plyny. Druhý způsob dehydratace spočívá v převedení zelené skalice do roztoku, kdy se z něho za zvýšené teploty, eventuelně po okyselení kyselinou sírovou vyloučí monohydrát síranu železnatého.

V dalším kroku jsou hrubé částice získaného monohydrátu kalcinovány (700-800 °C) a jemné podíly jsou prodávány jako produkt. Sumárně lze tento termický rozklad popsat uvedenou druhou rovnicí (schéma 8), avšak skutečný mechanismus je mnohem složitější. Kalcinační teplota má velký vliv jak na velikost částic vznikajícího Fe_2O_3 , tak i na jeho odstín. Ke zlepšení kvality pigmentu se během rozkladu přidávají nejrůznější přísady v podobě dřevěných pilin, pyritu, mleté síry a podobně.

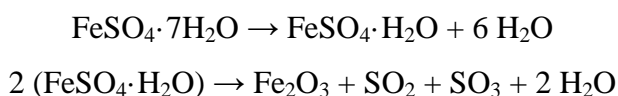
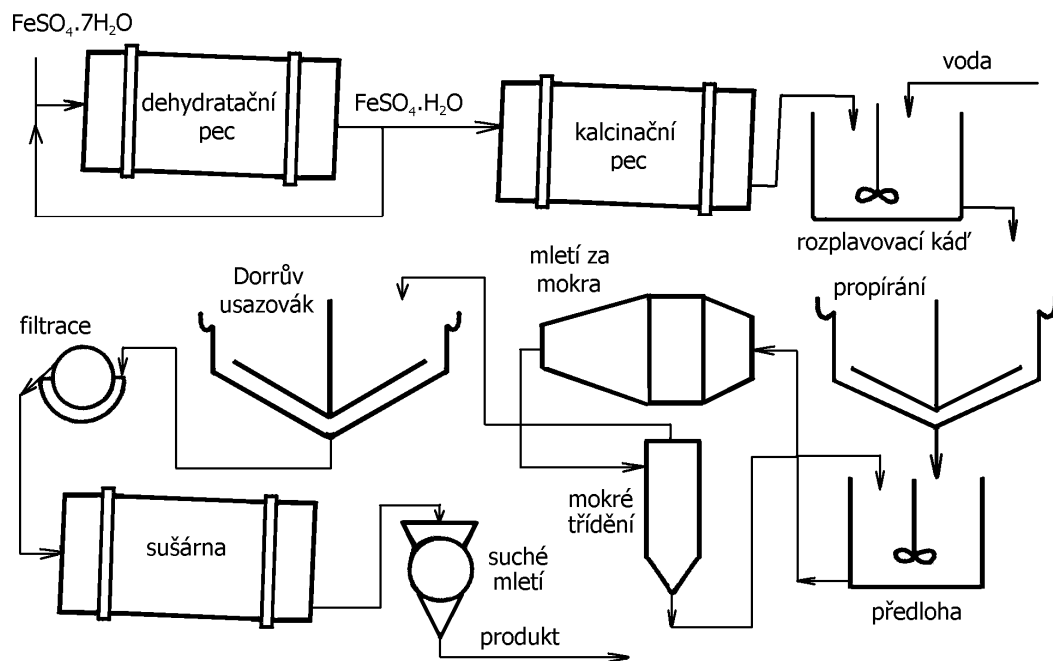


