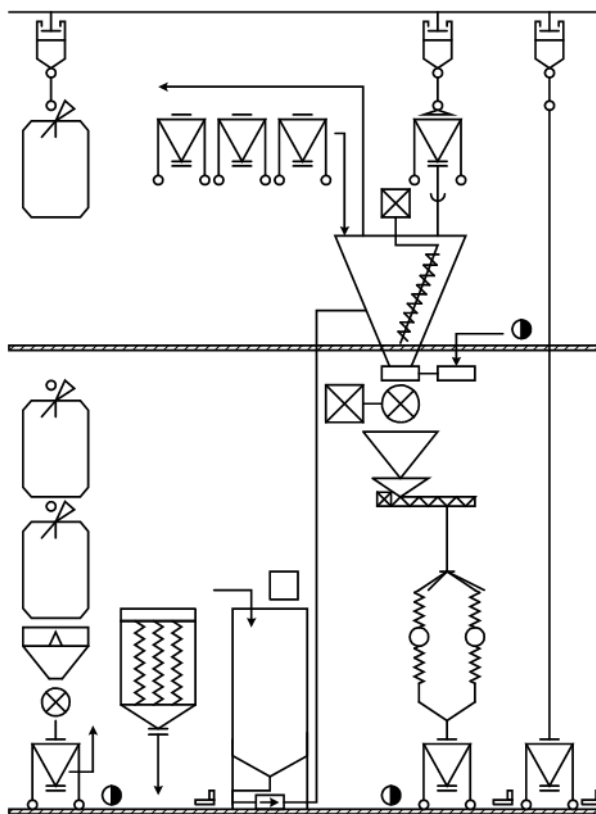


Господу Иисусу Христу посвящается!

Академик АРИТПБ, к.т.н. Кузьмина Вера Павловна

ЖАРОСТОЙКИЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ПИГМЕНТЫ



МОСКВА

**2016/17
(редакция 2020-2023 г.)**

Глава 1. МЕХАНОХИМИЯ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ И СТЕКЛЯННОЙ ПРОДУКЦИИ. ЖАРОСТОЙКИЕ ПИГМЕНТЫ

1.1. Постановка задачи и перспективы её решения.....	3-12
1.2. Экспертный анализ инновационных разработок в области окрашивания керамических и стекольных материалов.....	12-32

Глава 2. ПАТЕНТНАЯ ЗАЩИТА СПОСОБА ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ И СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ФРИТТЫ И ПИГМЕНТОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ.....

31

Глава 3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИННОВАЦИОННОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА.....

41

3.1. Керамических жаростойких механоактивированных пигментов.....	41
3.2. Алюмосиликатного соединения кальция (13 т/ч) в качестве компонента вещественного состава керамических жаростойких пигментов.....	42
3.3. Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания керамических изделий в соответствии с формулой изобретения.....	44
3.4. Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания стеклянных изделий в соответствии с формулой изобретения.....	52
3.5. ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ.....	52

Глава 4. РАЗРАБОТКА НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

4.1. ТР 2320-2.4-17934770-97 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ на производство пигментов неорганических жаростойких механоактивированных.....	58
4.2. ТУ 2320-2.4-17934770-97 ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ «Пигменты керамические высокотемпературные механоактивированные».....	70

Глава 5. РАСШИРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ДЕКОРАТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЁМ СОЗДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОМОЛЬНОГО МОДУЛЯ ДЛЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ ПИГМЕНТОВ В ВИБРОЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЕ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ ОДНА ТОННА В ЧАС

5.1. Помольный модуль.....	120
5.2. Акт производственных испытаний ВЦМ-30.....	130

РЕКОМЕНДАЦИИ.....	131
-------------------	-----

Глава 1. МЕХАНОХИМИЯ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ И СТЕКЛЯННОЙ ПРОДУКЦИИ. КЕРАМИЧЕСКИЕ ЖАРОСТОЙКИЕ ПИГМЕНТЫ

1.1. Постановка задачи и перспективы её решения

В настоящее время синтез керамических пигментов производится на основе кристаллических соединений, обладающих стойкостью к воздействию агрессивных сред и высоких температур, растворяющему действию глазурей и флюсов. Если в решётки минералов включены ионы переходных металлов, то кристаллы приобретают характерные окраски. Вхождение указанных ионов обеспечивается твердофазными реакциями, которые протекают при высоких температурах. Синтез керамических пигментов осуществляют при оптимальной температуре. Многие оксиды переходных металлов, применяемых в качестве хромофоров, становятся летучими по достижении предельной температуры плавления. Синтез пигментов происходит на основе твердофазных реакций при высокой температуре. Процессы, протекающие в твёрдых смесях при нагревании, весьма сложны.

Реакции включают следующие элементарные стадии: возникновение дефектов разрыхления кристаллических решёток, образование и расход твёрдых растворов, перестройку вследствие полиморфных превращений, диффузию (внешнюю, внутреннюю, поверхностную); спекание, рекристаллизацию, диссоциацию, собственно химическое взаимодействие исходных компонентов. Скорость протекания твердофазных реакций зависит от температуры, продолжительности выдержки при конечной температуре обжига, а также поверхности взаимодействия между реагентами. По мере протекания процесса зёрна одного из реагентов покрываются слоем продукта реакции, толщина которого с течением времени растёт. Механохимия – раздел физической химии, изучающий химические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам.

При механическом воздействии возникают неравновесные дефекты, увеличивается температура реакционной смеси веществ в реакторе, возникает несбалансированное напряжение, инициирующее различные реакции между компонентами механоактивируемых смесей (шихт).

Механическая активация – увеличение реакционной способности (изменение физико-химических свойств) обрабатываемых веществ в последующих процессах и реакциях.

Механохимическая реакция – это изменение структуры и состава рабочей смеси в процессе обработки. Во всех аппарате, для измельчения материалов, происходит активация в большей или меньшей степени (активаторе, мельнице и пр.) Механическая (механохимическая) модификация веществ и материалов - получение механической обработкой веществ и материалов с наперед заданными свойствами.

Механохимическая модификация полупродуктов и конечных продуктов реакции, т.е. жаростойких пигментов, является эффективным способом получения жаростойких продуктов широчайшей цветовой гаммы при снижении температуры и времени протекания реакций отверждения жаростойких покрытий, окрашенных механоактивированными жаростойкими пигментами.

Механохимия – раздел физической химии, изучающий химические превращения и физикохимические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам.

- 1). При механохимических превращениях может быть $\Delta G_{\text{реак.}} > 0$
- 2). В результате механической обработки увеличивается не только скорость растворения, но и растворимость твердых тел.
- 3). Скорость механохимической реакции может увеличиваться при понижении температуры.

При увеличении интенсивности механического воздействия скорость реакций может, или увеличиваться, или уменьшаться. При подводе одинаковой механической энергии в различных активаторах реакции могут протекать с разной скоростью.

Механохимическая реакция – изменение состава в процессе обработки (в аппарате, активаторе, мельнице и пр.)

Механическая активация – увеличение реакционной способности (изменение физико-химических свойств) обрабатываемых веществ в последующих процессах и реакциях.

Модификация веществ и материалов за счёт помола и механоактивации, получение веществ и материалов с наперед заданными свойствами.

Физические процессы, происходящие при механической обработке твердых тел, включают в себя:

- Локальное повышение температуры и давления. Разогревание твердых тел.
- Упругую и пластическую деформацию. (Изменение длин и углов связи, образование и аннигиляция дефектов)
- Разрушение (образование поверхности, оборванные связи)

- Массоперенос между твердыми телами, внедрение примесей, аморфизацию.
- Статическую электризацию, образование электростатических разрядов.
- Эмиссию электронов, фотонов компонентов решётки.

Производство пигментов синтетических керамических высокотемпературных насчитывает не одно столетие.

Промышленное производство жаростойких пигментов было освоено на Дулёвском красочном заводе, который до сих пор является основным производителем таких дорогостоящих пигментов.

Дулёвский красочный завод, на сегодняшний день является единственным в РОССИИ, и одним из самых крупных в Европе предприятий по производству красок и деколей для фарфора, фаянса, стекла и строительной керамики.

Завод располагает мощным производством, в составе которого три основных цеха. Нас интересует цех керамических красителей (мощность 1 200 т. в год)

Завод выпускает продукцию с качественными показателями, соответствующими нормам международных стандартов, в части, кислотостойкости, а также уменьшению содержания металлов, опасных для здоровья человека. Ведутся работы по созданию красок и флюсов с минимальным содержанием оксида свинца, бессвинцовых красок, селено-кадмиевых пигментов на цинковой основе с пониженным содержанием кадмия.

Ассортимент продукции, выпускаемой Дулёвским красочным заводом, включает в себя более ста наименований продуктов, для производства которых применяются свыше трёхсот видов сырьевых материалов.

Керамические жаростойкие пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетания, в виде твёрдых растворов или химических соединений.

Область применения жаростойких пигментов отражена в его номере, и обозначается второй цифрой:

1 - стекло: основа для стекольных красок, температура применения пигмента не более 700°C;

2 - майолика: основа для надглазурных красок, окрашивание глазурей и т.п., температура применения пигмента 700-1300°C;

3 - керамика: окрашивание глазурей, ангобов и т.п., температура применения пигмента более 1000°C;

4 – универсальный пигмент: подходит для всех вышеперечисленных видов работ и температур переработки 1300°C.

Выпускаемые пигменты имеют размер частиц менее 20 мкм.

Пигменты одной области применения допускается смешивать друг с другом. На практике, в производстве рекомендуется проводить обязательные предварительные испытания перед началом смешения пигментов на конкретном сырье.

Количество вводимого пигмента во флюсы, глазури, керамические массы и т.п. определяется потребителем.

Пигменты остаются стабильными до их максимальной температуры применения указанной в таблице 1.1.1.

Хранить пигмент необходимо в закрытой таре, в сухих проветриваемых помещениях, избегать попадания влаги и загрязнений в пигмент. Рекомендуемая влажность 0,5%. При повышении показателя влажности, пигмент следует просушить в электрической сушилке, при температуре 80-120 °С.

Приведенная в настоящей публикации информация основывается на производственном опыте и имеющихся в настоящее время знаниях. В связи с тем, что множество факторов может оказать влияние на процессы обработки и применения керамических жаростойких пигментов, приведенные данные не освобождают потребителя инновационной продукции от необходимости проведения собственных проверок и испытаний. Эти данные не являются юридически обязывающей гарантией определенных свойств нового продукта, а также гарантией его пригодности для конкретной цели. Получатель жаростойких пигментов обязан под собственную ответственность соблюдать права собственности, а также действующие законы и Постановления.

Ассортимент продукции завода чрезвычайно разнообразен и приведён в каталоге: info@dkz.ru

Фритты керамические в зависимости от химического состава делятся на две группы:

свинцовые борнощелочные силикаты - №№ 1, 6, 3090;

бессвинцовые борнощелочные силикаты - №№ 44, 100, 500, 501, 503.

Фритты № 1, 6, 3090 предназначены для покрытия наружной поверхности керамических изделий.

Фритты керамические должны быть хорошо проплавлены без включений кварцевых зёрен, металлического свинца и других загрязнений.

Фритта № 44 должна быть бесцветной или светло-голубой.

Фритта № 503 имеет заглушенную белую окраску.

Фритты поставляются заказчику в гранулированном виде, размер гранул до пяти миллиметров или тонкомолотые порошкообразные.

Фритты выпускаются только одного сорта.

Фритты керамические представляют собой свинцовые и безсвинцовые борнощелочные стёкла.

Фритты применяются для изготовления майоликовых глазурей по фаянсу, майолике и для специальных целей.

Таблица 1.1.1. Температуры плавления фритт керамических

Номер фритты	Температура плавления начальная	Температура плавления конечная
6	540	815
44	640	Выше 1000
100	650	Выше 1000
500	670	Выше 1000
501	670	Выше 1000
503	670	Выше 1000
3090	575	910
1	590	930

В предлагаемой к рассмотрению инновационной работе по получению механоактивированных керамических жаростойких пигментов и их применению для получения декоративных механоактивированных продуктов различного назначения автором были отобраны серийные промышленные жаростойкие пигменты ДУЛЁВСКОГО КРАСОЧНОГО ЗАВОДА:

1. Жёлтый № 159. 2. Жёлтый № 170. 3. Голубой № 255. 4. Зелёный (оксид хрома) 160. 8. Чёрный № 1063. 9. Красный № 1023. 10. Красный № 1024. 11. Коричневый № 180. Цифрами обозначены номера проб пигментов дулёвских жаростойких, отобранных от промышленных партий.

Керамическими жаростойкими пигментами называют алюминаты и силикаты типа шпинелей, муллитоподобной структуры, виллемиты, гранаты, корунды, силлиманиты, в ряде случаев прочно окрашенные фосфаты, молибдаты, вольфраматы и ванадаты.

Керамические пигменты принадлежат к группе синтетических цветных неорганических красок, получаемых прокаливанием солей, оксидов или гидроксидов соответствующих металлов, или совместным осаждением гидроксидов углекислых солей с последующим прокаливанием смеси.

Основное требование, которое предъявляется к пигментам, предназначенным для использования в производстве санитарных керамических изделий, является устойчивость к воздействию высоких температур 850°-1350°С.

Физико-химические характеристики жаростойких пигментов, отобранных для проведения исследовательской работы

Таблица 1.1.2.

Номер Пигмента	Цвет	Образец	Состав	T°С	Стекло	Надгла- зурные // керам. плитка
1.4.3.159	жёлтый		Pb-Sb	880°С	+	+
1.4.3.170	жёлтый		Pb-Sb	1000°С	+	+
1.4.5.255	голубой		Co-Al	1350°С	+	+
1.4.4.160	зелёный		Co-Cr-Zn	1350°С	+	+
1.4.2.1063	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°С	+	+
1.4.7.1023	красный		Cd-S-Se-Al	850°С	+	+
1.4.7.1024/1 т.р.- кг	красный		Cd-S-Se	850°С	+	+
1.4.2.180	красно- коричневый		Zn-Fe-Cr	1365°С	+	+

Физические процессы, происходящие в реакционной смеси при получении пигментов жаростойких высокотемпературных механоактивированных: локальное повышение температуры и давления. Разогревание твердых тел. Упругая и пластическая деформация всех компонентов вещественного состава рабочих смесей. (Изменение длин и углов связи, образование и аннигиляция дефектов).

Химический состав жаростойких пигментов, определённый методом рентгеновской флюоресценции

Таблица 1.1.3.

Номер Пигмента	Цвет	Образец	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ni	Zn	Bi	Cr
1.4.3.159 // 1	жёлтый		д(1-2)	ц3	<0.01	>0.01	0.01	<0.1	н	0.01	ц(3)	с(5)	-
1.4.5.255 // 2	голубой		д(1-2)	>10	<0.01	0.1	0.01	0.1	>1	0.001	д(3)	-	-
1.4.4.160 //3	зелёный		0.1	д(2)	0.01	0.01	ц(2)	нет	н	н	н	-	мн
1.4.3.170 // 4	жёлтый		д(5)	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.1	≤1	н	н	-	-
1.4.2.1063 // 8	чёрный		ц(5)	ц(5)	ц(10)	с(1)	0.1	н	<	с(3)	0.1	-	-
1.4.7.1023	красный		ц(≥10)	1	д(3)	д(2)	д(5)	ц>>1	<	с(3)	0.1	-	цел
1.4.7.1024/9 т.р.-кг	красный		ц(>10)	1	д(5)	д(2)	д(5)	ц>1	<	0.001	1	-	-
1.4.2.180 // 10	красно- коричневый		1	д(5)	ц(5)	0.1	0.1	Дес.	<	Тыс.	ц(>10)	-	цел

Значения: д-десятые доли процента; ц-целые %; с-сотые доли %.

Разрушение (образование ювенильных поверхностей и оборванных связей). Массоперенос между твердыми телами, внедрение примесей, аморфизация. Статическая электризация. Образование электростатических разрядов. Эмиссия электронов, фотонов, компонентов решетки.

При механохимических превращениях компонентов вещественного состава сырьевой смеси для получения пигмента жаростойкого механоактивированного ΔG реакции может быть > 0 . В результате механической обработки увеличивается не только скорость растворения, но и растворимость твердых тел. Скорость механохимической реакции может увеличиваться при понижении температуры. При увеличении интенсивности механического воздействия скорость реакций может или увеличиваться, или уменьшаться. 5) При подводе одинаковой механической энергии в различных активаторах реакции могут протекать с разной скоростью.

Технология получения *жёлтых жаростойких красок* относится к области технологии силикатов, а именно к составам надглазурных керамических красок, используемых для декорирования изделий из фарфора, фаянса и другой керамики.

Известен **желтый** керамический пигмент следующего состава, мас. %: Pb_3O_4 52,0-54,0; Sb_2O_3 21,0-23,0; ZnO 9,4-10,0; SnO_2 9,5-11,0; Fe_2O_3 4,1-6,0 /1/. Отдача свинца таким пигментом превышает предельную концентрацию свинца по ГОСТ 25185-87 "Посуда фарфоровая и фаянсовая. Методы определения выделения свинца и кадмия".

