

На рисунке 1 видно, что на вольтамперных кривых раствора фона в интервале потенциалов от -1140 мВ до $+100$ мВ отсутствуют пики тока окисления (нижняя кривая). Это свидетельствует о чистоте фонового электролита, а именно об отсутствии в нем цинка, кадмия, свинца и меди, поскольку в условиях регистрации вольтамперной кривой возможно анодное растворение ранее сконцентрированных на индикаторном электроде только этих металлов.

На вольтамперной кривой раствора пробы вытяжки керамической кружки № 7 (средняя кривая) имеется максимум тока при потенциале -870 мВ, что указывает на анодное окисление цинка, также имеется максимум тока при потенциале -350 мВ, что указывает на анодное окисление свинца. Токи окисления кадмия и меди практически отсутствуют, вероятно, эти металлы в вытяжке либо отсутствуют, либо содержатся в очень малых количествах.

При введении в раствор пробы добавок стандартного раствора металлов на вольтамперных кривых пики тока окисления цинка и свинца возрастают пропорционально увеличению концентраций этих металлов, а также появляются пики тока окисления кадмия и меди при потенциалах -490 мВ и -30 мВ соответственно (верхняя кривая).

Результаты определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди (в мг/л вытяжки), а также допустимые концентрации миграций тяжелых металлов (ДКМ), установленные СанПиН №119 от 30.12.2014 для керамической посуды, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание Zn, Cd, Pb и Cu в вытяжках керамических кружек

№ образца	Содержание металла ($\chi \pm \Delta x$), мг/л								Суммарное содержание металлов	
	Zn	S _r , %	Cd	S _r , %	Pb	S _r , %	Cu	S _r , %	мг/кг	масс. % · 10 ³
1	0,56	1,42	следы	–	0,0081	4,6	-	–	0,58	0,06
2	0,61	1,37	следы	–	0,0097	4,4	-	–	0,65	0,07
3	0,79	1,31	следы	–	0,0056	4,9	-	–	0,81	0,08
4	1,40	1,20	следы	–	0,0098	4,4	-	–	1,42	0,14
5	0,90	1,28	следы	–	0,0100	4,3	-	–	0,91	0,09
6	0,42	1,49	следы	–	0,0068	4,7	-	–	0,44	0,04
7	1,00	1,26	следы	–	0,0300	4,1	-	–	1,10	0,11
ДКМ, мг/л, не более	1,000		0,05		0,5		-			

Из представленных данных в таблице 2 видно, что во всех вытяжках керамических кружек содержатся цинк и свинец.

Кадмий и медь практически отсутствуют во всех исследуемых образцах

Испытания показали, что миграция тяжелых металлов у всех образцов, кроме образца №4 (производитель «Liling Santang Ceramics Manufacturing», Китай, черный цвет глазури) не превышает требования СанПиН №119 от 30.12.2014.

УДК 677.27

СИНТЕЗ КЕРНОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Матвейко Н.П., зав. каф., Кошевар В.Д., проф.,

Шинкарева Е.В., в.н.с., Паневчик В.В., доц.

Белорусский государственный экономический университет,

г. Минск, Республика Беларусь

Ключевые слова: синтез пигментов, керамические пигменты.

Реферат. В последние годы большое внимание исследователей привлекает создание материалов со структурой «ядро/оболочка». Одним из наиболее эффективных и дешевых методов получения керновых порошкообразных материалов является химическое осаждение. В связи с этим в данной работе было проведено изучение возможности получения керамических пигментов на основе порошкообразных отходов шлифовки оптических стекол (ОС) путем формирования на поверхности базовых микрогранул оболочки из микрочастиц оксидов металлов переменной валентности. Для исследования использован шлам, представляющий собой водную пастообразную смесь мелкодисперсных порошков оптических стекол и шлифовального порошка – электрокорунда (ОС). Предварительно шлам высушивали при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ до состояния пыления, полученный порошок просеивали через сито с диаметром ячеек 40 мкм. С целью формирования промежуточного силикагелевого слоя на порошок использовали жидкое натриевое стекло (ЖНС) (ГОСТ 13079-81), а цветной оболочки – соли FeSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ марки х.ч. Для контроля процесса формирования двухслойного покрытия на поверхности ОС были использованы дзета-форометрия, дериватография, рентгено-фазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия. Полученные пигменты можно применять для приготовления покрытых эмалей по металлу, для декорирования стеклянных изделий, а также в составе лакокрасочных покрытий.