Schéma 8: Termický způsob přípravy železitých červení ze zelené skalice

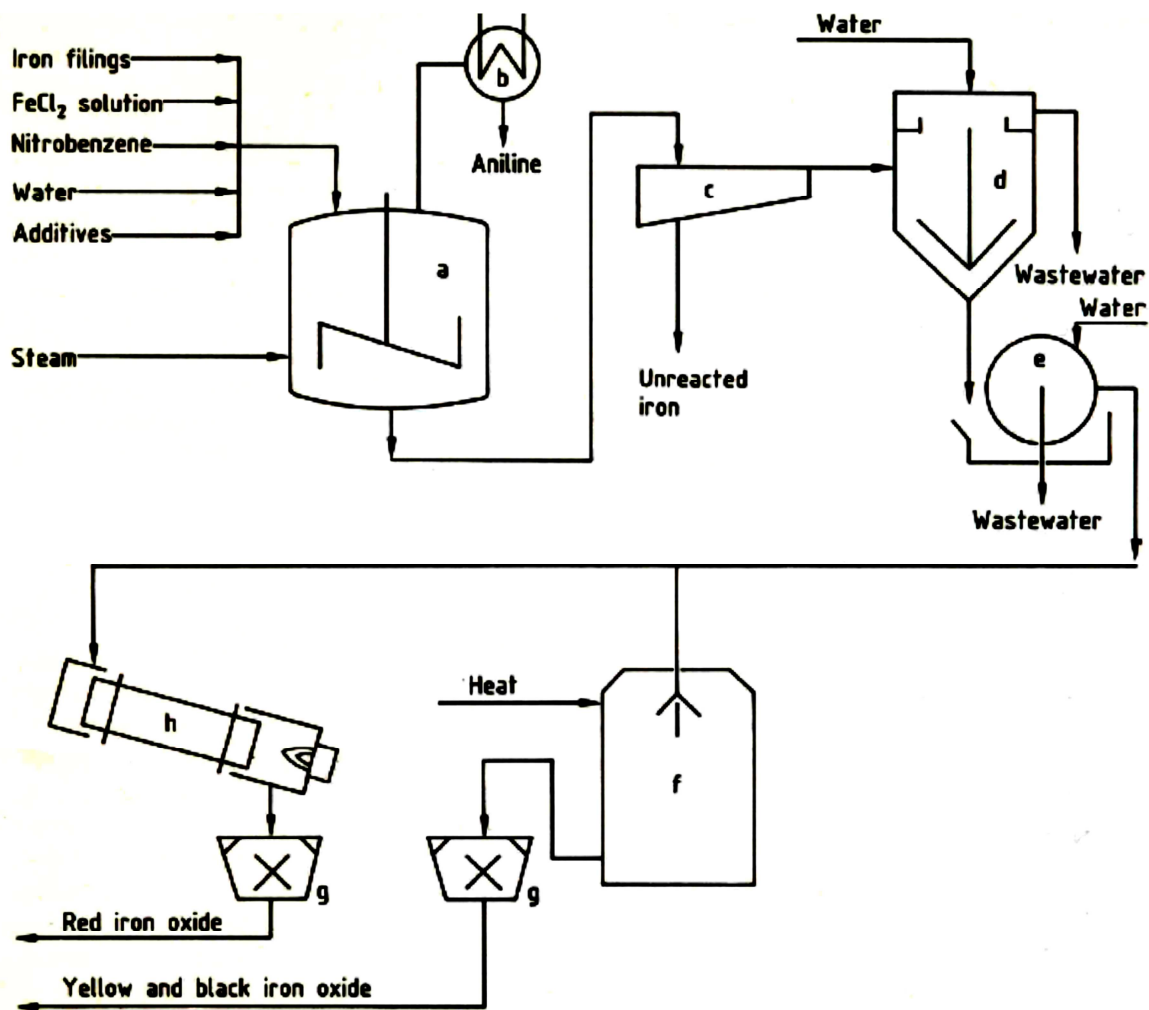
Kalcinovaný produkt je suspendován ve vodě. Rozpustné soli (síran železitý či síran železnatý) jsou vymyty. Odpadní vody jsou upravovány v jednotce neutralizace odpadních vod. Promytý kal železité červeně je tříděn, aby byly odděleny částice, které nejsou vhodnou složkou pigmentu (odpadní oxidy, které jsou ukládány na skládku). Dále je produkt odvodněn a sušen v sušárně. Vysušený pigment je mlet na potřebnou jemnost, homogenizován a balen do papírových pytlů. Celý proces výroby železitých červení termickým rozkladem zelené skalice je znázorněn na obrázku 4.



