



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112026** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C03C 8/02 (2006.01)
C23D 5/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2016 06942	(72) Винахідник(и): Бідношея Валентин Якович (UA), Бідношея Марія Олександрівна (UA), Пархоменко Ірина Валентинівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 24.06.2016	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.11.2016	(73) Власник(и): Бідношея Валентин Якович, вул. Красіна, 75, кв. 28, м. Полтава, 36023 (UA), Бідношея Марія Олександрівна, вул. Красіна, 75, кв. 28, м. Полтава, 36023 (UA), Пархоменко Ірина Валентинівна, вул. Р. Люксембург, 82, кв. 13, м. Полтава, 36020 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2016, Бюл.№ 22	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ЕМАЛЕВОЇ ФРИТИ З ПІДВИЩЕНОЮ ХІМІЧНОЮ СТІЙКІСТЮ**(57) Реферат:**

Спосіб отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю включає варіння емалі, її грануляцію, сушіння гранулята. До дозованої маси гранулята емалі додають дозовану масу заповнювача - тонкодисперсного молотого кварцового піску сухого помелу. Суміш вводять в сухий кульовий (шаровий) млин, старанно перемішують в сухому стані до утворення контрольованої гомогенізованої маси. Перевантажують суміш в обертальну піч для варіння емалі. Виконують процес варіння при встановленій температурі варіння емалі - складової суміші. Витримують 30-40 хв. По закінченні процесу здійснюють мокру грануляцію у воді або суху повітряну грануляцію.

UA 112026 U

Корисна модель належить до технології отримання фрити з підвищеною хімічною стійкістю, яка використовується як головна складова при створенні емалі (емалевого покриття) для виробів широкого спектра впровадження в різні галузі діяльності людини.

Хімічна стійкість є однією із важливіших властивостей більшої частини емалей. Для практичних цілей вона часто стає вирішальним фактором. Емалеві вироби в залежності від їх призначення і умов експлуатації зазнають впливу органічних або харчових кислот (оцтової, винної, лимонної) або мінеральних кислот - соляної, азотної, сірчаної. При цьому виникають втрати через видужування і погіршення естетичної цінності через зменшення блиску емалевого покриття, переважно на виробках господарчого призначення. Під хімічною стійкістю емалі, вірніше емалевого покриття, розуміють його поведінку відносно до різних хімічних реагентів, рідинам нейтрального, кислого або основного характеру, розчинникам, вологим і сухим газам, атмосферного впливу. Стійкість проти цих речовин має велике практичне значення, особливо для кухонного посуду, який при варінні і збереженні харчів контактує, головним чином з кислотами, а при митті і чистці - із лужними рідинами. Хімічна стійкість дуже важлива у випадку використання емалей для вивісок, які протягом тривалого часу знаходяться під атмосферним впливом. Нарешті, надзвичайно важливу роль хімічна стійкість відіграє для антикорозійного захисту промислової хімічної апаратури, де емаль піддається дії міцних мінеральних кислот. Жорстким умовам експлуатації, яким зазнають емальовані хімічні апарати під дією гарячих концентрованих кислот, інколи під тиском, задовольняють тільки емалі з підвищеним вмістом в хімічному складі діоксиду кремнію (більше 60 %), а також діоксидів титану і цирконію [1, 2]. Ці емалі відповідають високосикислотостійким якісним технічним стеклам [3].

Змінна дія кислот і лугів, особливо на емалі, використовувані в хімічній промисловості, потребують емалевих покриттів, одночасно стійких до кислот і лугів, висока стійкість яких досягається введенням в шихту ZrO_2 , TiO_2 або SnO_2 . Але збільшення в хімічному складі емалей таких важливих компонентів як ZrO_2 , SiO_2 супроводжується зростанням температури і часу процесу варіння емалі, в'язкості розплаву та втратою технологічності емалевого покриття, що формується під час випалу виробу. Фіксується поява емалевих розривів до ґрунтової основи на складаних формах виробу, сколів, пузирів під час його охолодження. Тому виникає потреба в усуненні дефектів, позачерговому після ремонту розміщенню виробу в печі для повторного випалу. А це значні додаткові трудо- і енерговитрати, зростання кошторису виробу.