В последние годы большое внимание исследователей привлекает создание материалов со структурой «ядро/оболочка» [1]. Одним из наиболее эффективных и дешевых методов получения керновых порошкообразных материалов является химическое осаждение [2]. В целях экономии сырьевых ресурсов целесообразно в качестве ядра использовать дешевые материалы (отходы промышленных производств), а на поверхности формировать тонкую пленку из более дефицитного цветообразующего вещества.

В связи с этим в данной работе было проведено изучение возможности получения керамических пигментов на основе порошкообразных отходов шлифовки оптических стекол (ОС) путем формирования на поверхности базовых микрогранул оболочки из микрочастиц оксидов металлов переменной валентности.

Для исследования использован шлам, представляющий собой водную пастообразную смесь мелкодисперсных порошков оптических стекол и шлифовального порошка – электрокорунда (ООС). Предварительно шлам высушивали при температуре $100 \pm 5^\circ\text{C}$ до состояния пыления, полученный порошок просеивали через сито с диаметром ячеек 40 мкм. С целью формирования промежуточного силикагелевого слоя на порошке использовали жидкое натриевое стекло (ЖНС) (ГОСТ 13079-81), а цветной оболочки – соли FeSO_4 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ марки х.ч. Для контроля процесса формирования двухслойного покрытия на поверхности ООС были использованы дзета-форометрия, дериватография, рентгено-фазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия.

Навеску порошка ООС перемешивали в электромешалке LR-10 (частота вращения 600 об/мин) в горячей дистиллированной воде (98°C). К полученной суспензии добавляли по каплям раствор ЖНС. Массовое содержание SiO_2 в растворе ЖНС составляло 2 %, а соотношение порошка ООС к SiO_2 (модуль ванны) – 7-8. После введения всего расчетного количества раствора ЖНС нагревание продолжали в течение 1 ч, затем суспензию охлаждали до комнатной температуры и полученный осадок промывали на фильтре дистиллированной водой. По окончании сушки при $100 \pm 5^\circ\text{C}$ осадок подвергали термообработке при 500°C в течение 3 часов. Далее на поверхность частиц ООС, модифицированных раствором ЖНС, проводили одностадийное осаждение гидроксидов металлов из 0,5-1,0 М раствора FeSO_4 и 0,5-2,0 М раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, используя 1 М раствор NaOH при температуре 85°C ($\text{pH} = 7-8$) и интенсивном перемешивании в течение 1 ч. После стадии промывки высушенные образцы прокаливали в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 3 часов.

Методом дзета-форометрии установлено, что базовые микрогранулы ООС заряжены положительно (их ζ -потенциал равен 7,63 мВ). После проведения модификации поверхности микрогранул ООС раствором ЖНС наблюдается перезарядка их поверхности (ζ -потенциал становится равным -5,28 мВ). Это может свидетельствовать о том, что коагуляция кремнегеля SiO_2 происходит непосредственно на поверхности микрогранул ООС.

В процессе осаждения гидроксидов металлов из водных растворов солей на отрицательно заряженную поверхность модифицированных микрогранул ООС вновь происходит перезарядка композитных частиц. ζ -потенциал становится равным 2,01 мВ. Следовательно, осаждение гидроксидов металлов протекает, в том числе, и на поверхности модифицированных частиц ООС.

Микрогранулы ООС, модифицированные раствором ЖНС, покрыты непористой кремнеземной пленкой, скрывающей первоначальную текстуру частиц (рисунки 1а, 1б). При этом исходная форма частиц ООС сохраняется после нанесения на них слоя кремнезема. На снимке 1в видно, что поверхность частиц синтезированного пигмента полностью покрыта слоем чешуйчатых кристаллов, имеющих сферически-ромбовидную форму и диаметр – 100-200 нм.