Таблица 1.1.4. Физико-химические характеристики керамических жаростойких пигментов производства Дулёвского красочного завода

Номер пигмента	Цвет*)	Образец	Состав	Максимальная T_{0C} применения	Стекло	Майолика, Надглазурные // керам. плитка краски
1.1.2.002	черный		Cu-Cr	700°C	+	
1.2.2.1031	чёрный		Cr-Fe-Mn-Ni	1250°C	+	
1.4.2.1063	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°C	+	+
1.4.2.1064	чёрный		Co-Cr-Fe	1360°C	+	+
1.1.2.61	серый		Co -Fe -Mn -Si	1300°C	+	
1.4.2.03	коричневый		Fe-Cr-Zn-Al	1250°C	+	+
1.4.2.04	светло-коричневый		Fe-Cr-Zn-Al	1250°C	+	+
1.4.2.180	красно-коричневый		Zn-Fe-Cr	1365°C	+	+

1.4.2.192	коричневый		Zn-Fe	1000°C	+	+
1.4.2.265	красно-коричневый		Zr-Si-Fe	1250°C	+	+
1.4.2.331	тёмно-коричневый		Ni-Fe	900°C	+	+
1.4.2.1010	красно-коричневый		Fe	1000°C	+	+
1.1.3.02	желтый		Cd-S-Zn	850°C	+	
1.2.3.138	жёлтый		Zr-V-Ti-Al	1320°C		+
1.4.3.159	жёлтый		Pb-Sb	880°C	+	+
1.4.3.170	жёлтый		Pb-Sb	1000°C	+	+
1.2.3.222	жёлтый		Zr-Si-Pr	1300°C		+
1.1.3.232	лимонно-жёлтый		Ni-Sb-Ti	1160°C	+	
1.1.4.01	зеленый		Co-Ni-Ti-Zn	1150°C	+	
1.4.4.06	бирюзовый		Co-Cr-Al-Zn	1300°C	+	+
1.4.4.38	бирюзовый		Zr-Si-V	1160°C	+	+
1.4.4.105	голубовато-зелёный		Co-Cr-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.107	голубовато-зелёный		Co-Cr	1350°C	+	+
1.2.4.115	зелёный		Co-Cr-Al	1300°C		+
1.4.4.160	зелёный		Co-Cr-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.594	бирюзовый		Co-Cr-Al	1350°C	+	+
1.4.4.609	бирюзово-хромовый		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.904	зелёно-голубой		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.906	зелёно-голубой		Co-Cr-Al-Zn	1350°C	+	+
1.4.4.206	оливковый		Cr-Mn	1450°C	+	+
1.2.5.31	голубой		Zn-Co-Al	1360°C		+
1.4.5.255	голубой		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.256	голубой		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.685	синий		Co-Zn-Si	1300°C	+	+
2220	синий		Co-Zn-Si	1280°C		+
1.4.5.902	синий		Co-Al	1350°C	+	+
1.4.5.03	синий		Co-Zn-Si	1350°C		+
1.3.5.05	темно-синий		Co-Si-Mn	1200°C		+
1.3.5.06	темно-синий		Co- Si-Sn-Mg	1200°C		+
1.3.6.01	фиолетовый		Sn-Cr	1360°C		
1.4.6.4	розовый		Sn-Ca-Si-Cr	1300°C	+	+
1.4.6.5	розовый		Sn-Ca-Si-Cr-Ba	1350°C		
1.2.6.28	розовый		Zn-Al-Cr	1300°C		+
1.3.6.29	розовый		Mn-Al-P	1250°C		
1.1.7.1014	оранжевый		Cd-S-Se-Zr	850°C	+	
1.4.7.1015	оранжевый		Cd-S-Se-Zn	850°C	+	+
1.4.7.1020	красный		Cd-S-Se	850°C	+	+
1.4.7.1023	красный		Cd-S-Se-Al	850°C	+	+
1.4.7.1024/1 т.р.-кг	красный		Cd-S-Se	850°C	+	+
1.4.7.1050	красный		Cd-S-Se-Zr-Si	1000°C	+	+

*) Носителями цвета в пигментах чаще всего являются оксиды железа, кобальта, кадмия, марганца, меди, никеля, хрома, свинца и др.

Задачей исследования является уменьшение отдачи свинца пигментом. Цель достигается тем, что в состав пигмента дополнительно вводят B_2O_3 и SiO_2 , при следующем соотношении компонентов, мас. %: Pb_3O_4 38,0-42,0; Sb_2O_3 20,0-23,0; ZnO 10,0-14,0; B_2O_3 8,0-12,0; SiO_2 16,0-17,0.

В таблице 1.1.5. приведены составы пигмента.

Таблица 1.1.5.

Химический состав жёлтых жаростойких пигментов						
Состав	Компоненты, мас. %:					Отдача свинца, мг/дм ²
	Pb_3O_4	Sb_2O_3	ZnO	B_2O_3	SiO_2	
1	38,0	23,0	10,0	12,0	17,0	~0,1
2	40,0	21,5	12,0	10,0	16,5	~0,1
3	42,0	20,0	14,0	8,0	16,0	~0,1

Компоненты пигмента оплавливали при 1000°C, размалывали, смешивая с флюсом. Полученную массу наносили различными способами, такими как: пульверизация, прямая печать и деколь на поверхность глазурованных изделий и закрепляли обжигом при 900°C в окислительной среде.

Отдача свинца пигментом не превысила предельную концентрацию свинца согласно требованиям ГОСТ 25185-87 "Посуда фарфоровая и фаянсовая. Методы определения выделения свинца и кадмия".

Источник информации: 1. Авторское свидетельство СССР №1263660, C03C 1/04, 15.10.1986.

1.2. Экспертный анализ инновационных разработок в области окрашивания керамических, металлических и чугунных материалов

По данным экспертов ожидаемый диапазон доступных цветов декоративных материалов сохранится на ближайшее время без изменений.

Цветовой ассортимент складывается следующим образом: бежевый - 20%, пастельный розовый + светло-бежевый + желтый – 25%, пастельно-зеленый - 10%, небесно-голубой - 10%, темно-коричневый - 10%, синий - 15%, темно-красный - 5%, темно-зеленый - 5%.

Большой интерес и широкое признание получили сравнительно недавно появившиеся в США, Англии, ФРГ и РФ исключительно стойкие к действию высоких температур и расплавов глазурей пигменты на основе силиката

циркония. Пигменты цирконового ряда дают большое число оттенков: коричневых, бирюзовых, зеленоватых, желтых и др..

<http://www.dissercat.com/content/pigmenty-sistemy-zro2-sio2-fe2o3-dlya-glazurei-obzhigaemykh-pri-vysokikh-temperaturakh#ixzz4o8ntPWb4>

Циркон хорошо известен, как глушитель глазурей и одним из основных его преимуществ является то, что он обладает исключительной стойкостью, как к воздействию высокой температуры, так и к растворяющему действию глазурей различного состава.

Окрашивание глазурей получается за счет введения красителей, растворяющихся в покрытии с образованием однородного окрашенного стекла, или же таких пигментов, которые не растворяются и остаются в глазурном покрытии в виде второй фазы.

В 1948 году было сделано открытие, свидетельствующее о том, что окрашивающие ионы можно "запереть" в решетке циркона. Это стимулировало разработку жаростойких пигментов такого типа. Палитра их, включает в себя голубые, зеленые, желтые и другие цвета. Они обладают особо приятными чистыми пастельными тонами и являются исключительно ценными для декорирования керамики. Устойчивость окраски при высоких температурах и сравнительно невысокая стоимость - вот те основные преимущества, по которым они получают все более широкое распространение в промышленности.

Пигменты на основе диоксида циркония по своему строению можно разделить на две группы. К *первой* относятся те, в составе которых находится *кремнезем*. В процессе обжига в них образуется циркон, а цветообразующий ион входит в его решетку. К этой группе относятся циркониево-ванадиевые голубые и циркониево-празеодимовые желтые пигменты.

Ко *второй группе* относятся пигменты, в составе которых отсутствует SiO_2 .

Отмечается большая устойчивость пигментов типа голубого ванадиевого по сравнению с пигментами типа желтого ванадиевого, что подтверждает их различное строение.

В первом патенте на способ получения циркониево-ванадиевых пигментов описывался ряд составов. Интересен тот факт, что при сокращении количества диоксида кремния цвет пигмента сдвигается от голубого к зеленому. А система свободная от SiO_2 , дает желтые цвета.

С этого времени голубой циркониево-ванадиевый пигмент становится известным в керамической промышленности. Кроме того, появился интерес к возможности создания и других пигментов со структурой силиката циркония. Исследованиями в области синтеза и изучения особенностей циркониевых пигментов занимался ряд зарубежных и советских исследователей. В

основном, в этом направлении работали Витохина, Черепанов и Быстриков, Ермолаева, Гальперина и другие учёные.

В литературе имеют место различные точки зрения по вопросу происхождения окрасок циркониевых пигментов. Есть сведения, что циркониево-ванадиевый голубой образуется при реакции диоксидов циркония и кремния с образованием циркона, а ванадий закрепляется в решетке циркона во время их соединения. Поскольку синтез пигмента идет в процессе образования циркона, использовать в качестве исходного материала циркон, вместо указанных отдельных компонентов, не представляется возможным.

Японский исследователь Rabo, изучавший голубой ванадиево-циркониевый пигмент, нашел, что он состоит из кристаллов циркона размером до нескольких микрон, окрашенных в голубой цвет, который создается ванадием, растворенным в кристалле циркона.

Носова обнаружила, что в голубом пигменте, получаемом из шихты, содержащей кварц, уже при 800°C синтезируется циркон. При рассмотрении измельченного пигмента под микроскопом были видны новообразованные кристаллы циркона, окрашенные в голубой цвет.

Быстриков и Черепанов, изучив особенности синтеза циркониево-ванадиевых пигментов, поддерживают существующее мнение, что голубой цвет вызван ионом четырехвалентного ванадия (или V_2O_2), который при восстановлении входит во время синтеза в структуру циркона. Известна зависимость степени окраски пигмента от количества V_2O_2 и количества образовавшегося циркона, от температуры синтеза от воздействия функциональных добавок.

Хотя окраска пигмента целиком зависит от количества образовавшегося циркона, эта зависимость имеет сложный характер: вначале, при увеличении содержания циркона, интенсивность окраски быстро возрастает, а в дальнейшем изменяется незначительно.

Традиционно рекомендуется уплотнять (утрамбовывать) обжигаемую смесь, так как при этом значительно ускоряется реакция образования циркона.

О происхождении зеленого цвета циркониевых пигментов существуют противоречивые суждения.

Известно, что в зеленом пигменте находится смесь циркона и моноклинного диоксида циркония, из чего следует, что он является смесью голубого и желтого пигментов. Автор считает, что зеленый ванадиевый пигмент получается в результате частичного восстановления ванадия из пяти- в четырехвалентное состояние.

Черепанов, изучая особенности образования цирконий-ванадиевых желтых пигментов показал, что основную роль в их образовании играет переход диоксида циркония из моноклинной модификации в тетрагональную и обратно. Этот переход сопровождается ростом кристаллов диоксида циркония, что и является причиной образования устойчивого пигмента. Пятиокись ванадия, находящаяся в расплавленном состоянии, вовлекается внутрь вновь образовавшихся агрегатов кристаллов, которые как бы защищают её от воздействия различных агрессивных сред (кислот, расплавленных компонентов глазури, дымовых газов).

Новыми видами из группы пигментов на основе силиката циркония являются розовые железо-циркониевые пигменты. Пигментный порошок сам не обязательно должен иметь розовый цвет. Важным критерием является получаемый на его основе цвет глазури. Название "розовый" пигмент следует понимать в таком смысле, что он может придавать глазурям розовый, кораллово-розовый, сиреневато-розовый и прочие оттенки цвета.

В 1961 году был зарегистрирован первый патент на новый высокотемпературный пигмент кораллового цвета.

До появления его розовые глазури получали при использовании высокотемпературных хромо-оловянных, хромо-глинозёмистых и марганцево-глинозёмистых пигментов.

По сравнению с железо-циркониевым пигментом, они имеют ряд недостатков. Так, хромо-оловянные пигменты не устойчивы при обжиге. А именно: даже небольшое отклонение от заданной температуры вызывает изменение окраски. При этом требуется строго окислительная среда обжига. Используемые глазури должны быть непременно глухими и желательно, чтобы в качестве глушителя использовался оксид олова. Добавление его повышает устойчивость окраски, однако увеличивает стоимость и без того дорогого продукта.

Хромо-глинозёмистые пигменты более устойчивы, чем хромо-оловянные, но требуют высокого содержания цинка и глинозема в глазури, свободной от оксида кальция. Кроме того, глазурь должна обязательно содержать незначительное количество оксидов свинца и бора.

Известны и марганцево-глинозёмистые пигменты, которые способны давать яркие чистые розовые цвета в достаточно широком температурном интервале. Однако, в производстве санитарных изделий они не используются, так как этими пигментами окрашиваются только глазури, содержащие избыток глинозема.

Из рассмотренных материалов, очевидно, что применение указанных пигментов носит ограниченный характер. Использовать их для изготовления цветных санитарных изделий не представляется возможным по ряду причин. Одной из главных причин является отсутствие в глазурах для санитарных изделий оксидов олова, свинца и бора, наличие которых является непременным условием получения розовой окраски. Кроме того, производство этих пигментов чрезвычайно дорого стоит.

Известно о составах жаростойких пигментов.

Они содержат: от 50 до 75 % диоксида циркония, от 13 до 40 % диоксида кремния, от 2,5 до 25 % оксида железа и от I до 15% минерализаторов. В основном, известные из литературы рецепты жаростойких пигментов отличаются типом минерализаторов или же их комбинаций; и сырьевыми материалами, через посредство которых поставляются те или иные оксиды в рабочую шихту получаемого пигмента.

Веществами, обеспечивающими формирование окраски пигментов, являются: оксиды или сульфаты, или хлориды поливалентных металлов, или аммониевые сульфаты железа. В качестве *минерализаторов* применяются *фториды, хлориды, бромиды щелочных металлов - натрия или калия, кремнефторид натрия, криолит, нитраты щелочных металлов или аммония*, которые играют важную роль для ускорения технологических процессов, что является одним из существенных факторов производства.

При образовании циркониевых пигментов минерализаторы участвуют в синтезе и несут несколько функций. Известно, что циркон является *единственным соединением в системе $ZrO_2 \sim SiO_2$* , и что реакция протекает *при температуре 1400 °С и выше*. Однако, если смесь обжигается вместе с минерализаторами, синтез циркона протекает при более низких температурах.

Основными отечественными минерализаторами при изготовлении керамических пигментов в течение ряда лет служат фториды различных металлов и, в частности, фторид натрия. В дальнейшем, при совершенствовании технологии, он был дополнен или заменён многокомпонентными системами минерализаторов (щелочами, галидами). Однако, во всех случаях одним из используемых минерализаторов являлся фторид металла.

Теперь известно, что **минерализаторы** играют более сложную роль в производстве керамических пигментов, чем простое улучшение теплопроводности обжигаемой смеси. Частичное объяснение по этому

вопросу найдено в работах, в которых говорится, что во всех циркониевых пигментах кремний движется к диоксиду циркония, а не наоборот.

Основная роль фторидов, как перемещающего агента, состоит в образовании циркона.

В литературе имеются ссылки и на применение сырьевых материалов специальной чистоты. Авторы считают, что примеси в них ведут к уменьшению прочности цвета пигмента, в связи с чем, и рекомендуют использовать чистые или химически чистые сырьевые материалы. Результаты экспериментальных работ или какие-либо сравнительные данные, показывающие преимущества использования в производстве жаростойких пигментов сырьевых материалов специальной чистоты, в литературе не приводятся. Поэтому не представляется возможным сделать однозначное заключение по этому вопросу. Очевидно, целесообразна постановка исследования действительной необходимости применения лишь чистого или химически чистого сырья, поскольку использование его экономически может быть оправдано только в том случае, если это требуется технологией. Иначе затраты на сырье будут настолько велики, что это предопределит высокую стоимость пигмента, а значит и ограничит его применение.

В работах имеются сведения о применении мокрого способа подготовки шихты пигмента. Подчеркиваются сложности его осуществления, связанные с необходимостью удаления большого количества воды. Упоминается и сухой способ подготовки шихты. Однако, ни в одной работе не показаны технологические преимущества одного способа перед другим. Оба они рассматриваются лишь с точки зрения экономической приемлемости. Предлагаемый мокрый способ приготовления пигментов включает диспергирование оксида железа в воде, смешивание его с остальными компонентами до образования влажной массы (пасты), которая затем подвергается сушке и обжигу. Во французском патенте отмечено, что мокрый способ приготовления шихты обладает рядом недостатков. К ним относится частичное растворение в воде некоторого, а иногда значительного, количества соединений железа. Кроме того, влажная паста не может быть обожжена немедленно. Она должна быть предварительно высушена. При этом часто образуется очень твердая масса, которая перед обжигом вновь требует помола. Окраска продукта, получаемого по этому способу, не стабильной и изменяется от одной партии к другой.

Известно также, приготовление пигментов и сухим способом, когда все компоненты шихты смешиваются и, затем, обжигаются.

В цитируемых работах отсутствует объяснение взаимосвязи механизма образования жаростойкого пигмента со способом приготовления шихты. Между тем указывается, что для получения жаростойкого пигмента эта операция является одной из решающих.

Известен ряд работ, в которых затрагиваются вопросы природы окраски и механизма образования пигментов. Некоторые авторы считают, что механизм образования их аналогичен циркониево-ванадиевым и циркониево-празеодимовым, а именно, ионы железа входят в кристаллическую решетку циркона, который образуется во время синтеза. Действительно, для указанных случаев эта теория справедлива, поскольку и ванадий и празеодим обладают по отношению к цирконию необходимым фактором "сродства", т.е. являются его *кристаллохимическими "родственниками"*. Железо же к таковым не относится и нахождение его в решётке силиката циркония на основании изоморфного замещения циркония, по крайней мере, в таких количествах, которые могли бы обусловить окраску минерала, теоретически невозможно.

Отсутствует основание полагать, что железо замещает кремний в тетраэдрах силиката циркония из-за разницы в размерах ионов циркония и трёхвалентного железа, которая при замене катионов привела бы к дестабилизации решётки.

Видимо, основываясь на этом обстоятельстве, авторы работы подвергли критике гипотезу "внедрения" железа в решетку циркона и предположили, что гематит, а не ион Fe^{3+} обуславливает окраску пигмента.

Обращает на себя внимание тот факт, что, ни сторонники изоморфизма железа в цирконе, ни авторы противоположной точки зрения, не привели никаких данных в подтверждение своей позиции. Лишь в работе на основании микроскопического изучения жаростойкого пигмента, выполненной Грум-Гржимайло О.С., установлено наличие гематита в кристаллах циркона. Однако, далее сообщается о вовлечении железа в структуру циркона.

По вопросу необходимого количества железа в литературе имеются разноречивые мнения. Так, в английском патенте говорится, что для получения интенсивных розовых пигментов в решетку циркона должно войти, по крайней мере, 1% железа по весу (после обжига и последующей отмывки соляной кислотой).

В патенте США сообщается, что достаточным для приготовления пигментов с хорошими окрашивающими свойствами является присутствие в решётке циркона всего 0,5 % железа. Здесь же одновременно указывается, что

обеспечить более чем 6% внедрение его в кристаллическую решетку циркона, вообще не представляется возможным. Более того, чрезвычайно трудно получить пигменты даже с 3% железа в решетке.

В патенте ФРГ также сообщается, что цвет готового жаростойкого пигмента тем интенсивнее, чем больше включено железа в кристаллическую решетку циркона. Однако, это усиленное внедрение имеет предел. Как только он достигается, процесс включения железа прекращается. Большее или меньшее количество железа, внедряемого в решетку циркона, определяется технологическими условиями изготовления пигмента.

В ряде других работ утверждается, что чем больше железа в решётке циркона, тем интенсивнее цвет образованного пигмента.

Железо недостаточно мобильно в сравнении с ванадием и празеодимом. Из-за отсутствия способности к миграции оно не переносится, в связи с чем, железосодержащие компоненты шихты должны быть смешаны до гомогенного состояния, если нужно обеспечить внедрение железа в решетку циркона.

В Советском Союзе проводились исследования по разработке составов и технологии получения жаростойких пигментов на основе силиката циркония, сообщающих глазурям розовый цвет. Однако, практического выхода эти работы не получили. На базе этих исследований была разработана технология с довольно сложной подготовкой основных компонентов и трудоемкими пылящими операциями, рассчитанная только на применение чистого или же химически чистого сырья, что, в целом, очень затруднило промышленное освоение разработанной технологии, которое так и не было осуществлено.

Анализ литературных данных и результатов исследовательских работ, выполненных в СССР, показал, что без знаний особенностей синтеза пигментов, основанных на изучении механизма образования и природы окраски, не представляется возможным создать экономичную и рациональную технологию с использованием оптимальных решений. Необходимы знания критериев выбора исходных сырьевых материалов и подготовки шихты, являющейся одной из ответственных операций.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наименее изученным и одновременно спорным в проблеме получения розовых пигментов на основе силиката циркония является механизм их образования и природы окраски.