Одним із способів підвищення кислотостійкості емалі є введення на помел добавок тонкодисперсного кварца, тонкодисперсних кристалів циркона [1, 2], відомих своїм високим хімічним опором. Але введення певної кількості цих кристалічних добавок не реалізує певною мірою їх потенціальних можливостей в емалевому покритті, адже відносно низька температура випалу (850-880 °C) покриття, нанесеного на виріб під час перебування в печі, лише створює високу в'язкість емалевого розплаву, яка не в змозі забезпечити високу корозійну активність взаємодії з тонкомолотими кристалічними добавками кварцу і/або циркону. Тому виникає потреба в підвищенні корозійної активності розплаву з хімічностійкими кристалічними добавками кварцу і/або циркону.

Зупинимось на розробці способу підвищення хімічної стійкості емалевої фрити з використанням тонкодисперсного молотого кварцового піску, як найбільш використовуваної добавки на помел при формуванні емалевого покриття під час випалу.

Задача корисної моделі - створення способу активізації взаємодії емалевого розплаву з тонкодисперсним молотим кварцовим піском для отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю.

Поставлена задача вирішується тим, що до дозованої маси грануляту емалі додають дозовану масу заповнювача - тонкодисперсного молотого кварцового піску сухого помелу і суміш вводять в сухий кульовий (шаровий) млин, старанно перемішують в сухому стані до утворення контрольованої гомогенізованої маси, перевантажують суміш в обертальну піч для варіння емалі; виконують процес варіння при встановленій температурі варіння емалі - складової суміші, витримують 30-40 хв. і по закінченні процесу здійснюють мокру грануляцію у воді або суху повітряну грануляцію; використовувана для утворення суміші емалева фрита має температуру варіння до 1250-1300 °C і визначену концентрацію заповнювача.

Технологічна схема виконання способу: на першому етапі дозовану шихту сировинних матеріалів емалі з температурою варіння до 1250-1300 °C завантажують в контейнер - змішувач для перемішування. Після отримання однорідної маси її перевантажують в попередньо прогріту обертальну піч. Зупиняють подачу газу і повітря з метою запобігання виносу компонентів шихти. По закінченні процесу завантаження шихти через 15 хв. піч повертають на 90° і переводять на постійне обертання із середньою швидкістю 0.1-0,5 об./хв. відновлюючи при цьому перервану

подачу газу і повітря. В кінці процесу варіння готовність емалевого розплаву визначають пробою на нитку або коржик [1].

Гранулят після мокрої грануляції висушують в сушилі, в яке сухе, очищене від пилу повітря, подають назустріч гранулам, що надходять або до гранул, розміщених в сітчастих деках.

5 Висушений гранулят зберігають в закритій тарі. Кінцевою операцією першого етапу є визначення хімічної стійкості (кисотно-і лугостійкості) гранулята, а також розтікання емалевого розплаву, яке виконують при температурі 860 °С. Послідовність методики виконання і визначення цих показників приведена в галузевому стандарті ОСТ 26-01-198-79 [4].

10 Другий етап виконання запропонованого способу отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю супроводжується відбором грануляту із закритої тари, де він зберігається після грануляції, дозуванням і введенням через вантажний люк в барабан кульового млина, закриття люку, прокручуванням барабана обертанням на протязі 15-20 хв., зупинкою обертання, відкривання люка і введення заповнювача - тонкодисперсного молотого кварцового піску шляхом ситового розсіювання по поверхні утвореного порошку гранулята разом з мелючими шарами, що знаходяться в млині. В залежності від попередньо отриманого показника розтікання розплаву, завантаження гранулята емалі і кварцового піску може бути виконано із розрахунку 100 мас. ч. на 30-40 мас. ч. заповнювача. Далі закривають вантажний люк барабана і включають його обертання, фіксуючи початок процесу. Старанно гомогенізують суміш, здійснюючи її контроль шляхом відбору проб циліндричним щупом у верхній, середній і нижній частинах барабана [4]. Після отримання задовільних результатів від трьох проб (похибка не >5 %) на розтікання, що свідчить про позитивний стан гомогенізованої суміші по всьому об'єму і кінець процесу гомогенізації, суміш завантажують через люк в барабан обертальної печі для варіння емалі.