Obr. 4: Proudové schéma výroby železitých červení termickým rozkladem zelené skalice

Dalším možným termickým postupem pro přípravu železitých červení je kalcinační zpracování hydratovaných oxidů železa, které mohou vznikat např. při výrobě anilinu z nitrobenzenu redukcí kovovým železem (tzv. Lauxův proces, obrázek 5). Anilin se poté odstraní destilací. Kaly se po promytí a odfiltrování přímo kalcinují v rotační peci (650-800 °C). Barevný odstín pigmentu lze opět ovlivnit kalcinační teplotou či různými přísadami. Výrobcem železitých červení tímto popsaným postupem je německá společnost Bayer AG.

Třetí možný termický způsob výroby železitých červení je pro praktické použití málo vhodný. Díky němu však lze vyrobit velmi kvalitní pigment. Výchozí surovinou je pentakarbonyl železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$, který se připravuje přímo syntézou působením oxidu uhelnatého na železo (pod tlakem cca 20 MPa a teplotě 200 °C). Pentakarbonyl je při oxidaci vstříkován do proudu vzduchu a spalován. Získaný pigment je velmi jemný. Další úpravy (např. mletí) již nejsou potřebné, protože by tak docházelo ke zhoršení pigmentových vlastností produktu.^{4,5,7}



Obr. 5: Proudové schéma výroby železitých pigmentů (tzv. Lauxův proces)

*a) reaktor; b) kondenzátor; c) klasifikátor; d) zahušťovadlo; e) filtrační zařízení; f) sušička;
g) mlýn; h) rotační pec*

4.3.1.2 Metody přímého srážení

Metody přímého srážení jsou založeny na oxidačním srážení roztoků železnatých solí (nejčastěji síranu železnatého). Vzniklý bezvodý oxid železitý (hematit) má velmi dobré pigmentové vlastnosti. Jedná se o velmi komplikovaný proces. Na vznikajících nukleačních zárodcích sráženiny rostou vlastní částice pigmentu. Tvorbu a růst hematitových zárodků je třeba regulovat, neboť tím lze ovlivnit velikost i distribuci částic a tedy i kvalitu železitých červení.

Způsoby přímého srážení lze rozdělit do dvou kategorií. Jednou z nich je srážení železitých červení hydrotermálním postupem, tj. hydrotermální přeměnou gelů hydratovaného oxidu železitého na bezvodý oxid železitý. Železnatá sůl je v roztoku chemicky zoxidována na železitou sůl, která se poté sráží alkáliemi za vzniku hydratovaného oxidu železitého.

Následnou dehydratací (při teplotě okolo 150 °C) vzniká bezvodý hematit.

Do druhé skupiny patří metody užívající předem připravených hematitových zárodků. V praxi se tyto zárodky obvykle přidávají do roztoku síranu železnatého. Během oxidace vzdušným kyslíkem se uvolňuje kyselina sírová, kterou je nutné eliminovat (např. kovovým železem). Tento děj lze popsat uvedenou sumární rovnicí (schéma 9). Další možnou výrobní variantou je použití čištěného roztoku síranu železnatého, který odpadá při výrobě titanové běloby sulfátovým procesem. Po přidání hematitových zárodků dojde k oxidaci vzdušným kyslíkem (při teplotě min. 95 °C) a současně se uvolněná kyselina sírová neutralizuje plynným amoniakem. Reakce probíhá až do úplného vysrážení železa (schéma 10).