Вызывает сомнение рекомендация о необходимости применения сырьевых материалов высокой степени чистоты, что также является удорожающим

фактором, а, кроме того, создает определенный дефицит при выборе требуемого сырья.

Доказано, что розовый с оттенками цвет жаростойких пигментов вызывается, в основном, гематитом, находящимся в виде включений в кристаллах циркона, либо в сростках таких кристаллов. Кроме того, на формирование цвета оказывают некоторое влияние ассоциаты ионов трехвалентного железа (кластеры), располагающиеся предположительно в дислокациях кристаллической решетки циркона.

Был разработан эффективный способ подготовки шихты, обеспечивающий вхождение её главных компонентов в тесный контакт, необходимый для успешного течения процесса образования пигмента. Способ предполагает сухую обработку шихты в шаровой мельнице с использованием в качестве мелющих тел металлических роликов из стали ШХ-15 и замедленное вращение барабана мельницы (<36 об./мин.).

Разработан критерий оценки степени готовности шихты. Установлено, что процесс обработки является законченным, и шихту можно считать готовой к дальнейшей переработке, если её средний коэффициент диффузного отражения в интервале длин волн 400-520 нм равен 8-12 %.

Выявлена не только возможность, но и целесообразность использования сырьевых материалов для приготовления жаростойких пигментов без предварительного помола, удорожающего и усложняющего технологический процесс. Определено, что при использовании шихты грубого зернового состава синтезируются сравнительно крупные (до 12мкм) кристаллы циркона и еще более крупные (до 20мкм) сростки этих же кристаллов. В обоих случаях реализуется возможность "захвата" кристаллами, а также сростками кристаллов, относительно больших зерен гематита, от количества которого зависит насыщенность цветового тона пигмента.

Проверена возможность использования для получения жаростойких пигментов всех сырьевых материалов технической чистоты. Формирующийся на их основе продукт после обжига отвечает требованиям, предъявляемым к пигментам для глазурей, обжигаемых при высоких температурах, и обеспечивает получение на санитарных и других керамических изделиях глазурного покрытия розовых (с оттенками) цветов, интенсивность которых зависит от количества введенного пигмента.

Найдено оптимальное содержание (гематита), которое следует вводить в шихту пигмента, оно составляет 6-8,5%.

Из этого количества 1-2 % захватывается кристаллами циркона в период их роста, 2-3 % аккумулируется в пределах сростков того же минерала, а

остальное находится в "несвязанном" состоянии (в виде зёрен), и растворяется в глазурном стекле во время обжига.

Установлено, что процесс изготовления жаростойкого пигмента активно протекает не только при эквимолекулярном соотношении равном 2,05, но и в интервале соотношений от 1 до 2,05. Варьирование соотношений активных веществ в пигменте позволяет изменять его цветовой тон и, соответственно, цветовой тон глазурного покрытия, что создаёт возможности направленного регулирования оттенков цвета. Использование шихтовых композиций с соотношением менее 2,05 имеет и экономические преимущества, т.к. позволяет уменьшить расход диоксида циркония, являющегося наиболее дорогостоящим и дефицитным компонентом шихты.

Уточнено, что оптимальными *минерализаторами* при изготовлении жаростойких пигментов являются кремнефтористый натрий и криолит.

Введение их в количестве 10-16 % обеспечивает синтез силиката циркония при температуре 900°-950°С.

Рекомендована оптимальная температура обжига жаростойких пигментов, которая лежит в интервале температур 900°-950°С. Выдержка при этой температуре равна четырём часам.

Освоение производства санитарных керамических изделий розового цвета с этим пигментом осуществлено на Кировском и Лобненском заводах "Стройфарфор", что позволило расширить цветовую палитру выпускаемой продукции, и способствовало решению важнейшей народнохозяйственной задачи по улучшению и расширению ассортимента изделий, предназначенных для использования в строительстве. Экономический эффект от внедрения технологии составил 54,3 тыс.руб. при выпуске 10 тонн пигмента.

<http://www.dissercat.com/content/pigmenty-sistemy-zro2-sio2-fe2o3-dlya-glazurei-obzhigaemykh-pri-vysokikh-temperaturakh#ixzz4Csluk42R>

Рассмотрим керамические жаростойкие пигменты шпинельного типа.

В химической технологии шпинелевых пигментов в настоящее время используются различные способы получения конечного продукта. Основными из них являются керамический или печной и золь-гель методы. Все эти методы связаны со значительными затратами энергии, продолжительным временем синтеза, наличием стадии совместного соосаждения двух- и трехвалентных ионов металлов с образованием малорастворимых осадков (золь-гель метод), необходимостью измельчения спёков до мелкодисперсного состояния. Наряду с перечисленными методами, все больший интерес исследователей вызывает метод ***самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*** (СВС). Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными способами и позволяет радикально удешевить получение тугоплавких материалов. Такой процесс, основанный на использовании внутренней химической энергии системы, позволяет проводить синтез при высоких температурах, сокращённой продолжительностью времени синтеза, незначительных энергетических затратах. Простота оборудования, возможность синтеза больших количеств продукта необходимого гранулометрического состава и экологическая чистота процесса также указывают на целесообразность использования этого метода.

В последнее время предпринимались попытки получения шпинель содержащих пигментов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, однако систематических исследований в этом направлении не проводилось. Получаемые продукты в большинстве случаев формировались в виде плотных спёков.

В задачи исследования вошёл синтез мелкодисперсных жаростойких пигментов с хорошими цветовыми характеристиками, без дополнительного измельчения. Работа была включена в план НИР Томского политехнического университета и Отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН в рамках государственных научных программ: 2005-2007 гг. Изучение физико-химических закономерностей процессов переработки органического и минералогического сырья и продуктов на их основе;

Была решена задача разработать составы и технологии получения порошкообразных пигментов шпинельного типа с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также изучить влияние различных добавок на фазовый состав, структуру и цветность пигментов.

Второй этап работы был посвящён разработке составов композиций с использованием новых пигментов для получения цветных красок, эмалей для керамического производства.

Результаты практических исследований показали, что в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза шпинелей при послойном горении в воздухе окисление алюминия протекает через стадии: алюмотермическую реакцию с оксидами металлов и простое окисление алюминия. Продукты сгорания содержат оксиды металлов переменной валентности в виде шпинели, устойчивые до температуры обжига 1500°C, и порошок алюминия.

Фазовый состав продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в железо-, кобальт-, никельсодержащих

жаростойких пигментах представлен твердыми растворами шпинелей. Металл, образующийся в результате алюмотермической реакции, покрыт оксидной оболочкой и не ухудшает качество цвета пигментов.

Было установлено, что если в исходной смеси при постоянном содержании других компонентов соотношение $Al_2O_3:Al > 7$, то реакция самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) не инициируется, при отношении $Al_2O_3:Al < 5$ происходит оплавление смеси за счет увеличения температуры синтеза до $2000^{\circ}C$ и выше.

Для проведения реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза необходимо соблюдать соотношение $Al_2O_3:Al \sim 6-7$, при котором образуются мелкодисперсные порошкообразные жаростойкие пигменты.

На основе шпинельсодержащих пигментов синих, зеленых и черных тонов. были разработаны составы для подглазурных и надглазурных красок.

Технология (П 2580542) относится к области производства керамических жаростойких пигментов шпинельного типа, которые могут быть использованы для окрашивания в массу, а также для получения декоративных составов и покрытий фарфорофаянсовых и стеклянных изделий, в производстве художественных красок, для окрашивания автомобильных и других эмалей, алюмофосфатных связок, пластмасс и высокотемпературных строительных материалов.

- Известен способ (Пищ И.В., Радион Е.В. Использование метода осаждения при синтезе керамических пигментов // Стекло и керамика, 2006, №6. - С. 17-19) получения керамических пигментов методом совместного осаждения ионов многозарядных металлов в виде гидроксидов с последующим отделением их от раствора, промыванием полученных осадков, их сушкой, прокаливанием и измельчением. Недостатком данного способа является длительный процесс получения пигментов с использованием трудоёмких «мокрых» операций синтеза, наличие промывных вод, загрязняющих окружающую среду.

- Известен способ (П РФ 2114886, 1998) получения термостойких неорганических пигментов. Он заключается в использовании в качестве исходных компонентов смесей гидратированных соединений или гидратированных отходов производства и техногенного сырья с общим содержанием воды до 50%.

Способ включает в себя стадию измельчения и смешения исходных компонентов путем механической активации в активаторе планетарного типа при энергонапряженности аппарата 5-100 Вт/г с последующим обжигом полученной смеси в печи при $800^{\circ}-1200^{\circ}C$ в течение 2-5 часов.

После охлаждения продукт подвергают размолу до стандартной дисперсности. Недостатком данного способа является длительный обжиг при высоких температурах, что требует больших энергетических затрат.

- Известен способ (Патент РФ 2305075, 2007) получения керамического пигмента цвета ультрамарина. Он заключается в приготовлении смеси из оксида алюминия, оксида кобальта, оксида цинка и алюминия, помещении её в сетку из нержавеющей стали, подогреве шихты до 500°C и термосинтезе пигмента в режиме послойного горения в условиях естественной фильтрации. Недостатком данного способа является то, что пигменты, полученные по этому способу, имеют только сине-голубую окраску. Кроме того, после измельчения продукта в шаровой мельнице в течение 30 минут пигменты имеют размер зерен 4-9 мкм. Для получения пигментов меньшей дисперсности требуется более длительный помол продукта.

- Известна технология получения керамического пигмента, включающая в себя приготовление шихты, содержащей оксид алюминия, порошкообразные алюминий и магний, краситель, борную кислоту, её термосинтез и измельчение, отличающаяся тем, что шихта дополнительно содержит азотнокислый аммоний при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид алюминия	- 30 – 40
Порошкообразный алюминий	- 3 – 7
Порошкообразный магний	- 3 – 7
Краситель	- 2 – 25
Борная кислота	- 1 – 5
Азотнокислый аммоний	- 30 – 49

Шихту перемешивают и воспламеняют от электрозапала с помощью термитной шашки или навески алюмомагниевого сплава, термосинтез проходит в режим горения, а полученный пигмент измельчают до размеров частиц менее 10 мкм.

Для получения пигмента розового цвета в качестве красителя используют хромовый ангидрид при следующих соотношениях компонентов шихты, мас. %:

Оксид алюминия	- 34 – 40
Порошкообразный алюминий	- 3 – 7
Порошкообразный магний	- 3 – 7
Хромовый ангидрид	- 2 – 8
Борная кислота	- 1 – 5

Азотнокислый аммоний - 41 – 49

В качестве порошкообразных алюминия и магния в данной технологии используются алюмомагниевого сплавы при тех же соотношениях компонентов.

Для получения пигмента синего цвета в качестве красителя в данной технологии используют оксид кобальта (II, III) при следующих соотношениях компонентов шихты, мас. %:

Оксид алюминия	- 30 - 40
Порошкообразный алюминий	- 4 - 7
Порошкообразный магний	- 4 - 7
Оксид кобальта (II, III)	- 3 - 21
Борная кислота	- 1 - 5
Азотнокислый аммоний	- 30 - 48

Для получения пигмента черного цвета в данной технологии в качестве красителя используют оксид кобальта (II, III), хромовый ангидрид и сульфат железа при следующих соотношениях компонентов шихты, мас. %:

Оксид алюминия	- 30 - 40
Порошкообразный алюминий	- 3 - 7
Порошкообразный магний	- 3 - 7
Оксид кобальта (II, III)	- 1 - 5
Хромовый ангидрид	- 2 - 10
Сульфат железа	- 2 - 10
Борная кислота	- 1 - 5
Азотнокислый аммоний	- 34 – 40

Целью настоящего исследования явилось получение керамических пигментов с микронным размером частиц в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и расширение цветовой палитры.

Поставленная цель была достигнута следующим образом, готовили шихту, содержащую гидроксид алюминия, порошкообразный алюминий, оксид цинка, краситель, в качестве которого использовали отдельно или в сочетании оксиды переходных металлов (хрома Cr_2O_3 , кобальта Co_2O_3 , Co_3O_4 , никеля Ni_2O_3 , NiO , железа Fe_2O_3 и др.) при следующем соотношении компонентов, мас. %:

гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$	40.0-60.0
порошкообразный алюминий Al	5.0-7.0

оксид цинка ZnO	0-20.0
оксид переходного металла	5.0-45.0

Для получения голубого, бирюзового и зеленовато-бежевого пигментов в шихту в качестве окислителя дополнительно вводили нитрат магния. При его разложении выделялся кислород, создающий окислительные условия синтеза и препятствующий выделению вкраплений металла, образующихся в процессе алюмотермических реакций.

Таблица

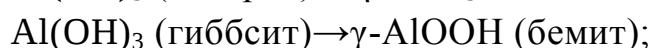
Исходные компоненты, мас. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Оксид алюминия	34	37	40	37	30	35	40	30	40	35	30	35	40	35
Порошкообразный алюминий	7	5	3	-	3	5	7	-	-	-	7	5,5	4	-
Порошкообразный магний	7	5	3	-	3	5	7	-	-	-	7	5,5	4	-
Алюмомagneзиевый сплав ПАМ-4 (50150)	-	-	10	-	-	-	6	14	10	-	-	-	11	-
Борная кислота	1	3	5	3	5	3	1	5	1	3	5	3	1	3
Хромовый ангидрид	2	5	8	5	10	6	2	10	2	6	-	-	-	-
Оксид кобальта (II, III)	-	-	-	-	5	3	1	5	1	3	21	12	3	12
Сернокислый никель	-	-	-	-	10	6	2	10	2	6	-	-	-	-
Азотнокислый аммоний	49	45	41	45	34	37	40	34	40	37	30	39	48	39
Характеристики пигментов														
	Розовый						Черный					Синий		
Устойчивость в глазури град. С не менее	1300						1100					1400		

Синтез пигментов осуществляли следующим образом.

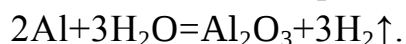
Порошкообразные компоненты шихты тщательно перемешивали согласно экспериментально подобранной рецептуре, полученную смесь засыпали в стакан из нержавеющей стали. Для обеспечения стационарного послойного горения шихту подогревали до 300°-500°С и выдерживали в течение 0.5-1.0 часа.

Поджиг шихты осуществляли от электроспирали или от поджигающей таблетки Ni+Al (50ат. % Al), помещенных с торца образца. После использования поджигающая таблетка легко удалялась, не загрязняя продукт. Так как шихта обладает насыпной плотностью, то синтез протекает в режиме послойного горения в условиях естественной фильтрации.

Использование в составе шихты в качестве алюмоокислородного компонента гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ способствует получению пигментов с размером частиц ~ 1 мкм. Известно, что при прокаливании $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гиббсит и байерит) при температуре 400÷500°С происходит образование активного оксида алюминия и резкое возрастание удельной поверхности с 2÷5 до 300÷500 м²/г (Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. - М.: Химия, 1987. - 224 с.). При 250°С, 290°С и при 500°С протекают соответственно следующие реакции:



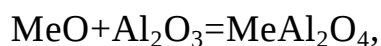
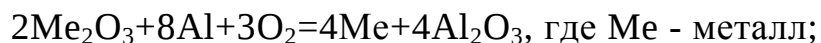
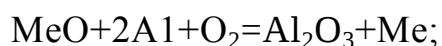
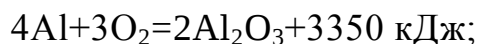
Масс-спектроскопические исследования газов (масс-спектрометр Prolab VG), выделившихся в процессе синтеза пигментов, показали, что наряду с H_2O и OH^- выделяется атомарный водород Н при нагреве шихты до 500°С. Выделение водорода может происходить в результате реакции взаимодействия паров воды, образующихся при разложении гидроксидов, с поверхностью алюминия, обнажившейся при нарушении целостности оксидной пленки в процессе нагрева.



Выдержка в течение 0.5-1.0 часа необходима для удаления водорода из смеси реагентов и исключения восстановления металла (кобальта, никеля) в процессе СВ-синтеза.

Количество тепла, выделившееся в результате окисления алюминия за счет алюмотермических реакций и реакции прямого окисления алюминия,

разогревают смесь до температур выше 1000°C , при которых начинается процесс синтеза шпинелей:



где Me - металл (Co^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и др.).

Получение пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза основано на твердопламенном горении в узкой зоне реакции взаимодействия реагентов, в состав которых входит гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В результате подогрева шихты кристаллическая структура гидроксида быстро разрушается с выделением газообразных продуктов реакции и образованием мелкодисперсного и активного оксида алюминия (термическое диспергирование). При **самораспространяющемся высокотемпературном синтезе** высокая скорость распространения фронта волны горения препятствует спеканию частиц Al_2O_3 , а в результате действия высоких температур формируется мелкодисперсная структура шпинели (рис. 1). Синтезируемые пигменты не требуют измельчения, имеют размер частиц $\sim 1\text{-}2 \text{ мкм}$, требуется только **процесс дезагрегации**.

Использование гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ меньше 40.0 мас. % нежелательно, так как происходит спекание пигмента, а выше 60.0 мас. % нецелесообразно вследствие перехода системы в неустойчивый режим горения или прекращения горения. При использовании порошкообразного алюминия Al меньше 5.0 мас. % смесь не воспламеняется, а больше 7.0 мас. % - спекается или оплавляется. При малых содержаниях оксида цинка пигменты имеют более темные тона, при больших - светлые.

При малом содержании красителя пигменты получают пастельных тонов. Увеличение его сверх оптимального количества (45.0 мас. %) нецелесообразно, так как интенсивность окраски не меняется, происходит снижение качества пигментов за счет восстановления металла или ухудшения его цветовых характеристик.

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа максимальные температуры, измеренные с помощью вольфрам-рениевых термопар, помещенных в центр образцов, достигают $1300^{\circ}\div 1500^{\circ}\text{C}$. Синтез пигментов после подогрева

осуществляют за 5÷10 минут, что зависит от исходного состава и размера образцов.

Пример получения пигмента в объеме лабораторной партии № 1. Исходные порошкообразные компоненты: 55.0 г гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, 31.5 г оксида кобальта Co_3O_4 , 1.6 г. оксида цинка ZnO , 6.2 г. нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5.7 г алюминия Al тщательно перемешивают и насыпают в сетку из нержавеющей стали, свернутой в виде цилиндра, помещают в установку для синтеза. Шихту подогревают до 500°C , выдерживают 0.5 часа и воспламеняют при помощи никель-алюминиевой таблетки, расположенной сверху шихты и воспламеняющейся от электрозапала. Полученный пигмент имеет ярко синий цвет.

Пример получения пигмента в объеме лабораторной партии № 2. Исходные порошкообразные компоненты: 41.8 г. гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, 29.1 г. оксида никеля Ni_2O_3 , 9.1 г. оксида цинка ZnO , 13.7 г. оксида хрома (III) Cr_2O_3 , 6.3 г. Алюминия. Al тщательно перемешивают и насыпают в сетку из нержавеющей стали, свернутой в виде цилиндра, помещают в установку для синтеза. Шихту подогревают до 500°C , выдерживают 0.5 часа и воспламеняют при помощи никель-алюминиевой таблетки, расположенной сверху шихты и воспламеняющейся от электрозапала. Полученный пигмент имеет зеленый цвет.