25 Закривають люк і виконують аналогічні дії, що були при підготовці печі для варіння емалевої шихти. При досяганні сумішшю максимальної температури варіння конкретної емалі, але не більше 1250-1300 °С, витримують температуру протягом 30-40 хв., а далі зменшують подачу газу для варіння емалі, знижуючи температуру варіння, і, нарешті, зупиняють обертання барабану печі. Відкривають люк і зливають розплав, використовуючи мокру або суху грануляцію для отримання продукту.

30 Мокра грануляція у воді здійснюється шляхом злиття розплаву в нержавіючий бак з проточною холодною водою.

Суха або повітряна грануляція виконується вальцюванням емалевого розплаву, що витікає через отвір у барабані печі, і проходить між двома охолоджувачами всередині проточною водою сталевими, трохи рифленими валками. Гранули емалей сухої грануляції мають переважне значення у виробництві художніх і ювелірних виробів.

35 Кінцевою операцією другого етапу є визначення хімічної стійкості фрити суміші, отриманого мокрою грануляцією суміші і розтікання розплаву фрити суміші по ОСТ 26-01-198-79 [4].

40 Результати досліджень емалевої фрити, отриманої по запропонованій технології, свідчать про зростання кислотно- і лужностійкості приблизно в 2-2,5 рази і 1,5-2 рази відповідно в порівнянні з початковою емалевою фритою, що є складовою суміші.

Підвищення хімічної стійкості емалевої фрити по запропонованому способу можна пояснити наступним чином.

45 Авторам відомо, що аморфні тіла (в нашому випадку це гранулят емалі, що має аморфну структуру скла) і кристалічні тіла (кварцовий пісок) в результаті механічного подрібнення стають хімічно активними в порівнянні зі своїми неподрібненими аналогами. Практичним результатом подрібнення є збільшення питомої - на одиницю поверхні - реакційної здатності подрібнених матеріалів. Доказом цьому можуть бути зменшуючі розміри частинок суміші - збільшується кривизна їх поверхні і вклад поверхневих шарів, механічно спотворюється або аморфізується кристалічна структура поверхневих шарів частинок. Одночасно в процесі подрібнення створеної суміші гранулята емалі і тонкомолотого кристалічного кварцу відбувається процес поверхневого руйнування частинок складової суміші і їх агрегація, як мимовільно так і зовнішніми зусиллями мелючих шарів, що знаходяться в млині. Поряд із диспергацією і агрегацією при подрібненні відбувається зміна структури і енергетичного стану поверхневих шарів зерен аморфного гранулята емалі і аморфізованих шарів подрібнених кристалів кварцу.

55 Ранніми дослідженнями [5] встановлена висока хімічна активність подрібненого кварцу, яка пояснюється утворенням на поверхні тонкого зруйнованого шару. Підтвердженням цьому стали досліді Демпстера і Річі [6], в яких показана аномальна хімічна активність тонкого подрібненого кварца, обумовленого аморфізацією поверхні. Товщина аморфізованого шару приблизно досягає 20А для грубої дисперсності і до декількох сотень ангстрем у випадку достатньо тривалого подрібнення.

На основі експериментальних даних розчинність подрібненого кварцу приблизно в 100 разів більше розчинності кристалічного кварца [7].

Отже, для підвищення хімічної активності і розчинності кристалічного кварца головною умовою є тривале його подрібнення.

Відомо, що вагомий вклад на здатність взаємодії емалевого розплаву з твердою фазою відіграє корозійна активність розплаву [2]. Від її взаємодії значною мірою залежить розчинність твердої фази в розплаві, і в кінцевому рахунку властивості емалевого покриття. Враховуючи, що створена шляхом подрібнення і перемішування гомогенізована суміш гранулята емалі і тонкомолотого кварцового піску мають активовані аморфізовані поверхні, їх високотемпературна взаємодія суттєво підсилить розчинність цих поверхонь. Отже з одного боку на інтенсивність процесу взаємодії впливатиме корозійна активність емалевого розплаву, підсилена пониженою в'язкістю при високій температурі процесу утворення розплаву суміші, а з іншого - високою хімічною активністю амортизованого поверхневого шару тонкомолотого кварцового піску, яка спонукає його контрольованій розчинності в розплаві, збагачення розплаву кремнеземом.

Але на розчинність аморфізованої поверхні подрібнених кристалів кварцу - складових суміші буде впливати адсорбція розплаву емалевого гранулята суміші до кристалів кварцу, що приводить до обмеження розчинності дрібних кристалів заповнювача і підвищення навколо них ступеня пересичення розплаву кремнеземом.