Schéma 9: Hydrotermální přeměna hematitových zárodků za použití kovového železa



Schéma 10: Hydrotermální přeměna hematitových zárodků za použití plynného amoniaku

4.3.1.3 Srážecí metody spojené s kalcinací

Tyto metody jsou založené na použití roztoků železnatých solí, a to zejména chloridu železnatého, který odpadá při moření železnatých plechů kyselinou chlorovodíkovou. Z chloridu železnatého se hydroxidem vápenatým vysráží hydroxid železnatý, který se zoxiduje vzdušným kyslíkem za vzniku hydratovaného oxidu železitého (schéma 11). Výrobní postup se skládá ze dvou základních operací, tj. z přípravy hydratovaného oxidu železitého a z jeho kalcinace, která probíhá v rotační peci při teplotě 650-800 °C. Vytvoří se krystal pigmentu a barevný odstín výrobku. Propíráním, sušením a mletím se pigment dokončí.

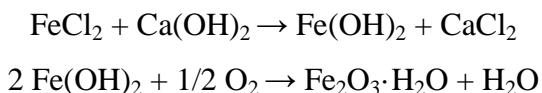


Schéma 11: Postup výroby železitých červení srážecí metodou spojenou s kalcinací

4.3.2 Železité žlutě

Železité žlutě jsou anorganické pigmenty, v nichž barevnou složkou je α -modifikace oxid-hydroxidu železitého (goethitu). Jejich barevný odstín (citrónově žlutý až tmavě okrový) závisí zejména na velikosti částic, které jsou velmi jemné (200-600 nm). Vyznačují se dobrou

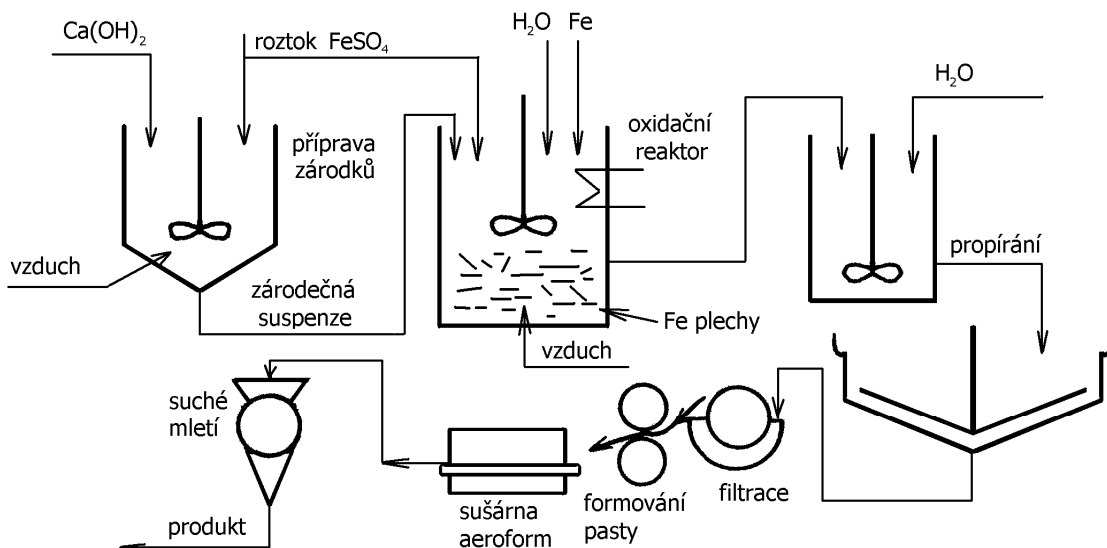
kryvostí (400-600 cm²/g), která je však nižší než u železitých červení. Železité žlutě jsou stálé na vzduchu a při zahřevu do 200 °C se prakticky nemění. Při zahřívání nad tuto teplotu ztrácí postupně krystalovou vodu. Při teplotě 350-370 °C dochází k úplnému odvodnění hydratovaného oxidu železitého. Jsou odolné vůči alkáliím. Podle způsobu přípravy a použitých výchozích surovin mohou obsahovat některé nečistoty, hlavně soli vápníku, manganu, hořčíku a také oxidu křemičitého.