Пример получения пигмента в объеме лабораторной партии № 3. Исходные порошкообразные компоненты: 41.6 г. гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, 9.5 г. оксида цинка ZnO , 14.8 г. оксида железа Fe_2O_3 , 14.4 г. оксида кобальта Co_2O_3 , 13.4 г. оксида хрома Cr_2O_3 , 6.3 г. алюминия Al тщательно перемешивают, насыпают в цилиндр из стальной сетки, помещают в установку для синтеза. Пигмент подогревают до 500°C , поджиг осуществляют от электроспирали, помещенной с торца образца. Цвет пигмента защитно-зеленый.

Другие примеры осуществления способа аналогичны примерам 1-3 и представлены в таблице 1.2.1., где указан цвет пигмента в зависимости от используемого красителя.

Шихта горит ярким свечением, наблюдается плоский фронт горения. Наблюдать процесс можно в защитных очках через смотровое окно.

Таким образом, предложенный способ позволяет получать керамические пигменты широкой цветовой палитры в мелкодисперсном состоянии (размер частиц ~1 мкм) за счет термического диспергирования при использовании в составе шихты гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и

синтеза пигмента, осуществляемого в скоростном режиме послойного горения.

Таблица 1.2.1.

Таблица 1. Компонентный состав шихт пигментов шпинельного типа, содержащих $\text{Al}(\text{OH})_3$

Пигмент	Содержание, масс. %								
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al	Cr_2O_3	Co_2O_3	Co_3O_4	Ni_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
голубой	55.0	5.7	-	-	31.5	-	-	1.6	6.2
ярко-синий	58.3	5.3	-	-	29.1	-	-	7.3	-
бирюзовый	42.6	6.2	13.4	28.8	-	-	-	9.0	-
бирюзовый	57.9	5.2	9.3	-	20.3	-	-	1.5	5.8
зеленый	41.8	6.3	13.7	-	-	29.1	-	9.1	-
защитно-зеленый	41.7	6.3	13.3	14.4	-	-	14.8	9.5	-
бежевый	45.7	6.9	15.1	15.0	-	-	17.3	-	-
зеленовато-бежевый	46.0	6.8	15.0	10.0	-	-	17.2	-	5.0
коричневый	58.0	6.4	-	17.8	-	-	17.8	-	-

Способ получения керамических пигментов шпинельного типа, включает в себя перемешивание шихты, содержащей алюмоокислородный компонент, порошкообразный алюминий, оксид цинка и краситель, в качестве которого используют оксид переходного металла, её подогрев до температуры 500°C , термосинтез в режиме локально инициированного послойного горения, отличающийся тем, что в качестве алюмоокислородного компонента используют гидроксид алюминия, а в качестве оксида переходного металла - отдельно или в сочетании оксиды хрома, кобальта, никеля, железа при следующем соотношении компонентов, мас. %:

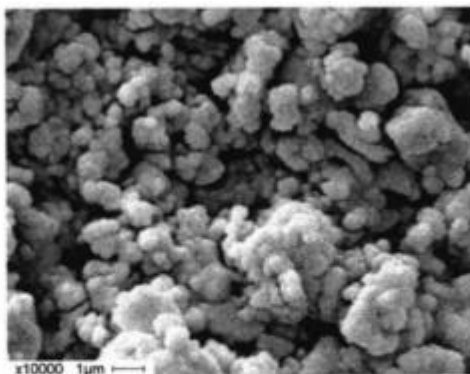
гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ 40.0-60.0

порошкообразный алюминий Al 5.0-7.0

оксид цинка ZnO 0-20.0

краситель (оксиды переходных металлов) 5.0-45.0

При этом, для получения голубого, бирюзового и зеленовато-бежевого пигментов в шихту в качестве окислителя дополнительно вводят нитрат магния.



Микрофотография пигмента системы $\text{ZnO-NiO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, растровое изображение, Philips SEM 515.

Рис. 1.2.1

Глава 2. ПАТЕНТНАЯ ЗАЩИТА СПОСОБА ОКРАШИВАНИЯ СИЛИКАТНЫХ ПОКРОВНЫХ ЭМАЛЕЙ ПО МЕТАЛЛУ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ЭМАЛЕВОЙ ФРИТТЫ И ПИГМЕНТОВ ЖАРОСТОЙКИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ

2.1.Технология (П 1125292) относится к эмалированию металлов, в частности к декорированию эмалированных изделий из металла, и может быть использовано при изготовлении стальной эмалированной посуды.

При эмалировании изделий из металла наносят на поверхность изделия шликер грунтовой и, по крайней мере, один слой покровной эмали, сушат и обжигают каждый слой отдельно. Эмалирование листовой стали осуществляют шликерным методом, т.е. наносят на изделие суспензию (измельченной фритты эмали в жидкости) шликера.

Перед нанесением шликера черной грунтовой и белой покровной эмалей на изделие из стали его обезжиривают и осуществляют химическое травление. После нанесения шликера грунтовой эмали изделие сушат в течение 20-30 минут при температуре $80^{\circ}\text{-}120^{\circ}\text{C}$, затем обжигают, например, в конвейерной электрической печи при температуре порядка $880^{\circ}\text{-}940^{\circ}\text{C}$ в течение 3-5 мин. Шликер покровной белой эмали наносят на изделие также окунанием, после чего изделие сушат при $180^{\circ}\text{-}200^{\circ}\text{C}$ в течение 20-30 мин. и затем обжигают в течение 3-5 мин. при $760^{\circ}\text{-}860^{\circ}\text{C}$. Таким образом, получают белые эмалированные изделия.

В ряде случаев для увеличения белизны поверхности изделия осуществляют повторное нанесение белой покровной эмали.

- Известен способ декорирования, заключающийся в нанесении рисунков декалькоманией в виде перевода печатных картинок на покровную эмаль. Однако, этот способ вызывает много затруднений.

Наиболее близкой технологией по технической сущности является способ, включающий нанесение шликера №45 белой покровной эмали, последующее нанесение шликера окрашенной эмали, сушку и обжиг. Этим способом получают имитацию наружной поверхности изделия под мрамор, так называемые гранит и рябчик.

На поверхности изделия, покрытого грунтовой эмалью, наносят капли шликера белой эмали. Изделие специальными движениями встряхивают и разливают капли менее вязкого шликера белой эмали по мокрому, но более густому слою шликера на поверхности изделия.

Изделия затем сушат и обжигают. Режимы сушки и обжига определяются в зависимости от состава эмали. При указанном движении изделия с нанесенным сырым шликером на поверхности в местах разлившихся белых капель возникают прожилки смешения капель с более темным основным слоем шликера покровной эмали. В целом после обжига поверхность изделия напоминает полированную поверхность мрамора.

Недостатком известного способа является сложный процесс формирования декоративного слоя эмали в частности этим способом достаточно сложно осуществить имитацию «под мрамор» выпуклой и вогнутой поверхностей изделий. Кроме того, декоративный эффект от такого покрытия невелик и используется редко.

Целью предлагаемого исследования явилось повышение качества отделки изделий.

Указанная цель была достигнута за счёт нанесения шликера белой покровной эмали, с последующим нанесением окрашенной эмали, сушку и обжиг, нанесение окрашенной эмали производят на мокрую поверхность шликера в виде порошка дисперсностью 1-4 мм с плотностью укладки зерен на поверхности 2-40 см, а обжиг осуществляют до оплавления зерен цветной эмали.

Предлагаемый способ позволяет получить эмалевое покрытие, напоминающее малахит, а также иной окраски со сложной характерной структурой рисунка поверхности под некоторые другие виды поделочного и декоративного камня.

Величина дисперсности порошка фритты окрашенной эмали и поверхностная плотность их укладки являются наиболее приемлемыми и выявлены экспериментальным способом.

Если величина части порошка фритты меньше 1 мм, их оплавление при обжиге происходит быстро. За указанное время обжига осуществляется практически равномерное перемешивание расплавленной белой покровной эмали и окрашенной фритты.

При этом не наблюдается характерная узорчатость в периферийной области оплавившихся зерен окрашенной фритты.

В случае превышения размера зерен свыше 4 мм возможно увеличение местной толщины наплывами эмалевого покрытия сверх допустимого уровня.

В том случае, если поверхностная плотность укладки гранул составляет менее 2 см, то в этом случае не происходит характерного слияния границ оплавившихся частиц даже в случае их максимальных размеров и наблюдаются большие разрывы между ними. При плотности более 40 см рисунок лицевой части изделия становится мелким. В обоих случаях значительно ухудшаются декоративные качества поверхности изделия.

Характерный уровень температуры обжига грунтовой покровной эмали на стальных изделиях в предлагаемом способе лежит в диапазоне 730°-910 °С, и, в целом, совпадает с этим режимом для традиционного способа. Однако, время сушки и обжига частиц окрашенной эмали ввиду их больших размеров для сушки должно быть уменьшено с 30 до 0,5-2 мин, а обжиг, напротив, увеличен, по крайней мере, вдвое и зависит от конструкции печи и состава эмали. Проводят обжиг до оплавления зерен порошка.

Толщина второго слоя покровной эмали должна быть в диапазоне 0,1-0,5 от толщины основного слоя белой эмали, поскольку ниже 0,1 количество эмали во втором слое слабо влияет на цветовую гамму покрытия, а выше 0,5 толщина покрытия приближается к предельно допустимой для большинства типов изделий.

Изделие после механической обработки обезжиривают, подвергают химическому травлению и сушат при 100°-120 °С в течение 6-10 мин. Нанесение на изделие шликера грунтовой эмали осуществляют окунанием 45 °С, и сушат его при температуре 120°-180 °С в течение 20-30 мин. Обжиг грунтовой эмали осуществляют в конвейерной проходной электрической печи при температуре 830°-860 °С в течение 3-5 мин. На остывшее изделие затем наносят окунанием слой шликера белой покровной эмали. Непосредственно за этим на мокрый слой с наружной стороны изделия наносят порошок фритты окрашенной эмали дисперсностью 1-4 мм с поверхностной плотностью 2-40 см. При этом, отношение размера частиц фритты (1-4 мм) к толщине сырого слоя шликера покровной эмали (0,1-0,5

мм) составляет также 2-40 см, а зазор между гранулами 0,1-0,2 мм от их диаметра.

Присыпку на одном изделии лучше осуществлять неравными частицами в диапазоне дисперсностей от 1 до 4 мм.

При этом декоративные свойства покрытия увеличиваются по сравнению с использованием частиц порошка окрашенной эмали одинакового размера.

То же самое относится и к параметру плотности расположения гранул на поверхности изделия. Именно поверхностная плотность укладки гранул в зависимости от места расположения на одном изделии может изменяться в пределах от 2 до 40 частиц на см².

Оптимальные результаты плотности находятся в области 3-10 см.

Затем изделие сушат при температуре 120° – 180 °С в течение 0,5-2 мин и обжигают, по крайней мере, дважды при температуре 790° - 830 °С в течение 3-5 мин. При этом суммарное время пребывания изделия в печи при обжиге составляет 6-10 мин. при двухстадийном обжиге и 9-12 мин. при трёхстадийном обжиге.

В качестве фритты окрашенной эмали можно использовать зеленую эмаль или эмаль другого цвета. Помимо этого непосредственно на сырой или сухой слой шликера белой эмали можно наносить, например, пульверизацией слой шликера окрашенной эмали другого цвета, толщиной в половину слоя шликера белой эмали.

Например, необходимо эмалировать партию посудных лотков емкостью 2 л из стали ПВГ-08кп. После механической обработки партию лотков загружают в конвейер восьмисекционной травильной тоннельной машины "Силезия", которая автоматически осуществляет непрерывное обезжиривание, травление, промывку и сушку изделий при скорости конвейера 1,3 м/мин.

Окунанием на изделия наносят поочередно шликер черной грунтовой эмали N 18 (или ЭСГ-21). При консистенции 7,5-8,5 г/дм³ тонина помола 2,5 мм, плотность 1,6 г/дм³.

Затем устанавливают девять лотков на подвесках конвейера проходной обжиговой электрической печи "Сименс".

Изделия затем сушат и обжигают при скорости конвейера 2,5 м/мин.

После сортировки и зачистки наносят окунанием первый слой шликера белой покровной эмали СТ-17 или СП-117 с консистенцией 6 - 5 г/дм³, при тонине помола 1 мм, плотность 1,6 г/см³.

Непосредственно за этим, пока не подсох слой шликера, на наружную сторону изделия наносят вручную присыпкой порошок окрашенной

стеклянной фритты 24 зеленого цвета. Фритту окрашенной эмали предварительно просеивают для получения зерен разного размера в диапазоне 1-4 мм. Плотность укладки зерен на слое шликера находится около 8 см².

Силы поверхностного натяжения, вязкости и адгезии между шликером и фриттой позволяют осуществлять в дальнейшем подвеску, транспортировку и сушку изделий только на входном участке 1-5 м в течение 0,5-2 мин в обжиговой печи "Сименс" при скорости конвейера 2,5 м/мин.

Обжиг изделий осуществляют при скорости конвейера 2,5 м/мин за два прохода через печь при температуре 790°-830 °С. Общее время обжига при этом составило около 8 мин. <http://www.findpatent.ru/patent/112/1125292.html>

После первой стадии обжига происходит частичное оплавление зеленой фритты и начальное внедрение периферийных частиц в белую эмаль основы. После второй стадии обжига осуществляется окончательное расплавление фритты и смешивание ее с белой эмалью с образованием характерного цветного рисунка поверхности «под малахит».

При осуществлении предлагаемой технологии достигается повышение качества отделки изделий из металла, в том числе, стали.

Глава 3. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ИННОВАЦИОННОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

3.1. Результаты промышленных испытаний интенсивного способа производства пигментов механоактивированных жаростойких в соответствии с формулой изобретения

Технология (П 2114886) относится к способу получения цветных и черного термостойких пигментов, и может быть использована в производстве керамических и художественных красок, для окрашивания эмалей по стали (автомобильных и других), пластмасс, искусственных кож, строительных и других материалов.

Известны технологии получения термостойких пигментов:

- 1) расплавлением реагентов в кристаллизационной воде с последующим обезвоживанием,
- 2) совместным осаждением карбонатов и гидроксидов с последующей промывкой и сушкой,
- 3) осадочно-прокалочным методом синтеза, при котором готовят исходные водные растворы требуемых веществ, очищают их от примесей, сливают в определенной последовательности и осаждают пигмент. Оставляют на вызревание полученный в осадке продукт, отделяют его от

маточного раствора, отмывают от примесей, сушат, подвергают термической обработке при 900-1400°C и измельчают (О.В. Орлова, Т.Н.Фомичева.- Технология лаков и красок. М.: Химия, 1990 с. 381; Е. Ф. Беленький, И.В.Рискин. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974., с. 467; П. И. Ермилов, Е.А.Индейкин, И.А.Толмачев. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия. 1987, с. 196 Пигменты для художественных красок (каталог), часть I, Черкассы, 1982 и часть II, Черкассы, 1984).

Недостатками вышеуказанных технологий являются: многостадийность и длительность процесса получения пигментов, наличие промывных вод и отходящих газов, загрязняющих окружающую среду.

Существует способ получения термостойких пигментов, при котором исходные материалы, входящие в состав пигмента, для их гомогенизации подвергают совместному помолу, в большинстве случаев с водой, в течение 1 - 8 суток в шаровых мельницах для тщательного смешения компонентов:

- для получения пигментов сине-голубой гаммы смешивают компоненты в системах - ZrO_2 - V_2O_5 - SiO_2 - CoO - Al_2O_3 - ZnO , Al_2O_3 - $Co_3(PO_4)_2$
- для получения пигментов зеленой и сине-голубой гаммы - CoO - ZnO - Cr_2O_3 ,
- для желто-коричневой гаммы в системах - TiO_2 - NiO - Sb_2O_3 , Fe_2O_3 - ZnO - TiO_2 , Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - CaO ,
- для розово-сиреневой гаммы в системах - CoO - SiO_2 - H_3BO_3 , MgO - CoO - CaO , SnO_2 - CoO - $PbCrO_4$ - $CaCO_3$ - H_3BO_3 и др.,
- для черных пигментов в системах - Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - CoO - MnO_2 , $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - $K_2Cr_2O_7$ и др.

После смешения компонентов массу сушат, обжигают при температуре 900 - 1400°C, промывают, измельчают в течение 0,5 - 8 суток, снова сушат и просеивают (В.А. Визир, М.А. Мартынов. Керамические краски. Киев: Техника 1964 с.254). Недостатком этого способа получения пигментов является длительность технологического процесса, высокая температура обжига пигментов, значительное количество промывных сточных вод, содержащих вредные компоненты, выделение вредных газов, загрязняющих окружающую среду.

Задачей дальнейших научно-исследовательских работ явилось упрощение технологии получения термостойких неорганических пигментов,

снижение температуры обжига и улучшение экологической обстановки при их производстве.

Поставленная задача была решена за счёт измельчения и гомогенизации исходных компонентов в виде гидратированных соединений или гидратированных отходов производства, либо техногенного сырья, с общим содержанием воды до 50%.

Рабочую смесь (шихту) измельчают и механоактивируют в планетарных мельницах при энергонапряженности от 5 до 100 Вт/г. Отношение массы исходных смесей и массы мелющих тел находится в пределах от 0,01 до 0,5. Измельчение при механоактивации происходит в течение 1 - 15 мин. Далее полученную массу обжигают при температуре 800 - 1200°C в течение 2 - 5 ч, после чего подвергают её размолу и получают пигмент.

Присутствие в механически активированной шихте гидратированных оксидов, кристаллогидратов или веществ, содержащих сорбированную воду до 50 мас.%, ускоряет кислотно-основные взаимодействия компонентов в твердой фазе и первоначальную стадию образования продукта. При более высоком содержании общего количества воды скорость этих процессов снижается. Эта стадия взаимодействия компонентов шихты и качество получаемого пигмента зависят также от условий механической активации. При механической активации смеси исходных веществ синтезируемого пигмента в активаторе при энергонапряженности от 5 до 100 Вт/г происходят следующие процессы: тонкое диспергирование, перемешивание компонентов смеси на "атомно-ионном" уровне, образование дефектов в кристаллической решетке веществ, частичная аморфизация, кислотно-основное взаимодействие гидроксидов и кристаллогидратов и первая стадия формирования получаемого продукта.

Окончательное образование пигмента происходит после обжига механически активированной смеси при температуре, соответствующей образованию данного пигмента. Температура обжига после механической активации гидратированных веществ на 100 - 200°C ниже, чем в традиционной технологии без применения механоактивации. При этом качество получаемых пигментов соответствует стандартам.

Цветовые характеристики каждого полученного пигмента определялись спектрофотометрически по максимумам полосы на электронных спектрах диффузного отражения, которые были идентичны, приведенным в каталоге стандартных пигментов.

Пример конкретного выполнения эксперимента.