На дериватограмме порошка пигмента, полученного на основе ООС с кремнеземным покрытием, отмечается четыре эндоэффекта с максимумами при температурах 250, 300, 700 и 765°C . Первый эндоэффект обусловлен удалением воды, Эндоэффект при температуре 765°C , не связанный с изменением массы образца, обусловлен его плавлением. Экзоэффект при 510°C , обусловлен, по-видимому, образованием шпинели и возможным процессом кристаллизации, что согласуется с данными РФА и результатами работы [3]. Общая потеря массы образца при температуре 900°C составляет 19 %. Синтезированные пигменты в зависимости от состава имеют цвет от светло-коричневого до темно-коричневого.

С целью выявления возможности использования kern-пигментов для получения эмалей изучено влияние температуры обжига на цветовые характеристики пигментов в составе покрытий. Для этого пигменты вводили в промышленную бессвинцовую эмаль марки ЭПС-117 (ТУ Б 100029049.030).

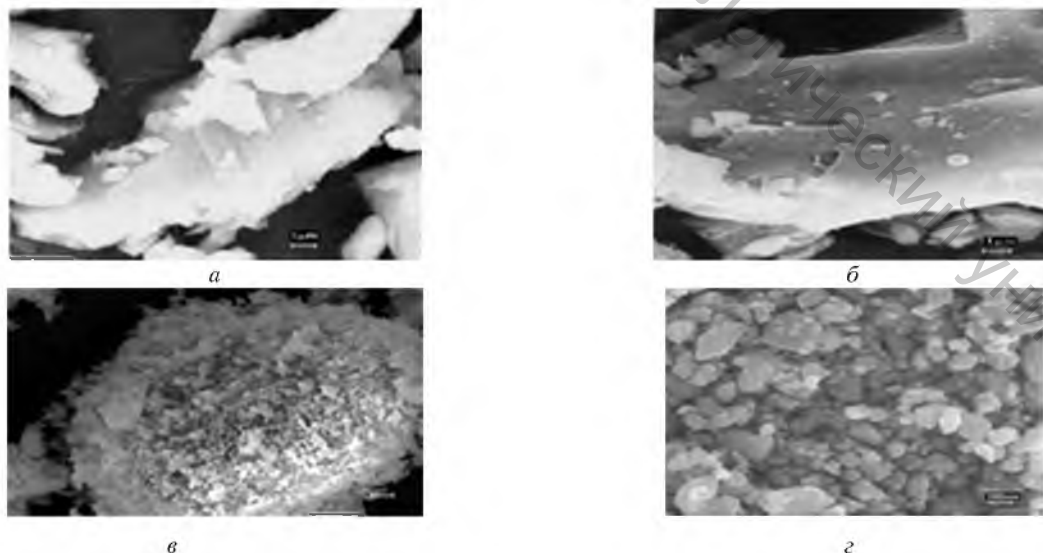


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки образцов: а – ООС; б – ООС с силикагелевой оболочкой; в – kern-пигмент; з – пигмент осажденный без ООС

Содержание их в композициях составляло 5-10 мас. %. Композиции наносили на подложки из стекла и загрунтованного металла. Обжиг декорированных стеклянных образцов проводили в муфельной печи при температуре 580°C , эмалированного металла при – $850-900^\circ\text{C}$. Обожженные покрытия характеризовались хорошим блеском, отсутствием цека. При этом цвет пигментов после обжига не изменился, что указывало на их устойчивость в расплаве стекол в условиях высоких температур.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения термостойких пигментов на основе промышленных отходов путем образования на поверхности их микрогранул промежуточной силикагелевой оболочки и последующим формированием на ней прочно удерживаемого пористого слоя, состоящего из кристаллов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и FeAl_2O_4 . Полученные пигменты можно применять для приготовления покровных эмалей по металлу, для декорирования стеклянных изделий, а также в составе лакокрасочных покрытий.

Список использованных источников

1. Davies, R. Engineered particle surfaces / R. Davies, G.A. Schurr, P. Meenan // Adv. Mater. - 1998. - Vol. 10. - №15. - P. 1264-1270.
2. Жуков, М. Ф. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. /М. Ф. Жукова, В. Е. Панина. Новосибирск: Наука, 1992. – 180 с.
3. Макаров, В.Н. Применение кальцита и доломита для очистки технологических растворов от тяжелых металлов / В.Н. Макаров, С.И Мазухина, // ЖНХ.-2001. -Т.46, №11 – С. 1813-1817.