Jejich rozsah použití je podstatně menší než u železitých červení. Hlavním spotřebitelem je průmysl nátěrových hmot. Dále je to gumárenský a kožedělný průmysl. Využívají se i k barvení umělých hmot. Značná část se spotřebovává na přípravu hnědých pigmentů, jako výchozí surovina k přípravě leštidel a železitých oxidů pro výrobu feritů. Aplikují se i v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

Existují dva způsoby výroby železitých žlutí. První z nich je oxidace kovového železa v přítomnosti elektrolytu. Druhý postup přípravy žlutí vychází z oxidace vodných suspenzí železnatých solí.

4.3.2.1 Oxidace kovového železa v přítomnosti elektrolytu

Nejčastěji používaný způsob výroby železitých žlutí je založen na působení elektrolytu, a to síranu železnatého na kovové železo, které se oxiduje vzdušným kyslíkem v přítomnosti předem připravených zárodků goethitu, které ovlivňují kvalitu konečné železité žlutě. Zárodky se připravují srážením roztoku síranu železnatého vápenným mlékem (20 % vodná suspenze vápenného hydrátu), kdy se vzniklá suspenze hydroxidu železnatého oxiduje vzduchem. Suspenzí se působí na odpadní železné plechy, umístěné v oxidačních reaktorech (kádí), kam se také přivádí voda a roztok síranu železnatého. Směs se zahřívá na teplotu 70-90 °C a za stálého míchání se několik dní oxiduje vzduchem. Železité plechy nesmějí být tlustší než 1 mm, nesmějí mít rezuvzdorné nátěry, nesmějí obsahovat olej a větší množství uhlíku a křemíku, neboť by mohly přecházet během výroby do produktu a zhoršovat tak i výslednou kvalitu pigmentu. Uhlík pozměňuje výsledný barevný odstín a křemík částečně zmenšuje barvivost a kryvost výrobku. Po ukončení oxidace se suspenze propírá, filtruje, suší a mele na požadovanou jemnost (obrázek 6). Celkový sled reakcí probíhajících v reaktoru je popsán uvedenými rovnicemi (schéma 12).



Obr. 6: Proudové schéma výroby železitých žlutí oxidací kovového železa v přítomnosti elektrolytu

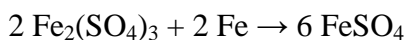
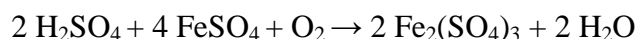


Schéma 12: Probíhající reakce při výrobě železitých žlutí oxidací kovového železa v přítomnosti elektrolytu

Oxidaci je také možné provádět nitrobenzenem, který se redukuje kusovitým železem v autoklávu na anilin (tzv. Lauxův proces). Při klasické redukcí nitroslooučenin železem lze tedy připravit železité pigmenty jako odpadní produkt. Vzniká buď α -FeOOH jako železitá žlutě či Fe_3O_4 jako železitá černě. Z obou vzniklých pigmentů lze pak kalcinací připravit železitou červeň. Nezbytným přísádkem je roztok chloridu hlinitého, který zabraňuje tvorbě Fe_3O_4 .

4.3.2.2 Oxidace vodných suspenzí železnatých solí

Železité žlutě vzniklé tímto postupem slouží nejčastěji jako barviva (např. fasádní barvy, atd.). Pro vysoký měrný povrch a špatnou krycí schopnost se tedy nepoužívají jako pravé pigmenty. Kvalita těchto žlutí nedosahuje úrovně produktů vyrobených srážením, a proto slouží vzhledem k nízké výrobní ceně jako výchozí surovina pro výrobu železitých červení.