Исходные вещества в виде гидратированных соединений или одного из них, общее содержание воды в которых не превышает 50 мас.%, в соответствующих количествах загружают в механический активатор планетарного типа с мелющими телами.

При этом соотношение смеси материалов (СМ) и мелющих тел (МТ) по массе, равно отношению $СМ : МТ = 0,01 - 0,5$. Далее подвергают смесь механической активации в твердой фазе при энергонапряженности 5 - 100 Вт/г в течение от 1 до 15 мин. Режим механической активации смеси зависит от состава и свойств исходных веществ и находится в пределах, указанных в примерах для конкретной гаммы пигментов. Механически активированную смесь извлекают из активатора и обжигают при температуре 800 - 1200°C в течение 2 - 5 ч.

Для получения каждого конкретного пигмента предварительно были отработаны оптимальные отношения гидратированных веществ и режимы механической активации исходной смеси, как по энергонапряженности аппарата и соотношению массы смеси материалов и мелющих тел, так и по времени обработки в активаторах.

При энергонапряженности аппарата ниже 5 Вт/г и менее 1 мин механической активации кислотно-основные взаимодействия не происходят и после обжига обработанной при этих условиях смеси пигменты не соответствуют принятым стандартам по цвету и красящим свойствам.

Механическая активация смеси исходных веществ синтезируемых пигментов при энергонапряженности более 100 Вт/г не увеличивает эффект механической активации, но усложняет процесс активации вследствие агрегирования компонентов смеси и налипания ее на стенках рабочей зоны барабана активатора. Значение энергонапряженности аппарата от 5 до 100 Вт/г регулируется, как режимом работы активатора путем изменения числа оборотов, так и соотношением массы обрабатываемого материала и массы мелющих тел. При снижении соотношения $СМ : МТ$ менее 0,01 снижается производительность аппарата. При увеличении отношения массы смеси веществ к массе мелющих тел более 0,5 обработка в активаторе переходит в режим измельчения.

Опытная лабораторная партия 1. В каждый стальной барабан механического активатора планетарного типа загрузили 11,9 г $Zn(OH)_2$ и 0,2 г CoO и 100 г шаров. Механическую активацию провели при энергонапряженности 7,5 Вт/г в течение 11 мин. Обработанную смесь

выгрузили из барабанов и обожгли при температуре 1050°C в течение 2,5 ч. После обжига пигмент измельчили до стандартной дисперсности, соответствующей прохождению через сито с 10000 отв/см², с остатком на сите, не превышающем 0,5%. Полученный **пигмент светло-зеленого цвета** соответствовал стандарту по цветовым качествам и дисперсности.

Опытная лабораторная партия 2. В каждый стальной барабан механического активатора планетарного типа загрузили 7,5 г Fe₂O₃, 1,4 г Al(OH)₃, 1,5 г SiO₃, 0,3 г CaO и 110 г стальных шаров и активировали смесь при энергонапряженности 55 Вт/г в течение 8 мин.

Смесь выгружали из барабанов и обжигали в муфельной печи при температуре 800 и 850°C в течение 3 ч. Полученный получили *пигмент красно-коричневого цвета*. Пигмент измельчали до стандартной дисперсности.

Опытная лабораторная партия 3. В каждый барабан механического активатора планетарного типа, облицованный керамикой, загрузили 7,2 г Al(OH)₃, 6,4 г Co₃(PO₄)₂•8H₂O и керамические шары при соотношении смеси материала (СМ) и шаров (Ш) по массе, равном СМ : Ш = 0,2 - 0,05 и активировали при энергонапряженности 15 - 40 Вт/г в течение 7,5 мин. Смесь выгружали из барабанов и обжигали в муфельной печи при температуре 900°C в течение 5 ч. Был получен **пигмент темно-синего цвета**, соответствующий стандарту. Пигмент измельчали до стандартной тонины помола.

Опытная лабораторная партия 4. В барабаны планетарного активатора, облицованные керамикой, загружали по 118 г H₂TiO₃, 7,0 г Sb₂O₃ и 5,0 г NiO. В каждый барабан загружали по 260 г керамических шаров. Активировали смесь при энергонапряженности 90 Вт/г в течение 2,5 мин. Выгружали смесь из барабанов активатора и обжигали в муфельной печи при 1000°C в течение 2 ч. Был получен **пигмент лимонно-желтого цвета**, соответствующий стандарту. Пигмент измельчали до стандартной тонины помола.

Опытная лабораторная партия 5. В барабаны планетарного активатора, облицованные керамикой, загружали по 60 г H₂TiO₃, 25 г ZnO, 25 г Fe₂O₃ по 220 г керамических шаров. Смесь активировали при энергонапряженности 50 Вт/г в течение 4 мин. Смесь выгружали из барабанов и обжигали в муфельной печи при температуре 850°C в течение 4,5 ч. Был получен *пигмент оранжево-желтого цвета*. Пигмент измельчали до стандартной тонины помола.

Опытная лабораторная партия 6. В стальные барабаны механического планетарного активатора загружали по 94 г кобальтового концентрата АО "Североникель"(I), 86 г Cr_2O_3 и 170 г железосодержащего шлама (II) и по 1000 г стальных шаров. Смесь активировали при энергонапряженности 100 Вт/г в течение 1,5 мин. Смесь выгружали из барабанов и обжигали в муфельной печи при температуре 1200°C в течение 4 ч. Был получен *пигмент иссиня-чёрного цвета*. Пигмент измельчали до стандартной тонины помола.

Состав **кобальтового концентрата** (I) в пересчете на металлы, %:

Co - 40 - 45

Fe - 3 - 6

Ni - 2 - 4

Вода - Остальное

Состав железосодержащего шлама (II) в пересчете на металлы, %:

Fe - 35 - 40

Cu - 7 - 10

Cr - 3 - 5

Вода - Остальное

Исследованная технология позволила сократить количество операций технологического цикла с 8 до 4-х; понизить температуру обжига с 900 - 1400°C до 800 -1200°C; сократить время одного цикла получения пигментов с 1 -20 суток до 4 - 5 ч.

Предлагаемая инновационная технология создаёт возможность проводить процесс гомогенизации исходной шихты в твердой фазе, избавляет от операции сушки шихты перед её обжигом, является экологически чистой, т.к. исключает загрязнение окружающей среды отходящими газами, а водоемы - сточными водами. Пылевывбросы - в пределах норм для рабочей зоны помола.

3.2. Результаты промышленных испытаний интенсивного серийного способа производства (13 т/ч) алюмосиликатного соединения кальция в качестве компонента вещественного состава керамических жаростойких пигментов в соответствии с формулой изобретения.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

Технология (П **2120914**) относится к производству алюмосиликатов, преимущественно для их использования в качестве наполнителей. Смешивают известняк, глинистый компонент, песок, обжигают полученную сырьевую смесь при высокой температуре и производят помол целевого

продукта, при этом на смешение дополнительно подают диоксид кремния, обжиг проводят в слабовосстановительной среде и при влажности смеси 38 - 42 мас.%. После обжига гранулы охлаждают впрыскиванием воды с поддержанием температуры отходящих газов на выходе из вращающейся печи, равной 140° - 160°С. Предлагаемая инновационная технология обеспечивает промышленное получение высококачественного наполнителя - **алюмосиликатного соединения кальция** по 13 т/ч.

Технология относится к способам получения алюмосиликатов, которые могут быть использованы в качестве наполнителей композиционных материалов, резины, жаростойких пигментов, красок, пластмасс, цементов, сухих строительных смесей, а также в качестве фильтрующих материалов и адсорбентов.

- Известен способ (авторское свидетельство СССР N 885221, С 01 В 33/24, 1981) получения алюмосиликата кальция типа **волластонита**, включающий смешение трепела, известняка, карбоната лития, помол компонентов, их гранулирование и обжиг при температуре 1100° - 1150°С

Недостатком способа является низкая размалываемость получаемого продукта.

- Известен способ (патент США N 3954943, С 01 В 33/24, 1976) получения алюмосиликата, используемого в качестве жаростойкого **пигмента**, путем обжига каолиновой глины при температуре 760° – 1200 °С вначале в вакууме, а затем в окислительной атмосфере.

Недостатком данного способа является возможность агломерации частиц каолинита в процессе обжига и повышенная сложность процесса.

- Известен способ (патент РФ N 2078037, С 01 В 33/26, 27.04.97) получения **алюмосиликата кальция** путем механической активации в планетарной мельнице смеси силиката кальция, гидроксида алюминия и гидроксида кремния, взятых в стехиометрических соотношениях в присутствии воды, с последующей термообработкой при температуре 900°С.

Недостатком способа являются высокие энергозатраты и низкая производительность.

- Известен способ (Авторское свидетельство СССР N 960119, С 01 В 33/24, 1982) получения **алюмосиликатного материала**, включающий смешение глинистого компонента - каолина с известняком из расчета получения весового отношения $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = (4 - 25) : 1$ и $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = (1.5 - 20) : 1$, обжига смеси при температуре 1200 °С и помола продукта до получения остатка на сите № 0.08 – 16 % масс.

Недостатком известного способа является высокая температура обжига, кроме того, степень белизны получаемого продукта была не выше 75%.

Задачей данного исследования явилась разработка способа получения **алюмосиликата кальция**, характеризующегося высокой степенью белизны и размалываемости, который может быть использован в качестве наполнителя взамен используемых минералов: талька, мела, каолина, известняковой и мраморной муки.

Поставленная задача была решена описываемым далее способом получения алюмосиликата кальция. Способ включает в себя смешение размолотого глинистого компонента с размолотым известняком, обжиг сырьевой смеси при повышенной температуре и помол целевого продукта. В рабочую смесь дополнительно подают на смешение диоксид кремния и проводят обжиг в слабо восстановительной среде при влажности смеси (38 - 42)%, после чего гранулы охлаждают водой до температуры клинкера не более 100°C и отходящих из печи газов до температуры не более 140° - 160°C.

При этом предпочтительным является состав шихты при соотношении исходных компонентов (в % масс.):

Глинистый компонент - 4.8 - 5.0

Песок - 13.0 - 15.0

Кремнегель - 3.9 - 4.1

Известняк - Остальное

В качестве глинистого компонента предпочтительно использовать смесь глины Латненского месторождения с каолином.

Помол продукта предпочтительно проводить в две ступени, вначале до остатка на сите N 0.08 мм не более 15% продукта, затем 0 %.

Пример осуществления способа.

В качестве сырья были использованы: белый известняк Приокского месторождения, глина Латненского месторождения, каолин, песок Люберецкого месторождения, кремнегель - побочный продукт производства Воскресенского химкомбината.

Химический состав сырья приведен в таблице 3.2.1.

Приготовление сырьевой смеси проводили в двухкамерной мельнице с шаровой загрузкой. Помол известняка и песка проводили совместно при влажности 38.8%. Глину готовили в глиноболтушке, туда же вводили кремнегель.

Смешивали 77.4% известняка, 2.5% глины, 2.5% каолина, 13.6% песка и 4.0% кремнегеля.

Приготовленную смесь с влажностью около 40% обжигали во вращающейся печи при температуре за цепной завесой 630° - 680°C в слабо

восстановительной среде при разрежении в пыльной камере до 20 мм водяного столба.

После обжига получили продукт в виде гранул размером 10 - 15 мм, которые резко охлаждали путем впрыскивания воды на обресе холодного конца печи.

При этом температура за цепной завесой была равна 660° – 700 °С, а температура отходящих газов была не более 160°С.

Насыпной вес гранул был равен 1.650 кг/дм³, помол вели до остатка просеиваемого материала на сите N 0.08 мм не более 15%, при повторном помоле – 0 %.

В результате осуществленного способа был получен алюмосиликат кальция общей химической формулы $nCaO_mSiO_2pAl_2O_3$ с содержанием до 80% гамма модификации ортосиликата кальция, остальное - алюмосиликаты и ферриты кальция, не обладающие гидравлическими свойствами.

Продукт имел белый цвет со степенью белизны 75 - 87%; массовую долю воды и летучих веществ - не более 1.5%; веществ, нерастворимых в HCl, - не более 1%; веществ, растворимых в воде, - не более 1.5%; свободного оксида кальция - не более 0.25%; рН = 10.0 - 11.8%; маслосмкость - не более 25 г/100 г продукта.

Преобладание в составе продукта - саморассыпающейся гамма-модификации ортосиликата кальция придаёт наполнителю высокую степень размалываемости при помоле.

Высокая удельная поверхность полученного материала позволяет рекомендовать его в качестве адсорбента для очистки отходящих газов и сточных вод, а также наполнителя композиционных материалов, резины, строительных смесей, жаростойких пигментов, красочных составов, конструкционных пластмасс, например, полиамида-6, цементов и сухих строительных смесей.

Выводы по инновационной технологии промышленного получения (13 т/ч) **синтетического алюмосиликатного соединения кальция** в качестве компонента вещественного состава керамических жаростойких пигментов.

1. Технология получения алюмосиликатного соединения кальция, включает в себя смешение размолотого глинистого компонента с размолотым известняком, обжиг сырьевой смеси при повышенной температуре, помол целевого продукта, отличающийся тем, что на смешение дополнительно подают диоксид кремния, обжиг проводят в слабовосстановительной среде при влажности смеси 38 - 42 мас.%, после чего гранулы охлаждают водой до температуры клинкера не более 100°С и отходящих газов до температуры 140 - 160°С.

2. Технология отличается тем, что на смешение подают исходные компоненты при следующем их соотношении, мас. %:

Глинистый компонент - 4,8 - 5,0 // Песок - 13,0 - 15,0 //

Кремнегель - 3,9 - 4,1 // Известняк – Остальное.

3. Технология отличается тем, что в качестве глинистого компонента используют смесь рыжей глины Латненского месторождения и каолина.

Таблица 3.2.1. Химический состав сырья

	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂	Проч.	Сумма
Глина	19.92	46.62	27.88	1.72	0.96	0.12	0	1.08	1.70	100
Каолин	12.73	46.14	39.08	0.55	0.36	0.00	0	0.80	0.34	100
Известняк	40.26	4.55	0.71	0.36	50.45	2.43	0	0.00	1.24	100
Песок	1.06	96.04	1.46	0.31	0.30	0.02	0	0.00	0.81	100
Кремнегель*										

* Кремнегель содержит 70% SiO₂, 12% AlF₃, 18% Al(OH)₃.

3.3. Результаты промышленных испытаний интенсивного способа производства пигментов жаростойких механоактивированных

Для увеличения объёма производства керамических высокотемпературных пигментов в три раза предложено механоактивировать пигмент Дулёвского красочного завода в смеси с механоактивированным высокотемпературным наполнителем в соответствии с формулой изобретения.

«НОУ-ХАУ» Академика АРИТПБ, к.т.н. Кузьминой Веры Павловны.

«Пигмент жаростойкий механоактивированный»

Технология предназначена для химической промышленности и для получения декоративных покрытий изделий из керамики, стекла, стали и чугуна, а также высокотемпературных красок специального назначения. Жаростойкий пигмент содержит 66,7 масс.% механоактивированного синтетического или природного высокотемпературного минерала с температурой разложения выше температуры переработки рабочей шихты для получения жаростойкого пигмента.

Это может быть алюмосиликатное соединение кальция (П 2120914).

Это может быть алюмосиликат кальция типа волластонита (авторское свидетельство СССР N 885221, С 01 В 33/24, 1981).

Это может быть *алюмосиликата кальция* (патент РФ N 2078037, С 01 В 33/26, 27.04.97).

Это может быть любой механоактивированный наполнитель с температурой термического разложения не ниже 850 °С и белизной не менее 90% абсолютной шкалы, указанный ниже в таблице 3.3.1.

Технические характеристики механоактивированных минералов 3.3.1.

№№ примера	Эталон пигмента THE PANTONE	Цвет пигмента	Минерал*)	Область применения **)	pH	Твердость по Моосу *)	Температурного разложения, °С *)	Критическая объемная концентрация пигмента, %	Технологические характеристики		Уд. поверхность пигмента, м²/г
									Вид мелющих тел	Ускорение	
1	2	3	4	5	6	7	9	9	10	11	12
1	Е 101-1 №1945	Малиновый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Металлические	10g	7000
2	Е 175-2 Х Н 290-10 U № 668	Фиолетовый	Кварцит	1-15	7,0 - 9,0	7	870	27,5	Порфириновые	20g	11000
3	Е 329-1 № 448	Зелено-черный	Цеолит	1-7	8,5 - 9,5	5 - 5,5	150 - 170	25	Уралитовые	15g	10000
4	Е 190-1 № 2757	Фиолетово-синий	Алюмо-силикат кальция	1-7, 11-15	10,5 - 11,5	3,5	1350	25,5	Металлические	10g	9000
5	Е 293-1 № 576 Х Н 465-10 U	Ярко-зеленый	Кальцит	1-7	9,3 - 9,7	3,0	900	26	Металлические	15g	10000
6	Е 309-2 № 3965 Х Н 595-2 U	Лимонно-желтый	Волластонит	1-15	9,0 - 10,0	4,5 - 5	1200	27	Металлические	15g	10000
7	Е 49-1 №1595	Ярко-оранжевый	Клиноэнастатит	1-7	8,0- 9,0	6,0	1557	25	Металлические	15g	11500
8	Е 311-4 № 3975	Лимонный	Волластонит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Порфириновые	20g	9000
9	Е 289-1 №575	Болотно-зеленый	Кальцит	1-7	9,3 - 9,7	3,0	900	26	Уралитовые	15g	10000
10	Е 73-1 № 1795 Х Н 205-2 U	Алый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Уралитовые	15g	10000
11	Е 257-3 № 5463	Морская волна	γ-двухкальцевый силикат	1-7,15	9,5 - 10,5	5,0	580	25,5	Винипластовые	20g	15000
12	Е 318-3 № 161	Коричневый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Порфириновые	10g	7000
13	Е 167-3 № 5125	Лиловый	Жильный кварц	1-15	7,0 - 9,0	6-7	573	25,5	Металлические	20g	9000
14	Е 118 -1	Розовый	Глинозем "Прокаль"	1-15	4,0 - 6,0	7,0	2050	25,5	Металлические	20g	9000

1. Пигмент жаростойкий, содержащий минерал природного или искусственного происхождения, механоактивированный с измельчением при воздействии центробежной силы более 9,8 g и жаростойкий цветоноситель, взятые при следующем соотношении, мас. %:

Механоактивированный минерал – 66,7 усреднённых мас. %

Цветоноситель жаростойкий – 33,3 усреднённых мас. %

отличающийся тем, что жаростойкий цветоноситель представляет собой гомогенную смесь белого цветоносителя оксида циркония и цветного жаростойкого цветоносителя, взятых в массовом отношении 2:1, при этом цветной жаростойкий цветоноситель представляет собой цветное стекло (П 1384548), включающее SiO_2 , BaO, CaO, Na_2O , K_2O , отличающееся тем, что с целью получения насыщенного фиолетового цвета оно содержит дополнительно MnO_2 при следующем соотношении компонентов в мас. %: SiO_2 – 72,0-73,8; BaO 1-2; CaO 7-7,5; Na_2O 14,0-15,5; K_2O 1,5-2,5; MnO_2 1-2.