Про вплив адсорбції на розчинність твердих тіл, зменшенню розчинності дрібних кристалів і підвищенню ступеня пересичення розчинів свідчать зведені дані по цьому питанню в книзі Баклі [8].

Таким чином, варка гомогенізованої суміші створює гетерогенний емалевий розплав, до складу якого входять кристали кварцу, навколо яких виникли мікрообласті, збагачені кремнеземом, в результаті розчинності аморфізованого поверхневого шару кремнезему, що утворився при подрібненні кварцу. Оскільки кристали подрібненого кварцу розподілені в по об'єму емалевого розплаву, то в підсумку маємо структурну і хімічну неоднорідність мікрообластей, збагачених кремнеземом з присутніми в них кристалами кварцу і матричними емалевими мікрообластями, які відрізняються хімічною стійкістю.

Якщо в готовому емалевому розплаві суміші число і площа мікрообластей, збагачених кремнеземом більша матричних емалевих мікрообластей і в змозі їх блокувати, то створюються умови для загального підвищення хімічної стійкості емалевої фрити, що і спостерігаємо в запропонованому способі по результатах визначення хімічної стійкості ряду досліджених емалей.

Доцільно відмітити, що така гетерогенна структура розплаву з кристалами кварца по всьому об'єму в запропонованому способі отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю є передумовою для можливості регулювання кількісного складу кристалів, їх дисперсності і проектування склокристалічного покриття з підвищеними термомеханічними властивостями (термостійкість, міцність на удар).

Таким чином запропонований спосіб підвищення хімічної стійкості емалевої фрити є новим напрямком отримання хімічно стійких емалевих покриттів з перспективою створення їх з підвищеними термомеханічними характеристиками, що є важливим для використання при захисті такою емаллю хімічної апаратури, котра експлуатується в складних умовах технологічного процесу.

Отже, актуальність запропонованого способу отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю, отримані позитивні результати, розвиток способу як нового напрямку в створенні в перспективі хімічностійких склокристалічних покриттів з підвищеними термотехнічними характеристиками (термостійкістю, ударною міцністю) відповідає критерію "Промислова придатність".

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. А. Петцольд, Г. Пешманн. Эмаль и эмалирование. Справочник. М.: Металлургия, 1990, 573 с., С. 112, 113, 177.

2. Л.Л. Брагина, А.П. Зубехин и др. Технология эмали и защитных покрытий. Учебное пособие. Харьков НТУ "ХПИ", 2003, 484 с., С. 86-88.

3. С.К. Дуброво. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М.-Л.: Наука, 1965, 106 с., С. 29-40.

4. СТЕКЛО - И СТЕКЛОКРИСТАЛИЧЕСКИЕ ЭМАЛИ. ПОКРОВНЫЕ И ГРУНТОВЫЕ. ГРАНУЛЯТЫ. ОСТ 26-01-198-79. Технические условия. Полтава: НИИЭМАЛЬХИММАШ. 33 с.

5. I. Gencher. I. Amer. Chem. Soc. 43, 391 (1921).

6. P.B. Dempster, P.O. Ritchi. I. Appl. Chem. 3, 182 (1953).

7. Г.С. Ходаков. Физика измельчения. М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1972, 307 с., С. 182,184.

8. Г. Бакли. Рост кристаллов. М.: ИЛ., 1954, 283 с.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб отримання емалевої фрити з підвищеною хімічною стійкістю, що включає варіння емалі, її грануляцію, сушіння гранулята, який **відрізняється** тим, що до дозованої маси гранулята емалі додають дозовану масу заповнювача - тонкодисперсного молотого кварцового піску сухого помелу, і суміш вводять в сухий кульовий (шаровий) млин, старанно перемішують в сухому стані до утворення контрольованої гомогенізованої маси, перевантажують суміш в обертальну піч для варіння емалі; виконують процес варіння при встановленій температурі варіння емалі - складової суміші, витримують 30-40 хв. і по закінченні процесу здійснюють мокру грануляцію у воді або суху повітряну грануляцію.
2. Спосіб отримання емалевої фрити за п. 1, який **відрізняється** тим, що використовується для утворення суміші емалева фрита має температуру варіння до 1250-1300 °С і визначену концентрацію заповнювача.

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601