

Таким образом, применение нестационарного электролиза для осаждения блестящих покрытий цинком и сплавом Zn-Ni позволяет исключить из электролита или снизить концентрацию блескообразователя, увеличить предел допустимой рабочей плотности тока, повысить рассеивающую способность электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Защитные покрытия в гальванотехнике / Т. А. Ваграмян, В. И. Харламов, В. Н. Кудрявцев // Защита металлов.—1996.—Т.32, № 4.—С.389—395.
2. Электроосаждение сплава Zn-Ni из хлоридно-аммиакатных электролитов / В.Г. Роев, Э. Ю. Матыкина, Р. А. Кайдриков, Л.Филатов // Гальванотехника и обработка поверхности.—2001.—Т.1, № 3.—С.23—28.
3. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Мандрыка М.М. Исследование фазового состава и коррозионных свойств Zn-Ni-покрытий, осажденных из щелочного электролита // Электрохимия.-1999.-Т.35, №12.-С.1494-1498.
4. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. АН УССР. -Киев: Наук. думка, 1989.-168с.

УДК 667.622:546.831

И. В. Пищ, Е. В. Радион (БГТУ, Г. Минск)

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Принятая технология производства керамических пигментов предусматривает неоднократный тонкий мокрый или сухой помол. Оба вида помола характеризуются большим удельным расходом электроэнергии. Так, при сухом тонком помоле расход электроэнергии составляет 65–75 кВтч на 1 тонну непластичного материала. Процесс помола производится в конических шаровых мельницах, а также в ударно-отражательных или струйных, в которых удельный расход сжатого воздуха около 10 тыс. м³/ч на 1 тонну измельченного материала. Эти мельницы потребляют примерно в 10 раз больше энергии по сравнению с шаровыми, однако при их использовании достигается наиболее высокий эффект тонкого измельчения: на выходе до 60% частиц имеют размер <10 мкм. В производстве пигментов преимущественно применяется мокрый помол, при котором удельный расход электроэнергии на порядок меньше, чем при сухом, но

происходит намол мелющих тел, а выход частиц с размером <10 мкм оказывается более низким. Кроме того, установлено, что только 15% энергии, затрачиваемой на мокрый помол, совершает полезную работу. В принятой технологии процессы тонкого мокрого помола контролируются остатком на сите № 0056. Для пигментов этот показатель должен быть не более 0,02–0,05%. Влажность массы суспензии составляет 40–50%. Сушка проводится при температуре 90–130 °С в камерных сушилках, оборудованных этажерными вагонетками. Продолжительность сушки составляет 24–48 ч в зависимости от температуры теплоносителя, влажности суспензии, дисперсности материала. Остаточная влажность не превышает 0,5%. Технологический регламент предусматривает трехкратное проведение помола и двукратное проведение сушки. Обжиг в зависимости от составов пигментов производится при температуре 1000–1400 °С. Таким образом, данная технология характеризуется высокими удельными тепло- и энергозатратами.

С целью снижения этих затрат нами предлагается технология получения пигментов путем совместного осаждения исходных компонентов в виде гидроксидов и малорастворимых солей с последующим промыванием, сушкой, обжигом и помолом. При ее использовании исключаются два процесса помола и один процесс сушки, а процесс синтеза пигментов интенсифицируется. Для разработки научных основ данной технологии нами проведено исследование возможности получения пигментов методом осаждения на основе 15 различных систем. Оно включало выбор оптимальных условий получения осадков и их термообработки, испытание синтезированных пигментов на цветовые характеристики. Для получения совместно осажденных гидроксидов использовали водные растворы солей. Условия синтеза варьировали по следующим параметрам: природа исходных солей металлов; природа осадителя (водные растворы NaOH, KOH, NH₃); соотношения соль:осадитель и соль Me⁺:соль Me²⁺; порядок осаждения (прямой и обратный); концентрация растворов солей (0,1, 0,5 и 1 моль/л) и осадителей (1 моль/л, 1:1, конц.). Полученные осадки фильтровали и промывали для удаления адсорбированных ионов, так как они ухудшают свойства полученного продукта. Затем осадки сушили и обжигали. После обжига пигмент измельчали до прохождения через сетку № 0056 с остатком на сите 0,5–1,5%. Для сравнения характеристик пигменты аналогичного состава были получены также традиционным порошковым методом.