2. Механоактивированный бесцветный минерал по п.1, характеризуется белизной, равной 90% и более.

3. Пигмент по п. 1, отличающийся тем, что он содержит механоактивированный минерал с температурой разложения выше температуры переработки получаемого жаростойкого механоактивированного пигмента. Температура разложения в соответствии с температурой переработки жаростойких пигментов - в пределах не менее 1400°C.

4. Механоактивированный бесцветный минерал по п.1, предварительно механоактивирован в активаторе планетарного типа в непрерывном или непрерывно-периодическом потоке с ускорением более 9,8 g до снижения межфазовой энергии.

5. Цветоноситель жаростойкий любой из ассортимента Дулёвского красочного завода из таблицы 1.1.4.

6. Пигмент ЖАРОСТОЙКИЙ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он содержит дополнительно гидрофобную добавку в виде стеарата кальция в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

7. Пигмент по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он содержит дополнительно, для снижения растрескивания масс и улучшения смачиваемости пигмента дисперсионной средой, добавку в виде стеарата алюминия в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

8. Пигмент по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он содержит дополнительно добавку, диспергирующий агент, в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

9. Пигмент по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что он содержит дополнительно добавку, повышающую степень сродства жаростойкого пигмента с окрашиваемой композицией, в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

10. Способ получения жаростойкого пигмента, заключающийся в том, что выполняют механоактивацию с измельчением минерала природного или искусственного происхождения с технологическими добавками при воздействии центробежной силы, смешивают механоактивированный минерал с жаростойким цветоносителем (Табл. 1.1.2.), подвергают полученную смесь повторной механоактивации в том же режиме, отличающийся тем, что одновременно с механоактивацией минерала осуществляют загрузку в соответствующие расходные бункеры красящих продуктов - белого цветоносителя - оксида циркония и цветного цветоносителя - по меньшей мере, одного из красящих продуктов, а именно, любой из ассортимента Дулёвского красочного завода (Табл. 1.1.2.) или фиолетовый жаростойкий пигмент по (П 1384548), или дозируют и взвешивают заданные количества указанных красящих продуктов в соответствующих долях цветообразующих продуктов по заказанному эталону цвета Европейской пантографической шкалы PANTONE "CMYK", причем белый цветоноситель берут в количестве, большем количества цветного цветоносителя в 2,0 раза, после чего белый и цветной цветоносители в вышеуказанном количестве транспортируют в первый смеситель непрерывного принудительного действия и смешивают до получения гомогенной смеси цветоносителя, а механоактивированный минерал дозируют, взвешивают и транспортируют во второй смеситель непрерывного принудительного действия, причем используют бесцветный минерал, характеризующийся белизной, равной 90% и более, предварительно механоактивированный в непрерывном или непрерывно-периодическом потоке с ускорением не менее 9,8 g до снижения межфазовой энергии, и производят смешивание этого минерала с цветоносителем во втором смесителе, куда одновременно с механоактивированным минералом подают полученную гомогенную смесь жаростойкого цветоносителя с технологическими добавками, а механоактивацию полученной смеси осуществляют в вышеуказанном режиме до снижения межфазовой энергии и

затем полученный пигмент упаковывают в потребительскую тару, не ухудшающую в процессе хранения качество полученного продукта, жаростойкого механоактивированного пигмента, до момента нарушения целостности заводской упаковки.

11. Способ получения пигмента по п. 10, отличающийся тем, что дополнительно выполняют загрузку в соответствующие расходные корректировочные бункеры, по меньшей мере, одного из красящих продуктов цветного цветоносителя в соответствии с заданной рецептурой, затем их дозируют, взвешивают и транспортируют в первый смеситель непрерывного принудительного действия.

13. Способ получения пигментов по любому из пп. 10 и 11, отличающийся тем, что дополнительно во второй смеситель непрерывного принудительного действия подают из расходных бункерочков, по меньшей мере, одну из добавок по пп.6-9.

Выбор жаростойких цветоносителей, пигментов Дулёвского красочного завода (см. Таблица 1.1.2.) или смесь пигментов (см. Таблица 3.3.2.), или любой пигмент по патенту РФ № 2330820.

Предлагаемое изобретение относится к стекольной промышленности и может быть использовано в производстве стекла, окрашенного в массу, вырабатываемого различными методами, в том числе и высокопроизводительным флоат-способом.

Уровень техники заключается в том, что стекла, окрашенные в массу, получают путем введения в шихту и, соответственно, в стекломассу веществ, придающих стеклу окраску и определенные светотехнические характеристики.

Цвет стекла, его светотехнические характеристики определяются, в основном, видом, количеством, соотношением вводимых красителей, а также составом исходного стекла и условиями его варки. Сложность процесса варки цветных стекол обусловлена специфичностью и индивидуальностью используемых красящих агентов, а также необходимостью отработки технологического режима варки и выработки таких стекол.

Эффекты использования для варки стекла отдельных красителей изложены во многих источниках, например: И. Коцик, И. Небреженский, И. Фандерлик «Окрашивание стекла». - М.: Стройиздат. 1983. - С.42-77.

Если в состав стекла входят несколько красителей, то цвет стекла, интенсивность окрашивания, его светотехнические характеристики

являются результатом сложного взаимодействия между ними, а также зависят от состава и окислительно-восстановительных условий варки стекла.

В качестве красителей используют соединения, в основном, оксиды, реже металлы элементов ряда: Fe, Co, Se, Ti, Cr, Ni, Mn, V, W, редкоземельные элементы и другие, в различных количествах и сочетаниях. Многие красители дефицитны, дороги, токсичны, мало технологичны, например, из-за высокой степени улетучивания. Поэтому в практике чаще всего производят окрашенное в массе стекло с ограниченным набором красителей, так как такое стекло легче варится, упрощаются экологические вопросы и уменьшаются затраты на его изготовление. Обычно для каждого цвета предлагается свой набор красящих веществ и добавок, регулирующих окислительно-восстановительные условия варки.

Так, в патенте РФ №2178393, МПК C03C 3/087, 4/02 для получения зеленого теплопоглощающего стекла на базе состава основного листового стекла, мас. %: SiO_2 - 68-72; Al_2O_3 - 0,3-4,0; CaO - 7-10; MgO - 3-4,5; Na_2O - 9-14; Fe_2O_3 - 0,3-1,0; SO_3 - 0,3-0,5, помимо традиционных сырьевых материалов (кварцевого песка, доломита, мела, пегматита, кальцинированной соды, сульфата натрия) и железосодержащего компонента для варьирования степени зеленого окрашивания теплопоглощающего стекла в шихту дополнительно вводят сульфат калия, смесь кобальт-титансодержащих компонентов и графита.

Однако с использованием указанных компонентов не удастся получить различные оттенки зеленого цвета.

В патенте РФ №2255912 (МПК C03C 3/087, 4/02) для получения стекла голубого оттенка предлагается в качестве основных красителей использовать оксиды железа и оксид марганца, и, кроме того, оно может содержать в качестве красителей один из элементов Cr, Co, Se, Ce, V, Ti. Недостатком данного состава является достаточно большой набор красителей, что усложняет процесс его производства.

В патенте 2136619 (МПК C03C 6/02, 1/00), взятом в качестве ближайшего прототипа, предлагается для получения теплопоглощающего стекла широкой цветовой гаммы на основе базисных составов листового стекла использовать ограниченный набор красителей - элементы Fe, Co, Se и стабилизаторы варки - Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl, а формирование требуемых центров окраски осуществлять путем подбора их количеств и

соотношений, а также направленным регулированием окислительно-восстановительного потенциала стекломассы.

Недостатком данного способа является высокая степень улетучивания отдельных красителей и, как следствие, технологическая сложность корректировки рецептурного состава красителей для регулирования необходимого окислительно-восстановительного потенциала и степени окрашивания стекломассы, а также недостаточная интенсивность окрашивания стекол.

3. Раскрытие изобретения

Задача, решаемая заявляемым техническим решением, состоит в разработке способа производства стекла, окрашенного в массу, в котором снижение степени улетучивания красителей, повышение интенсивности окрашивания стекломассы и регулирование цветовой гаммы стекол, предлагается осуществлять за счет механодиспергирования и механоактивации исходных окрашивающих агентов, или их смесей, в том числе смесей с компонентами стекольной шихты.

Методы высокоинтенсивного механического диспергирования и механоактивации веществ используется в нанотехнологиях как один из способов получения наноразмерных частиц величиной - 10-100 нм. Известно, что резкое уменьшение размера частиц приводит к изменению их свойств по сравнению с макрообъемом для одного и того же материала и позволяет придавать известным материалам новые свойства. Нанотехнологии используют, в частности, для получения стекол со специальными свойствами для электроники, как сырье для получения кварцевого стекла.

Так наночастицы SiO_2 , полученные посредством AEROSIL-процесса, обладают, благодаря своей дисперсности, высокой склонностью к остекловыванию и используются как сырье для получения кварцевого стекла. («Пирогенные наноксиды в качестве сырья для стекла и керамики» - ж. «Стекло и керамика». - 2006. - №8. - С.38-39).

Поставленная задача решается благодаря тому, что в заявляемом способе производства стекла, окрашенного в массу, путем составления шихты с последующей варкой и выработкой, в котором для снижения степени улетучивания красителей и повышения интенсивности окрашивания стекломассы по крайней мере один из красителей элементов ряда: Fe, Co, Se, Cr, Mn, Ni, Ti, Cd, Cu, V, W, Sb, Mo, Au, Ag, редкоземельные элементы или их смеси, или по крайней мере смесь одного из красителей с одним или несколькими компонентами шихты,

предпочтительно с компонентами шихты с большей твердостью, чем краситель, предварительно механоактивируют в агрегатах высокоинтенсивного измельчения. Высокоинтенсивный помол осуществляется в различных газовых средах, например воздушной, инертной, восстановительной, окислительной, нейтральной.

Механоактивированные вещества в зависимости от интенсивности обработки и от вида обрабатываемого исходного вещества имеют дисперсность частиц, характерную для механоактивации в агрегатах интенсивного измельчения - от 10 до 100 нм, которые находятся чаще всего в агрегированном состоянии с размером агрегированных частиц преимущественно от 1 до 80 мкм.

Новым в заявляемом способе является то, что для окрашивания стекломассы используют механоактивированные красители или их смеси, в том числе смеси красителей с компонентами шихты, предпочтительно с компонентами шихты большей твердости, чем краситель.

Эти признаки являются существенными, так как благодаря их совокупности достигается поставленная задача.

Предварительная механоактивация красителей и их смесей в различных сочетаниях между собой и с компонентами шихты позволяет повысить интенсивность окрашивания, получать стекла различной цветовой гаммы, снизить потери красителей за счет многофакторных причин, таких как наноразмерные эффекты, межфазные поверхностные взаимодействия между красителями и компонентами шихты, механохимический синтез и другие.

Совместный интенсивный помол смесей красителей может приводить к возникновению новых центров окраски за счет образования твердых растворов, возникновению коллоидного окрашивания, образованию соединений типа шпинелей, к изменению характера протекания окислительных процессов в них. Интенсивное измельчение красителей, смесей красителей с компонентами шихты в разных средах также способствует возникновению новых центров окраски, получению новых фаз.

Совместным высокоинтенсивным измельчением красителей и отдельных компонентов шихты можно повысить интенсивность окрашивания за счет уменьшения степени улетучивания красителей, изменения времени и скорости взаимодействия красителей с компонентами шихты в процессе варки. Так в процессе помола красителей (Fe, Co, Se и другие) с SiO_2 происходит, как показал

микроскопический анализ, вбивание частиц в пустоты кристаллов SiO_2 , за счет чего уменьшается их улетучивание (например, улетучивание селена), замедляются процессы окисления (например, окисление железного порошка). Уменьшение улетучивания селена можно достичь также совместным помолом Se с мелом, доломитом и другими сырьевыми компонентами.

В примерах 1-6 представлены результаты лабораторных варок стекол, окрашенных в массу с использованием механоактивированных красителей и их смесей, в том числе и с отдельными компонентами шихты.

Предварительный высокоинтенсивный помол и механоактивацию красителей и их смесей осуществляли на лабораторной центробежно-планетарной мельнице, конструкция которой позволяет изменять степень воздействия на измельченный материал путем варьирования скорости вращения барабанов с навеской красителей и измельчающими шарами. Размер частиц определяли при помощи оптического микроскопа МБС-9. Механоактивацию проводили при относительных скоростях воздействия $V=4, 6, 8$ отн. ед., соответственно, 2500-3400-4150 оборотов в минуту. Механоактивацию красителей осуществляли в различных газовых средах - воздушной, инертной (аргон).

Пример 1

В готовую шихту основного состава листового стекла, мас. %: SiO_2 - 71,7; Na_2O - 13,6; Al_2O_3 - 1,4; Fe_2O_3 - 0,4; CaO - 0,7; MgO - 3,8; Na_2O - 13,8; SO_3 - 0,4, мас. %, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок железа в количестве 0,16 г на 100 г стекломассы. Механоактивацию красителя осуществляли при двух режимах обработки:

1-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут.

2-й режим: инертная среда (аргон), скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут и домол - со скоростью вращения 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

По первому режиму обработки был получен порошок темно-серого цвета со средним размером агрегированных частиц от 6 до 7 мкм.

По второму режиму обработки - порошок светло-серого цвета со средним размером агрегированных частиц от 12 до 23 мкм. Варку стекломассы производили в идентичных условиях - в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса с использованием порошка, обработанного в режиме 1, окрашенная в массу, имела насыщенный зеленый цвет. Сваренная стекломасса с использованием порошка, обработанного в режиме 2, окрашенная в массу, имела зеленовато-голубой цвет.

Пример 2

В готовую шихту основного состава листового стекла (аналогично примеру 1), содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителей вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,2 г на 100 г стекломассы, содержащий металлический селен и оксид кобальта в соотношении 5:1. Режим обработки: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут. Обработанный порошок темно-серого цвета, средний размер агрегированных частиц от 30 до 40 мкм.

Варку стекломассы производили в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела сиреневый цвет.

Пример 3

В готовую шихту состава листового стекла (аналогично примеру 1), содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводится предварительно механоактивированный порошок, в количестве 0,153 г на 100 г стекломассы, содержащий металлический селен и оксид кобальта в соотношении 5:2. Режим обработки: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут. Обработанный порошок черного цвета, средний размер агрегированных частиц от 30 до 40 мкм.

Варку стекломассы производили в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100

мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела насыщенный фиолетовый цвет.

Пример 4.

В готовую шихту состава стекломассы, мас. %: SiO_2 - 70,6; Al_2O_3 - 3,5; CaO - 9,1; MgO - 0,4; Na_2O - 15; SO_3 - 0,4; Fe_2O_3 - 0,1; содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводится предварительно механоактивированный порошок, в количестве 0,53 г на 100 г стекломассы, содержащий кварцевый песок и металлический селен в соотношении 30:1. Механоактивацию порошка осуществляли при двух режимах обработки:

1-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут и домол при скорости 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

2-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

По первому режиму обработки был получен порошок черного цвета с размером частиц от 3 до 6 мкм.

По второму режиму обработки - порошок красно-коричневого цвета с размером частиц 10-18 мкм.

Варку стекломассы осуществляли в идентичных условиях в температурно-временном режиме, аналогичном в примерах 1-3.

По первому режиму обработки - сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела насыщенный розовый цвет.

По второму режиму обработки - сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела светло-розоватую окраску.

Пример 5.

В готовую шихту основного состава листового стекла, аналогичного примеру 1, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,5 г на 100 г стекломассы, содержащий смесь кварцевого песка и железного порошка в соотношении 30:1.

Режим обработки смеси: среда аргон, скорость вращения барабанов - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 8 минут, домол при скорости 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

Обработанная смесь - мягкий порошок серебристого цвета, размер частиц от 1 до 3 мкм.

Варку производили в электрической лабораторной печи при температуре $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, насыщенного голубого цвета.

Пример 6.

В готовую шихту основного состава листового стекла, аналогичного примеру 1, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,16 г на 100 г стекломассы, содержащий смесь металлического порошкообразного железа и оксида меди в соотношении 1,8:1.

Режим обработки смеси: воздушная среда, скорость вращения барабанов - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

Обработанная смесь - порошок темно-серого цвета, размер агрегированных частиц от 6 до 10 мкм. Варку стекломассы производили аналогично примерам 1-5. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела голубой цвет.

Сущность изобретения заключается в способе производства стекла, окрашенного в массу, путем составления шихты с последующей варкой и выработкой, в котором для снижения степени улетучивания красителей и повышения интенсивности окрашивания стекломассы по крайней мере один из красителей элементов ряда: Fe, Co, Se, Cr, Ni, Mn, Ti, Cd, Cu, V, W, Sb, Mo, Au, Ag, редкоземельные элементы или их смеси, или по крайней мере смесь одного из красителей с одним или несколькими сырьевыми компонентами шихты, предпочтительно с компонентами шихты с большей твердостью, чем краситель, предварительно механоактивируют в агрегатах высокоинтенсивного помола до размера частиц от 10 до 100 нм, в агрегированном виде - от 1 до 80 мкм.

1

1384548

2

Изобретение относится к производству цветного стекла и может быть использовано для изготовления сортовой посуды, изделий декоративного назначения и отделочных материалов.

Цель изобретения - получение стекла фиолетового цвета, повышение его плотности и снижение температуры варки.

В таблице приведены конкретные составы стекол и их свойства.

Компоненты и показатели	Состав		
	1	2	3
SiO_2	72,0	73,0	73,8
Na_2O	15,5	15,0	14,0
K_2O	2,5	2,0	1,5
CaO	7,0	7,5	7,2
BaO	2,0	1,0	1,5
MnO_2	1,0	1,5	2,0
Светопреломление	1,5210	1,5177	1,5187
Плотность, г/см ³	2,52	2,50	2,51
Химическая стойкость к			
воде, %	99,62	99,57	99,67
концентрированной HCl , %	99,76	99,76	99,77
35% NaOH	98,14	98,18	98,10
Микротвердость, кг/мм ²	508,2	489,0	554,0
Температура размягчения, °C	561	572	569

Продолжение таблицы

Компоненты и показатели	Состав		
	1	2	3
Температура варки, °C	1390	1390	1390
Цвет	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый

15

Состав стекла готовят следующим образом.

Взвешенные в заданных количествах компоненты смешивают в агатовой ступке мокрым способом (в спирте) в течение 30-40 мин, затем путем просушивания при 60-70°C удаляют спирт. Полученную шихту засыпают в корундизовые тигли и загружают в электрическую печь. Варку стекла осуществляют при 1390±10°C с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Закалку синтезированного стекла производят на воздухе, отжиг при 500°C в течение 40 мин.

Стекло является малокомпонентным, недорогим, не содержит в своем составе токсичных веществ. Кроме того, указанный состав дает возможность без использования окиси свинца получить цветное стекло фиолетового цвета, обладающее высоким показателем светопреломления.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Цветное стекло, включающее SiO_2 , BaO , CaO , Na_2O и K_2O , отличающееся тем, что, с целью получения стекла фиолетового цвета, повышения его плотности и снижения температуры варки, оно дополнительно содержит MnO_2 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO_2	72,0-73,8
BaO	1-2
CaO	7,0-7,5
Na_2O	14,0-15,5
K_2O	1,5-2,5
MnO_2	1-2

55

Способ отличается тем, что механоактивацию осуществляют в различных газовых средах - воздушной, окислительной, восстановительной и инертной.