Příprava těchto železitých žlutí spočívá ve využití roztoku chloridu železnatého jako odpadu metalurgického průmyslu, který se obvykle vysráží hydroxidem vápenatým při současné oxidaci vzdušným kyslíkem. Vzniklá sraženina pigmentu se propírá, odděluje sedimentací a suší.^{1,4,5}

4.3.3 Železité černě

Z chemického hlediska se železité černě skládají z podvojného oxidu Fe_3O_4 se strukturou spinelu ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Vyznačují se vysokou kryvostí a barvivostí. Dobře odolávají alkáliím a povětrnostním vlivům okolního prostředí. Záhřevem nad teplotu $110\text{ }^\circ\text{C}$ přecházejí na γ -modifikaci oxidu železitého (maghemit). Při dalším zvýšení teploty nad $400\text{ }^\circ\text{C}$ pak přecházejí na α -modifikaci oxidu železitého (hematit).

Jejich produkce opět vychází ze dvou možných technologických způsobů. A to buď z částečné oxidace vodných suspenzí železnatých solí či oxidací kovového železa aromatickými sloučeninami.

4.3.3.1 Částečná oxidace vodných suspenzí železnatých solí

Způsob výroby vychází z odpadního chloridu železnatého, který je srážen hydroxidem vápenatým. Vzniklá suspenze chloridu železnatého se oxiduje vzdušným kyslíkem až množství železnatých a železitých iontů dosáhne poměru 1:1. Po přidání dalšího množství hydroxidu vápenatého se suspenze při teplotě okolo $90\text{ }^\circ\text{C}$ dooxiduje na poměr iontů 1:2. Poté se suspenze promyje, odfiltruje, suší a mele na požadovanou jemnost. Konečná železitá černě může mít hnědý či modrý odstín.

4.3.3.2 Oxidace kovového železa aromatickými sloučeninami

Jako oxidovadlo se při výrobě železitých černí využívá nitrobenzen, který se zároveň redukuje na anilin (tzv. Lauxův proces). Tento postup je analogický s výrobním postupem železitých žlutí. Jediným rozdílem je, že se nepřidává do autoklávu chlorid hlinitý, ale chlorid železnatý. Vyredukovaný anilin se odstraní destilací a Fe_3O_4 se oddělí sedimentací.

4.3.4 Železité hnědi

Tyto pigmenty lze připravit buď smísením železitých červení, žlutí a černí v různých poměrech či přímou přípravou, např. částečným odvodněním železitých oxidů, záhřevem při normálním či zvýšeném tlaku a za přítomnosti kyseliny fosforečné či alkalických

fosforečnanů. Železité hnědi mají také dobrou kryvost a barvivost.^{4,5}

4.4 Ekonomické aspekty výroby železitých pigmentů

V roce 1985 byla odhadnuta světová produkce syntetických železitých pigmentů na 500-600 000 tun a produkce přírodních železitých pigmentů na 100 000 tun. Výrobní syntetických železitých pigmentů jsou především v Německu, USA, Japonsku a Velké Británii. Největším producentem je společnost Bayer AG (Německo).

4.5 Toxikologické a environmentální aspekty železitých pigmentů

Železité pigmenty jsou netoxické, bez škodlivých účinků na zdraví a životní prostředí. Tyto pigmenty vyráběné z čistých materiálů tak mohou být použity jako barviva pro potravinářské a farmaceutické výrobky.^{5,6}

5. ZÁVĚR

V předkládané bakalářské práci jsou shrnuty informace o vlastnostech, výrobě, toxikologických a environmentálních aspektech anorganických pigmentů, které se používají ve farmaceutickém průmyslu.