Известно, что при совместном осаждении гидроксидов металлов осадок не является механической смесью их, поскольку обладает некоторыми свойствами, не характерными для отдельных гидроксидов. В момент совместного осаждения гидроксиды металлов могут

взаимодействовать, при этом возникает «предструктура» будущего неорганического материала, которая легко превращается в конечный продукт при более низкой температуре и меньшей продолжительности термообработки, поэтому гидроксидная технология получения неорганических материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с керамической. По результатам рН-метрического титрования нами установлено, что при совместном щелочном осаждении во всех изученных системах гидроксиды металлов взаимодействуют между собой с образованием химических соединений: смешанных гидроксидов, титанатов, цирконатов. ИК-спектры указывают на то, что продуктом совместного осаждения гидроксидов являются индивидуальные химические соединения. С привлечением данных химического анализа установлены интервалы значений рН, в пределах которых происходит осаждение только смешанного гидроксида. Таким образом, регулируя значение рН раствора в процессе осаждения, можно получить гидроксидный осадок, содержащий нужные хромофорные компоненты в заданном соотношении. Установлено, что при совместном щелочном осаждении ионов, гидроксиды которых сильно отличаются по кислотно-основным свойствам, образуются соли — например, титанаты и цирконаты. В ряде случаев показано, что ионы металлов взаимодействуют в растворе еще до осаждения с образованием гетероядерных гидроксокомплексов или оказывают взаимное влияние на гидролитические свойства друг друга.

При использовании метода осаждения большое значение имеет порядок сливания растворов. Установлено, что при обратном порядке сливания (в раствор осадителя вливают раствор солей металлов) выход готового пигмента выше, чем при прямом порядке сливания (в раствор солей металлов вливают раствор осадителя).

Фазовый состав пигментов, синтезированных по порошковой технологии и методом совместного осаждения, исследован методом РФА. Обсуждено влияние порядка сливания растворов, молярного соотношения $Me^1:Me^2$, термообработки при различных температурах на состав продуктов реакции. На дифрактограммах пигментов, полученных различными способами на основе различных систем, после обжига обнаружены рефлексы, относящиеся к шпинелям, корунду, ферритам, титанатам, цирконатам. Вместе с тем, в ряде случаев показано, что пигменты содержат небольшое количество свободных оксидов. По мере повышения температуры происходит взаимодействие их с образованием твердых растворов. По данным рентгенофазового анализа установлено, что кристаллические фазы выделяются более интенсивно при синтезе образцов методом осаждения.

Методом дифференциального термического анализа были изучены процессы, протекающие при термообработке полученных осадков.

Результаты хорошо согласуются с данными, полученными другими методами, и указывают на образование новых химических соединений, отличных от индивидуальных гидроксидов. Как и следовало ожидать, при использовании метода осаждения наблюдаются большие потери массы образцов. В ряде случаев на основании отклонения количества удаленной воды от аддитивного значения высказаны предположения об образовании твердых растворов замещения гидроксидов и о химическом взаимодействии гидроксидов при осаждении. Установлено, что для систем Ca(II)-Zr(IV), Sr(II)-Zr(IV), Cd(II)-Zr(IV) количество удаляемой воды прямо пропорционально молярной массе цирконата, образующегося при термообработке осадка. Знание такой зависимости важно в практическом (технологическом) отношении, поскольку объем осадков гидроксидов определяет размер рабочих емкостей, скорость промывания осадков и расход воды на данную операцию.

Наши исследования показали, что метод совместного осаждения гидроксидов металлов является перспективным для получения керамических пигментов. Он позволяет создавать пигменты с высокими хромофорными показателями и при этом уменьшить тепло- и энергозатраты, поскольку синтез проводится при температуре, на 100-200°C более низкой по сравнению с температурой синтеза пигментов по традиционной порошковой технологии, а сами пигменты обладают более высокими хромофорными свойствами.

Технология получения пигментов с использованием метода осаждения включает следующие стадии: приготовление растворов исходных компонентов → объемное дозирование → введение осадителя → отделение осадка от раствора → промывание осадка → сушка → обжиг → помол → затаривание. Таким образом, новая технология исключает наиболее энерго- и теплоемкие операции, что позволит получить значительный экономический эффект в производстве керамических пигментов, которые используются для декорирования керамических, стекольных изделий, а также для окрашивания пластмасс и резин.

УДК 635.5:66.0431

М.И. Кузьменков, С.В. Пльшевский, И.В. Бычек, Н.Г. Стародубенко
(БГТУ, г.Минск)

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ЖАРОСТОЙКИЕ БЕТОНЫ

Наиболее крупными потребителями огнеупоров в Республике Беларусь являются промышленность строительных материалов, металлургическая промышленность и машиностроение. Их потребность