Глава 4 Пигмент жаростойкий механоактивированный. Технологический регламент

Технология предназначена для химической промышленности и для получения декоративных покрытий изделий из керамики, стекла, стали и чугуна, а также высокотемпературных красок специального назначения. Жаростойкий пигмент содержит 66,7 масс.% механоактивированного синтетического или природного высокотемпературного минерала с температурой разложения выше температуры переработки рабочей шихты для получения жаростойкого пигмента.

Это может быть алюмосиликатное соединение кальция (П 2120914).

Это может быть алюмосиликат кальция типа волластонита (авторское свидетельство СССР N 885221, С 01 В 33/24, 1981).

Это может быть алюмосиликата кальция (патент РФ N 2078037, С 01 В 33/26, 27.04.97).

Это может быть любой механоактивированный наполнитель с температурой термического разложения более 850 °С, но не ниже температуры переработки получаемого жаростойкого механоактивированного пигмента (Табл. 1.1.2.) и белизной не менее 90% абсолютной шкалы, указанный ниже в таблице 3.3.1.

Технические характеристики механоактивированных минералов приведены в таблице 4.1.

№№ примера	Эталон пигмента THE PANTONE	Цвет пигмента	Минерал*)	Область применения **)	pH	Твердость по Моосу *)	Температурного разложения, °C *)	Критическая объемная концентрация пигмента, %	Технологические характеристики		Уд. поверхность пигмента, м²/г
									Вид мелющих тел	Ускорение	
1	2	3	4	5	6	7	9	9	10	11	12
1	Е 101-1 №1945	Малиновый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Металлические	10g	7000
2	Е 175-2 Х Н 290- 10 U № 668	Фиолетовый	Кварцит	1-15	7,0 - 9,0	7	870	27,5	Порфириновые	20g	11000
3	Е 329-1 № 448	Зелено-черный	Цеолит	1-7	8,5 - 9,5	5 - 5,5	150 - 170	25	Уралитовые	15g	10000
4	Е 190-1 № 2757	Фиолетово-синий	Алюмосиликат кальция	1-7, 11-15	10,5 - 11,5	3,5	1350	25,5	Металлические	10g	9000
5	Е 293-1 № 576 Х Н 465- 10 U	Ярко-зеленый	Кальцит	1-7	9,3 - 9,7	3,0	900	26	Металлические	15g	10000
6	Е 309-2 № 3965 Х Н 595- 2 U	Лимонно-желтый	Волластонит	1-15	9,0 - 10,0	4,5 - 5	1200	27	Металлические	15g	10000
7	Е 49-1 №1595	Ярко-оранжевый	Клиноэпстатит	1-7	8,0- 9,0	6,0	1557	25	Металлические	15g	11500
8	Е 311-4 № 3975	Лимонный	Волластонит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Порфириновые	20g	9000
9	Е 289-1 №575	Болотно-зеленый	Кальцит	1-7	9,3 - 9,7	3,0	900	26	Уралитовые	15g	10000
10	Е 73-1 № 1795 Х Н 205- 2 U	Алый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Уралитовые	15g	10000
11	Е 257-3 № 5463	Морская волна	γ-двухкальцевый силикат	1-7,15	9,5 - 10,5	5,0	580	25,5	Винипластовые	20g	15000
12	Е 318-3 № 161	Коричневый	Барит	1,2,8,9, 10,15	6,5 - 8,0	3 - 3,5	1149	25	Порфириновые	10g	7000
13	Е 167-3 № 5125	Лиловый	Жильный кварц	1-15	7,0 - 9,0	6-7	573	25,5	Металлические	20g	9000
14	Е 118 -1	Розовый	Глинозем "Прокаль"	1-15	4,0 - 6,0	7,0	2050	25,5	Металлические	20g	9000

В любой Европейской пантографической шкале THE PANTONE доля цветообразующих элементов берется из расчета эталона цвета каждого отдельно взятого цветообразующего (базового) элемента, принимаемого за 100 долей и называемого 100%-ной плашкой, например, THE PANTONE “СМУК” имеет четыре эталона цвета цветообразующих элементов: С = 100 (процесс-голубого С), М = 100 (процесс-красного С), Y = 100 (процесс-желтого С) и К = 100 (процесс-черного С), из которых составляются все цветовые эталоны. При этом цветообразующие элементы не смешиваются, а наносятся в заданном соотношении единичными элементами на каждую единицу площади эталона PANTONE “СМУК”.

В предлагаемом способе получения декоративного жаростойкого состава цветоносители жаростойкие смешиваются в долях пантонного заданного эталона цвета.

Кристаллическая структура во многом определяет все свойства получаемых жаростойких механоактивированных пигментов, характеризующие их поведение при технологической переработке. При этом все пигменты даже самые высокодисперсные состоят из кристаллических агрегатов, а не из монокристаллов.

Цвет пигментов является одной из основных потребительских характеристик.

1. Пигмент жаростойкий, содержащий минерал природного или искусственного происхождения, механоактивированный с измельчением при воздействии центробежной силы не менее 9,8 g и жаростойкий цветоноситель, взятые при следующем соотношении, мас. %:

Механоактивированный минерал – 66,7 мас. %

Цветоноситель жаростойкий – 33,3 усреднённых мас. %

отличающийся тем, что жаростойкий цветоноситель представляет собой гомогенную смесь белого цветоносителя - диоксида титана рутильной формы и/или оксида циркония и цветного жаростойкого цветоносителя, взятых в массовом отношении 2:1, при этом цветной жаростойкий цветоноситель представляет собой, по меньшей мере, один из трех красящих продуктов, взятых для получения пигмента определенного цвета в заданных долях, соответствующих долям цветообразующих продуктов в эталоне цвета Европейской пантографической шкалы «СМУК», а именно процесс-голубой С красящий продукт – Пигмент голубой Дулёвского красочного завода (кобальто-алюминиевая шпинель) № 255, процесс-красный С красящий продукт – Пигмент красный Дулёвского красочного завода № 1024, процесс-

желтый С красящий продукт - Пигмент желтый Дулёвского красочного завода № 170.

2. Механоактивированный бесцветный минерал по п.1, характеризуется белизной, равной 90% и более.

3. Пигмент по п. 1, отличающийся тем, что он содержит механоактивированный минерал с температурой разложения выше температуры переработки получаемого пигмента. Температура разложения в соответствии с температурой переработки жаростойких пигментов - в пределах 850° - 1400°С.

4. Механоактивированный бесцветный минерал по п.1, предварительно механоактивирован в активаторе планетарного типа в непрерывном или непрерывно-периодическом потоке с ускорением не менее 9,8 g до снижения межфазовой энергии.

5. Пигмент по пп.1 - 4, отличающийся тем, что цветной жаростойкий цветоноситель содержит дополнительно процесс-черный С красящий продукт – Пигмент черный Дулёвского красочного завода № 1063 в количестве наименьшего общего кратного трёх цветообразующих КРАСЯЩИХ продуктов: процесс-голубой С, процесс-красный С, процесс-ЖЁЛТЫЙ С, при наличии долей чёрного цвета в пантонном эталоне заданного цвета.

6. Пигмент ЖАРОСТОЙКИЙ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он содержит дополнительно гидрофобную добавку в виде стеарата кальция в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

7. Пигмент по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что он содержит дополнительно, для снижения растрескивания масс и улучшения смачиваемости пигмента дисперсионной средой, добавку в виде стеарата алюминия в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

8. Пигмент по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что он содержит дополнительно добавку, диспергирующий агент, в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

9. Пигмент по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что он содержит дополнительно добавку, повышающую степень сродства жаростойкого пигмента с окрашиваемой композицией, в количестве от 0,5 до 1,5% от общей массы пигмента.

10. Способ получения жаростойкого пигмента, заключающийся в том, что выполняют механоактивацию с измельчением минерала природного или искусственного происхождения с технологическими добавками при воздействии центробежной силы, смешивают механоактивированный

минерал с жаростойким цветоносителем, подвергают полученную смесь повторной механоактивации в том же режиме, отличающийся тем, что одновременно с механоактивацией минерала осуществляют загрузку в соответствующие расходные бункеры цветоносителей жаростойких - белого цветоносителя - диоксида титана рутильной формы и/или оксида циркония и цветного цветоносителя - по меньшей мере, одного из красящих продуктов, а именно, процесс-голубой С красящий продукт – Пигмент голубой Дулёвского красочного завода (кобальто-алюминиевая шпинель) № 255, процесс-красный С красящий продукт – Пигмент красный Дулёвского красочного завода № 1024, процесс-желтый С красящий продукт - Пигмент желтый Дулёвского красочного завода № 170, дозируют и взвешивают заданные количества указанных красящих продуктов в соответствии с долями цветообразующих продуктов по заказанному эталону цвета Европейской пантографической шкалы PANTONE “СМУК”, причем белый цветоноситель берут в количестве, большем количества цветного цветоносителя в 2,0 раза, после чего белый и цветной цветоносители в вышеуказанном количестве транспортируют в первый смеситель непрерывного принудительного действия и смешивают до получения гомогенной смеси цветоносителя, а механоактивированный минерал дозируют, взвешивают и транспортируют во второй смеситель непрерывного принудительного действия, причем используют бесцветный минерал, характеризующийся белизной, равной 90% и более, предварительно механоактивированный в непрерывном или непрерывно-периодическом потоке с ускорением не менее 9,8 g до снижения межфазовой энергии, и производят смешивание этого минерала с цветоносителем во втором смесителе, куда одновременно с механоактивированным минералом подают полученную гомогенную смесь цветоносителя с технологическими добавками, а механоактивацию полученной смеси осуществляют в вышеуказанном режиме, и затем полученный пигмент из расходного бункера упаковывают в потребительскую тару, не ухудшающую в процессе хранения до нарушения целостности заводской упаковки, качество полученного продукта, жаростойкого механоактивированного пигмента.

11. Способ получения пигмента по п. 10, отличающийся тем, что дополнительно выполняют загрузку в соответствующие расходные корректировочные бункеры, по меньшей мере, одного из красящих продуктов цветного цветоносителя в соответствии с одним из пп. 4-9, затем их дозируют, взвешивают и транспортируют во второй смеситель непрерывного принудительного действия.

12. Способ получения пигментов по любому из пп. 10 и 11, отличающийся тем, что дополнительно во второй смеситель непрерывного принудительного действия подают из расходных бункерочков, по меньшей мере, одну из добавок по пп.5-9.

Выбор жаростойких цветоносителей, пигментов Дулёвского красочного завода (см. Таблица 1.1.4.) или смесь пигментов (см. Таблица 3.3.2.)

По согласованной с Потребителем программе для расширения цветовой гаммы в рецептуру жаростойкого цветоносителя перед механоактивацией допускается вводить дополнительно оттеночные жаростойкие пигменты при сохранении мас.%-ного соотношения цветного цветоносителя по формуле изобретения.

Указанный выше минерал п. 2 механоактивируют с измельчением при воздействии центробежной силы с ускорением не менее 9,8g в непрерывном потоке. Одновременно с этим в соответствующие расходные бункеры загружают оксид циркония (белый жаростойкий пигмент) и, по меньшей мере, один из вышеназванных цветных цветоносителей (см. табл. 3.3.2), дозируют и взвешивают их заданные количества в соответствии с эталоном цвета Европейской пантографической шкалы PANTONE «СМУК».

В первый смеситель непрерывного принудительного действия согласно рецептуре шихты транспортируют белый и цветные жаростойкие цветоносители, смешивают до получения гомогенной смеси. Во второй смеситель загружают механоактивированный жаростойкий минерал и полученную шихту из смеси жаростойких цветоносителей, подают одновременно непрерывным потоком смешивают и механоактивируют в планетарной мельнице непрерывного действия в вышеуказанном режиме. Готовый механоактивированный жаростойкий пигмент заданного цветового оттенка, согласованного с Заказчиком, подают в бункер на упаковку. Упаковывают жаростойкий пигмент в потребительскую тару, например в стеклотканевые мешки с полимерным вкладышем или ламинированные полиэтиленом во избежание контакта с окружающей средой для обеспечения сохранности полученных свойств конечного продукта – пигмента жаростойкого механоактивированного. Технология позволяет получить пигмент любого заданного цвета и оттенка в соответствии с согласованным эталоном в непрерывно-дискретном режиме в одном и том же технологическом цикле.

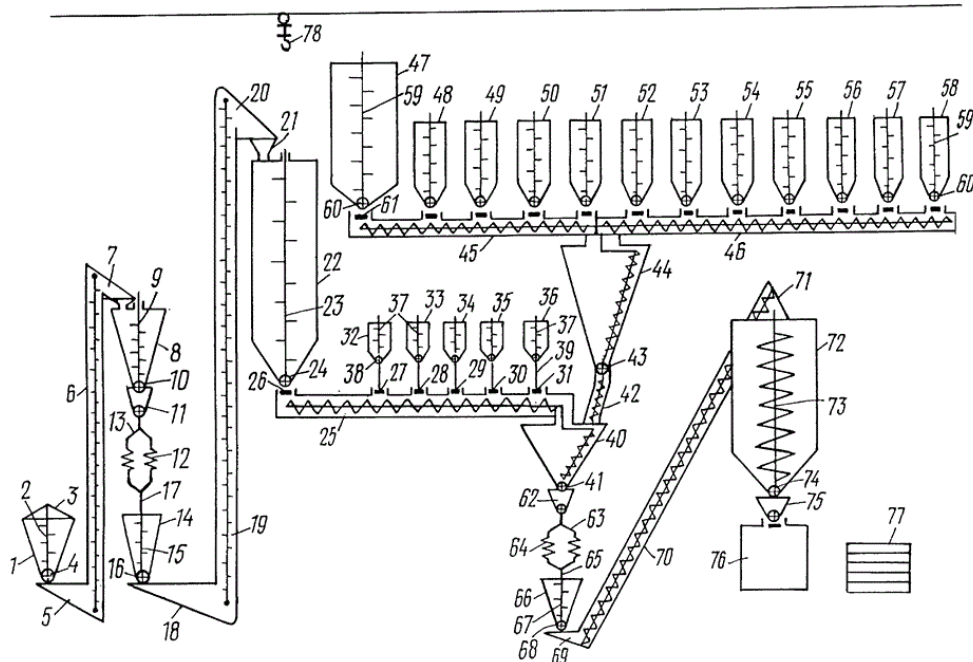


Рис. 3.3.1. Принципиальная аппаратурная схема производства жаростойких механоактивированных высокотемпературных пигментов под общим названием рецептур «КОЛОРИТ»

Данная линия для получения пигмента работает следующим образом.

Условно технологию получения жаростойких пигментов заданного цвета способом механоактивации можно разделить на два параллельно реализуемых процесса, а именно, механоактивацию жаростойкого минерала и приготовление жаростойкого цветоносителя из цветообразующих красящих продуктов, соединяющихся воедино в смесителе 40 непрерывно-дискретного принудительного действия в непрерывный процесс получения механоактивированного жаростойкого пигмента заданного эталона цвета.

Рассмотрим работу линии на примере получения малинового пигмента, соответствующего эталону Европейской пантографической шкалы THE PANTONE “СМУК” E 101-1 с параметрами: С = 20, М = 100, Y = 70. Удельная поверхность пигмента 7000 см.кв./г.

Загрузочная рецептура на тонну малинового пигмента:

Для

получения пигмента малинового цвета, например, в соответствии с эталоном пантографической шкалы на стадии механоактивации минерала на нож 3 приемного бункера 1 с ворошителем 2 опускаем с помощью кран-балки 78, расположенной над всем оборудованием технологической линии для получения пигментов, мягкий контейнер типа “Биг-Бэг” с порошкообразным минералом, например, баритом $BaSO_4$ и растариваем его. Из выходного отверстия бункера 1 посредством ячейкового питателя 4 подаем растаренный

барит во входной патрубок 5 элеватора 6. Из выходного патрубка 7 элеватора 6 растаренный барит попадает в расходный бункер 8 с ворошителем 9 и посредством ячейкового питателя 10 барит попадает в винтовой питатель-дозатор 11 с вариатором скорости подачи материала. Далее барит подают на механоактивацию в виброцентробежную мельницу 12 через распределительное устройство 13. Скорость подачи материала 0,5 кг/с, производительность мельницы 2500 кг/час, мельница загружена металлическими шарами, помол ведут при воздействии центробежной силы с ускорением, превышающим земное притяжение - 10 g. В бункер 14 с ворошителем 15 механоактивированный барит попадает через распределительное устройство 17. Ячейковый питатель 16 подает механоактивированный барит во входной патрубок 18, элеватор 19 транспортирует его через выходной патрубок 20 и входную воронку 21 - в бункер 22 где посредством ворошителя 23 осуществляется постоянное перемешивание механоактивированного минерала для равномерной загрузки ячейкового питателя 24. Из бункера 22 механоактивированный барит попадает в винтовой питатель 25 через тензометрические весы 26 с таким расчетом, чтобы его количество в реакционной смеси было равно 82,5% - 2062,5 кг.

В зависимости от рецептуры технологические добавки подаются из бункеров 32, 33, 34, 35, 36 на тензометрические весы 27, 28, 29, 30, 31 и взвешиваются в заданном количестве соответственно: стеарат кальция - 12,5 кг или 0,5% от общего веса реакционной смеси, антикоагуляционная добавка - аэросил — 12,5 кг или 0,5% от общего веса реакционной смеси, люминор красно-фиолетовый - 12,5 кг или 0,5% от общего веса реакционной смеси, добавка, повышающая степень сродства пигмента к органоразбавляемой окрашиваемой композиции - 12,5 кг или 0,5% от общего количества реакционной смеси, добавка, повышающая степень сродства пигмента к водоразбавляемой окрашиваемой композиции - 12, 5 кг или 0,5 % от общего количества реакционной смеси, стеарат алюминия - 12,5 кг или 0,5 % от общего веса реакционной смеси и подаются во входные патрубки для подачи добавок в винтовой питатель 25 на движущийся поток механоактивированного барита. В каждом бункере 32, 33, 34, 35, 36 размещен ворошитель 37 для обеспечения равномерной загрузки добавок в ячейковый питатель 38. От выходного патрубка каждого бункера 32, 33, 34, 35, 36 к входному патрубку винтового питателя 25 компоненты реакционной смеси поступают через соединительное устройство 39. Первичное перемешивание механоактивированного барита и технологических добавок

происходит в винтовом питателе 25. Через выходной патрубок винтового питателя 25 еще не окрашенная реакционная смесь поступает во второй планетарно-шнековый смеситель 40 непрерывного принудительного действия с ячейковым питателем 41. Над смесителем 40 располагается винтовой питатель 42, соединенный с ячейковым питателем 43 с помощью которых из первого планетарно-шнекового смесителя 44 непрерывного принудительного действия подается цветоноситель, приготавливаемый в нем параллельно процессу механоактивации минерала.