Tato literární rešerše se zaměřuje na titanovou bělobu, zinkovou bělobu a železité pigmenty, které jsou stále více využívány v moderně se rozvíjejících průmyslových odvětvích. Vedle aplikace anorganických pigmentů ve farmacii nacházejí významné uplatnění především v průmyslu nátěrových hmot, plastických hmot, stavebních hmot, umělých vláken, pryže aj. Soustavně vzrůstá jejich spotřeba i pro jiné účely, a to zejména pro průmysl papírenský, sklářský, keramický, potravinářský, kosmetický apod. Z toho vyplývá, že anorganické pigmenty mají rozsáhlé použití téměř ve všech průmyslových oborech a lze se s nimi setkat ve výrobcích každodenní potřeby. Souvisí to také se vzrůstajícími požadavky obyvatel na životní a kulturní úroveň směřující ke zlepšování životního prostředí.

Použití anorganických pigmentů ve farmacii není vůbec jednoduché. Kromě optických vlastností musejí pigmenty splňovat vysokou chemickou čistotu a nejedovatost. Podíl této aplikace je proto na celkové spotřebě anorganických pigmentů jen asi 1 %, přesto má v současné době velmi vzrůstající tendenci.

Anorganické běloby mají objemem výroby i technickým významem nejdůležitější postavení mezi produkovanými pigmenty. Nemají dosud žádnou konkurenci mezi organickými barvivy ani pestrými anorganickými pigmenty. Napomáhá tomu i stále větší obliba pastelových barevných odstínů, k jejichž vytvoření jsou nezbytné. Hlavní podíl celosvětové produkce připadá na titanovou bělobu, nejdůležitějšího a nejrozšířenějšího anorganického pigmentu. Své prvenství si tento bílý pigment zajistil nejvyšší kryvostí a vyjasňovací schopností.

Lze předpokládat, že i v budoucnu dojde ke zvýšení celkové produkce anorganických pigmentů. Zejména lze očekávat vzrůst spotřeby především u bílých pigmentů. Rozvoj výroby pestrých pigmentů bude nepochybně ovlivňován produkcí organických pigmentů, které vynikají vysokým barevným leskem a vybarvovací mohutností, nicméně hůře odolávajícím chemickým a tepelným vlivům. Budoucnost tedy představují ty anorganické pigmenty, které při docela nízké ceně budou mít i poměrně dobré pigmentové vlastnosti a ekologické složení.

6. LITERATURA

1. Karkoška, V.: *Výroba anorganických pigmentů*, SNTL, Praha, 1962.
2. Bulička, M.; Černý, M.; Čížinský, Z.; Forman, J.; Kašpar, J.; Koleda, M.; Michněvič, E.; Moršadt, J.; Pavlík, L.; Šturc, J.: *Základní anorganický průmysl*, SNTL, Praha, 1968.
3. Mýl, J.; Trojan, M.: *Anorganická technologie II: Výroba sody, technických plynů a pigmentů, konstrukční materiály a koroze*, VŠCHT Pardubice, 1986.
4. Trojan, M.; Kalenda, P.; Šolc, Z.: *Technologie anorganických pigmentů*, VŠCHT Pardubice, 1991.
5. Heinrich, H.: *Pigments, Inorganic*, v *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Elvers, B., Ed.), 5. vydání, VCH: Weinheim 1992, sv. A20, str. 272-304.
6. Büchner, W.; Schliebs, R.; Winter, G.; Büchel, K. H.: *Průmyslová anorganická chemie*, SNTL, Praha, 1991.
7. Evropská komise: *Dokument o nejlepších dostupných technikách pro výrobu velkoobjemových anorganických chemikálií – pevných látek a produktů příbuzných (LVIC-S)*, pro Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR přeložil TECHEM CZ, s.r.o., verze listopad 2006.
8. Precheza a.s.: *Jasně a barevné řešení*, Nábřeží Dr. E. Beneše 24, 751 62 Přerov.
9. <http://www.fatra.cz/uploads/pdf/noviny-kveten-cerven-web.pdf> (staženo dne 28.3.2012)
10. http://www.cemc.cz/aspekty/vyber_z_clanku/Env_ucetnictvi/dokumenty/12.pdf (staženo dne 2.4.2012)
11. <http://www.slovzink.sk> (staženo dne 20.4.2012)