УДК 697.9

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕПЛОУТИЛИЗАЦИОННЫХ СХЕМ ПРЕДПРИЯТИЙ

Менжинский Е.А., студ., Меняшов М.М., студ., Зафатаев В.А., ст. преп.

Полоцкий государственный университет,
г. Новополоцк, Республика Беларусь

Ключевые слова: утилизация теплоты, потери эксергии, рост энтропии.

Реферат. Приведены результаты эксергетического анализа теплоутилизационных схем с термическими печами и водогрейными котлоагрегатами. Найдены узлы и элементы с наибольшей необратимостью теплообменных процессов, и установлены причины её порождающие.

Ещё в XIX веке Ж.Гюи и А.Стодола установили, что причиной неполного использования энергии в тепловых двигателях является необратимость протекающих в них процессов, а потеря энергетического потенциала системы равна произведению температуры окружающей среды T_0 на суммарное приращение энтропии ΔS всех тел, участвующих в процессе. Например, для теплообменника потери эксергии от необратимости процесса теплообмена эквивалентны приращению энтропий теплоносителей. При этом следует чётко разделять полезное для процесса необратимое уменьшение работоспособности и величину энергии потока [10], т.е. части потенциала потока, которую в данной цепочке теплопреобразователей невозможно использовать, исходя из ограничений, накладываемых на процесс законами термодинамики. Повышение полноты использования теплового потенциала, т.е. сокращение энергетической составляющей в теплоиспользующей схеме, а значит и повышение её КПД, считается перспективным направлением научного поиска [2].

Эксергетический анализ энергоиспользующих схем, в том числе и теплоутилизационных, проводят для решения двух основных задач [10]: 1) установление максимальных величин работоспособности потоков энергии и вычисление безвозвратных потерь эксергии в результате необратимости процессов; 2) разработка рекомендаций по совершенствованию теплоиспользующих схем путём уменьшения необратимости в существующих узлах схемы или путём создания новых узлов с перераспределением энергетических потоков. В разветвлённых системах можно уменьшить потери эксергии в узлах с наибольшей необратимостью, уменьшив потери в предыдущих узлах.

Существует теплоиспользующая схема [1], где для утилизации теплоты газов, уходящих из термических печей, сначала устанавливают водяные подогреватели, в которых газы охлаждаются до 200-250°C, а затем контактные аппараты с активной насадкой (рис.1):

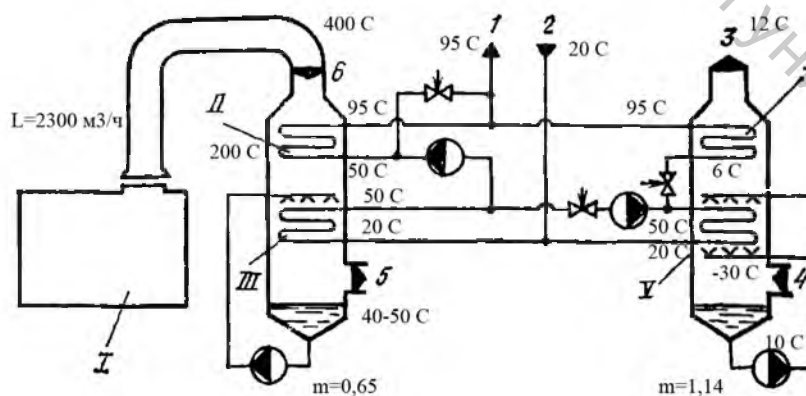


Рисунок 1 – Схема применения контактных теплообменных аппаратов с активной насадкой, использующих теплоту уходящих газов:

1 – вода для систем горячего водоснабжения, $t=95^\circ\text{C}$; 2 – вода из системы горячего водоснабжения, $t=20^\circ\text{C}$; 3 – нагретый воздух в цех, $t=12^\circ\text{C}$; 4 – наружный воздух, $t=-30^\circ\text{C}$; 5 – охлаждённые дымовые газы, $t=40\text{-}50^\circ\text{C}$; 6 – дымовые газы из термических печей, $t=400^\circ\text{C}$.