В отделение цветоносителя посредством кран-балки 78, расположенной над всеми расходными бункерами и передвигающийся вдоль по всей технологической линии для получения пигментов, красящие продукты транспортируются в расходные бункеры.

Над смесителем 44 расположены два винтовых питателя 45 и 46. В них происходит первичное смешение красящих цветообразующих продуктов, подаваемых последовательно-параллельно из расходных бункеров.

В винтовой питатель 45 подают из расходных бункеров красящие продукты: из бункера 47 - белый красящий продукт в количестве 312,5 кг или 12,5% от общего веса реакционной смеси, из бункера 48 - желтый светопрочный красящий продукт в количестве 46 кг или 1,8421% от общего веса реакционной смеси, из бункера 50 - красный 5С красящий продукт в количестве 65,8 кг или 2,6316% от общего веса реакционной смеси. В винтовой питатель 46 из расходных бункеров подают красящие продукты: из бункера 52 - голубой фталоцианиновый красящий продукт в количестве 13,2 кг или 0,5263% от общего веса реакционной смеси.

Во всех расходных бункерах 47, 48, 50, 52 непрерывно работают ворошители 59 для равномерной подачи красящих продуктов ячейковым питателем 60 на тензометрические весы 61.

Все цветообразующие красящие продукты поступают в первый планетарно-шнековый смеситель 44 непрерывного принудительного действия, перемешиваются в нем до гомогенного состояния и подаются во второй планетарно-шнековый смеситель 40 непрерывного принудительного действия, где перемешиваются до гомогенного состояния с механоактивированным минералом - баритом и технологическими добавками. Полученная реакционная смесь транспортируется посредством ячейкового питателя 41, винтового питателя 62, распределительного устройства 63 в виброцентробежную мельницу 64, где происходит помол реакционной смеси при воздействии центробежной силы, превышающей земное притяжение - 10 g. Полученный пигмент из мельницы 64 поступает

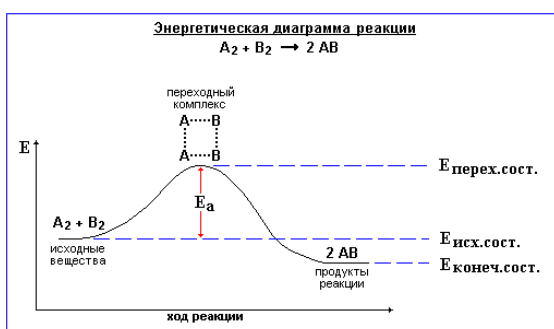
через соединительное устройство 65 в бункер 66, где он непрерывно перемешивается ворошителем 67 для равномерной подачи пигмента в ячейковый питатель 68.

Через ячейковый питатель 68 пигмент поступает во входной патрубок 69 наклонного винтового питателя 70, посредством которого он транспортируется в третий смеситель 72 принудительного непрерывного действия через выходной патрубок 71 питателя 70, расположенного над третьим смесителем 72 для хранения готового пигмента, где готовый продукт непрерывно перемешивается лопастями 73 и подается ячейковым питателем 74 в винтовой питатель 75, посредством которого запитывается упаковочная машина 76. Потребительскую упаковку с готовым малиновым пигментом из упаковочной машины 76 укладывают в транспортную тару 77.

Энергия активации http://cnit.ssau.ru/organics/chem1/P6_12.htm

Скорость химической реакции зависит от энергии ее активации. Эта энергия необходима для эффективного соударения молекул (частиц), приводящего к их взаимодействию.

- *Энергия активации* (E_a) - энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно.



Изменение энергии в ходе реакции

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где k - константа скорости реакции;
 e - основание натурального логарифма;
 E_a - энергия активации;
 R - универсальная газовая постоянная;
 T - температура по шкале Кельвина;
 A - коэффициент пропорциональности.

Уравнение Аррениуса

Энергия активации E_a равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех.сост.}} - E_{\text{исх.сост.}}$$

Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости реакции k с E_a :

Классификация первичных активных состояний, возникающих под действием механических сил и инициирующих механохимические процессы

Природа возникающего первичного активного центра	Типичные условия образования активного центра	Энергия образовавшихся центров
Свободный радикал	Разрушение ковалентных связей при разрушении линейных макромолекул, плоских сеток (например, в графите) и трехмерных систем (в отвержденных термо-реактивных смолах, вулканизаторах и т.д.) при всех видах механических воздействий	209...419 кДж/моль
Свободный ион	Разрыв ковалентных связей в макромолекулах, сетках ионных кристаллах, Разрушение атомных и молекулярных кристаллических решеток с одновременной ионизацией. Разрушение систем с ковалентными и смешанными связями	Соответствует природе иона и радикала
Ион-радикал	Разрушение систем с ковалентными и смешанными связями	То же
F-центр	Разрушение, например, ионных кристаллов и захваты электрона (3 эВ) в узле решетки, соответствующем вакансии отрицательного иона	До 300 кДж/моль
F'-центр	То же	- " -
V-центр	Разрушение ионных кристаллов в узле решетки, соответствующем вакансии положительного иона (положительная "дырка")	- " -

Природа возникающего первичного активного центра	Типичные условия образования активного центра	Энергия образовавшихся центров
Свободный электрон	Электронная эмиссия при разрыве твердых тел, нарушении контакта между фазами с различной электронной плотностью, а также при кавитации и трении	Зависит от источника; от $3 \cdot 10^2$ кДж/моль до $3 \cdot 10^6$ кДж/моль (от 1 эВ до 10^4 эВ)
Активный атом	Разрушение атомных кристаллических решеток и обнажение атомов на гранях, ребрах или дефекты с декомпенсацией межатомных сил сублимации	Зависит от расположения и может составлять от долей энергии другие плавления до энергии ей
Активная молекула	Разрушение молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений при декомпенсации межмолекулярных сил	То же
Вакансии аддендов	Разрушение комплексов по координационным связям	Зависит от типа комплекса ($251 \dots 376$ кДж/моль)
Промежуточ-механической макромолекуле.	Мгновенное перераспределение энергии удара в удар и типа активное состояние преобразования) ни природы вещества в один из же энергии соответствующих выше активных ствующей связи центров	Зависит от энергии активное состояние преобразования) ни природы вещества в один из же энергии соответствующих выше активных ствующей связи центров
Магма-плазма	Сосредоточенный удар острием шаемых или иная высокая концентрация связей. "Гомеханической энергии в небольшом локальном объеме. Обрывки молекул исходного вещества, сходные с продуктами термического разложения. Характерно для неорганических соединений. Для полимеров при сверхконцентрированном приложении механических сил возможно образование полимер-плазмы-полиради-кальных обрывков макроцепей	Выше энергии разрушаемых или высокая концентрация связей. "Гомеханической энергии в небольшом локальном объеме. Обрывки молекул исходного вещества, сходные с продуктами термического разложения. Характерно для неорганических соединений. Для полимеров при сверхконцентрированном приложении механических сил возможно образование полимер-плазмы-полиради-кальных обрывков макроцепей

**Глава 4 Технические условия. ПИГМЕНТЫ ЖАРОСТОЙКИЕ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ
МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ
под общим названием рецептур "КОЛОРИТ":**

Белые:

1. ТУ 2321-2.1.1-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Хризантема"
2. ТУ 2321-2.1.2-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Лилия"
3. ТУ 2321-2.1.3-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Лотос"

Черные:

4. ТУ 2322-2.2.1-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Черная ночь"
5. ТУ 2322-2.2.4-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Черное море"

Красно-розовые:

6. ТУ 2322-2.3.4-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Гладиолус"
7. ТУ 2322-2.3.7-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Яблоневый цвет"

Оранжевые:

8. ТУ 2322-2.4.5-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Эшольция"

Желтые:

9. ТУ 2322-2.5.2-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Одуванчик"
10. ТУ 2322-2.5.5-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Купальница"
11. ТУ 2322-2.5.6-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Лютик"
12. ТУ 2322-2.5.7-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Кувшинка"

Зеленые:

13. ТУ 2322-2.6.9-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Папоротник"

Голубые:

14. ТУ 2322-2.7.1-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Колокольчик"
15. ТУ 2322-2.7.6-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Гиацинт"

Фиолетовые:

16. ТУ 2322-2.8.4-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Фрезия"

Коричневые:

17. ТУ 2322-2.9.4-3-17934770-97 Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные. Пигмент по рецептуре "Орех".

Характеристика готового продукта: жаростойкие механоактивированные высокотемпературные пигменты под общим названием рецептур "Колорит" представляют собой неорганические пигменты широкой цветовой гаммы, предназначенные для окрашивания изделий из керамических и стеклянных масс, стали и чугуна при температурах переработки от 580 ° до 1300 ° С.

Пигменты получены в результате радикально-пространственного синтеза смеси порошкообразных материалов способом постадийной механохимической активации и смешения различных оксидов металлов и их смесей согласно рецептурам технологического регламента. Товарный вид - жаростойких пигментов порошкообразный материал с размером частиц от 5 до 15 мкм.

Применение: жаростойкие пигменты "Колорит" высокотемпературные применяют для окрашивания керамических масс из светложгущихся глин, ангобированного или глазурованного декоративного лицевого кирпича, изделий художественной керамики.

Для получения ярко-окрашенных изделий предпочтительно применение глазурей на основе легко плавкой фритты (700 ° - 750 °С), так как за счет химической активации пигмента температура обжига декоративного покрытия снижается на 300° - 400 °С.

Характеристика технологии: технология получения механоактивированных жаростойких высокотемпературных пигментов "Колорит" - порошковая, безотходная, выбросы в атмосферу минимально возможные для применённых обеспыливающих устройств: циклонов и рукавных фильтров ФРКИ. (см. принципиальную схему установки по производству высокотемпературных пигментов "Колорит").

Перспективы использования: Пигменты жаростойкие "Колорит" высокотемпературные имеют большие перспективы применения в технологическом производстве строительной и художественной керамики в связи с широкой возможностью варьирования цветов, малой опасностью для здоровья людей, неограниченной сырьевой базой для их получения. Они имеют сравнительно невысокие цены - на 30% ниже стоимости известных Дулевских пигментов, что позволяет снизить себестоимость процесса

получения окрашенных глазурованных изделий не менее чем на 15%, в том числе за счет снижения температуры обжига.

Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания металлических изделий в соответствии с формулой изобретения

Основной целью подготовки подложки является очистка металла и придание поверхности некоторой шероховатости для улучшения сцепления эмали с металлом или никелирование (в основном для стали).

Одним из требований к металлической основе является гомогенность сплава и отсутствие вредных примесей. Это требование обусловлено тем, что примеси свинца, цинка, олова, кадмия и алюминия образуют с компонентами сплава низкоплавкую эвтектику, которая может реагировать с размягченной эмалью. При этом, несвязанные частицы примесей различных металлов реагируют с кислородом воздуха, что может стать причиной возникновения газовой пористости.

Подложка для эмалирования должна быть без дефектов (раковин, вздутий).

Подложки должны быть свободны от внутренних напряжений. При эмалировании следует избегать разнотолщинности металла. Больше всего подходят для эмалирования слегка выпуклые формы, так как при нагревании они не деформируются. Кроме того, выпуклая поверхность увеличивает яркость эмали. Вогнутые поверхности выглядят как провалившиеся.

Подложку необходимо отжечь.

Благодаря рекристаллизации металла, образовавшиеся при обработке напряжения после отжига исчезают. Все остатки клеев, масел и жиров сгорают. Изделия очищают механически латунными щетками для создания шероховатой поверхности. Для обезжиривания изделия чистят щетками, смоченными раствором едкого натра и раствором кальцинированной соды, после чего промывают горячей водой и сушат. Образовавшийся при отжиге окисный слой на подложках становится более шероховатым вследствие образования мельчайших пор, что улучшает сцепление эмали с основой.

Для обезжиривания традиционно используют растворы соды, аммиака, цианидов или щелочей, а также трихлорэтилен или спирт. После обезжиривания изделия промываются в проточной воде.

Металл после обезжиривания должен полностью смачиваться водой. Если вода собирается в капли, значит, на металле остались следы жира. В заключение изделия сушат. Обезжиренный предмет следует брать руками

только за край, ребро или за те места, которые не будут покрываться эмалью; при этом следует пользоваться чистым пинцетом.

Для глянцеваия протравленной поверхности металл обрабатывается стеклянной щеткой под струей воды до тех пор, пока поверхность не приобретет равномерный шелковый блеск. В случае необходимости после такой обработки поверхность металла еще раз обезжиривают, промывают и высушивают.

2. Подготовка эмали.

Эмаль - легкоплавкое стекло, обычно непрозрачное – заглущенное, часто окрашенное бывает нескольких типов.

Грунтовая эмаль – это наплавляемая или наносимая с последующим спеканием на металлический материал силикатная масса, содержащая оксиды сцепления, используемая:

- а) в качестве промежуточного слоя для покровной эмали,
- б) в определенных случаях – как единственный слой покрытия на железных материалах (только грунтованные детали). Она способствует адгезии на материале основы и служит вследствие своей специально созданной пузырьковой структуры в известной степени буферным слоем при реакциях, протекающих в процессе обжига, например, она может воспринимать выделяющихся из стали водород.

Грунтовая эмаль обеспечивает выравнивание коэффициентов термического расширения между железом и покровной эмалью, но стоит отметить, что упругое поведение зависит от модуля упругости, снижающегося под действием пузырьков.

Различают следующие виды грунтов, используемых для нанесения на чугунные изделия: спеченные (фриттованные) грунты (применяемые при мокром эмалировании), плавленные (при порошковом эмалировании) и смешанные грунты (имеющие переходные составы между плавленными и спеченными грунтами).

Покровная эмаль - силикатный слой, наносимый в расплавленном виде на грунтовые материалы (обычная и стеклокристаллическая эмали) для защиты от коррозии и для декоративного оформления эмалевого покрытия.

Различают следующие виды покровных эмалей:

- 1) прозрачные эмали (используются как самостоятельно, так и на грунтовую или покровную эмаль для повышения коррозионной стойкости и блеска),
- 2) белоглущенные эмали (полупрозрачные и непрозрачные),
- 3) цветные эмали (прозрачные и непрозрачные),

- 4) химически стойкие эмали: кислотостойкие, стойкие к действию щелочей, стойкие к воздействию горячей воды, стойкие к атмосферной коррозии,
- 5) специальные покровные эмали – эмали со специальными свойствами, матовые эмали, износостойкие, светящиеся (люминесцентные) эмали, отражающие эмали, самоочищающиеся эмали, теплоизолирующие эмали, декоративные и другие эмали.

Безгрунтовая эмаль – масса, наносимая непосредственно на металлы в расплавленном виде в качестве конечной отделки (облагороженный грунт, покровная композитная эмаль), они объединяют в себе функции грунтовой и покровной эмалей.

Стеклокристаллическая эмаль - кристаллическая эмаль, полученная путем управляемого термического процесса.

Композитная эмаль - эмаль, в стекловидной или стеклокристаллической матрице в которой содержатся другие, практически нерастворимые компоненты, которые сообщают эмалевому покрытию специфические свойства.

Состав эмалей.

В состав эмалей входят вещества, которые по их непосредственному действию можно подразделить на две основные группы: материалы для введения стеклообразующих окислов и вспомогательные материалы.

Стеклообразующие материалы, в свою очередь, делят на:

- а) материалы для введения кислотных окислов (кремнезем, борный ангидрит), к которым относят кварц, кварцевый песок и борную кислоту;
- б) материалы для введения основных окислов (окислы щелочных и щелочноземельных металлов, последние являются плавнями, то есть снижают температуру плавления эмали – оксиды натрия, калия), к которым относят соду поташ, мел, окись цинка, окись магния, окись свинца и др.;
- в) материалы для введения амфотерных окислов, в основном глинозем;
- г) материалы для одновременного введения кислотных и основных окислов – полевые шпаты, глину и каолин, буру и др.

К вспомогательным сырьевым материалам относят:

- а) окислители – селитры (натриевую, калиевую, реже – бариевую) и перекись марганца, которая кроме окислительного действия способствует сцеплению эмали с металлом;
- б) активаторы адгезии - вещества, обуславливающие сцепление эмали с металлом, - окислы кобальта, никеля, молибдена, сульфиды мышьяка и др.;
- в) глушители – материалы, применяемые в технологии эмалирования для придания эмали непрозрачного вида, – фториды, окислы олова, сурьмы,

мышьяка, титана, циркония, церия и так называемые «газовые глушители», органические вещества, окисляющиеся или разлагающиеся во время обжига эмали и образующие при этом газы, которые остаются в расплаве в виде чрезвычайно мелких пузырьков;

г) красители – материалы, которые при введении в шихту растворяются в эмалевом расплаве, в результате чего получают прозрачные окрашенные в различные цвета эмали – окиси меди, марганца, соединения хрома, золота;

д) пигменты – нерастворимые в воде и органических растворителях тонкоизмельченные красящие вещества, главным образом окислы тяжелых металлов, шпинели и др. (одновременно являющиеся и глушителями), которые вводят при помоле фритты;

е) люминофоры – светящиеся вещества – сульфиды (как правило, ZnS), а также разные силикаты с добавкой активаторов.

Выбор эмали осуществляется в зависимости от эмалируемого материала и предъявляемых к изделию требований.

Подготовка эмали заключается в следующих операциях.

2.1. Помол эмали.

Обычно эмаль поступает к потребителю в виде фритты, плиток или уже помолотого порошка. В первых двух случаях ее необходимо измельчить в металлических шаровых мельницах или ступках. Затем, после обработки магнитом, для удаления металлических включений, эмаль измельчается в фарфоровых шаровых мельницах или керамических ступках без добавления воды до нужных фракций – сухой метод, также используется мокрый помол с получением шликера. В процессе сухого помола периодически содержимое просеивают в чашку через систему сит, а оставшиеся в сите крупные фракции измельчают вновь.

2.2. Отмучивание.

После помола эмаль отмучивают. Для этого помолотую эмаль многократно промывают водой до полного удаления мелких фракций (мути). В условиях мастерских эмаль помещают в фарфоровую чашечку и заливают водой, после чего оставляют отстаиваться, сливают отстоявшуюся сверху мутную воду и заменяют ее свежей водой. Процесс повторяют до тех пор, пока вода над эмалью не станет совсем прозрачной. Высокая степень чистоты отмывки особенно необходима для прозрачных эмалей; отмывку непрозрачных эмалей можно прекращать при несколько мутной воде, это не оказывает существенного влияния на качество эмалевой поверхности. Прозрачные эмали на заключительном этапе отмучивания рекомендуется промывать

дистиллированной водой, чтобы исключить загрязнение эмали примесями, имеющимися в водопроводной воде, например Fe, Ca и др.

Готовую отмученную эмаль необходимо хранить во влажном состоянии для сохранения ее технологических свойств. В случае высыхания эмаль регенерируют азотной кислотой.

3. Нанесение эмали.

Нанесение эмали, заключающееся в покрытие эмалируемого предмета эмалевым шликером (мокрое нанесение) или эмалевой пудрой/порошком (сухое нанесение).

Способы нанесения:

Мокрое нанесение можно выполнять обрызгиванием, погружением, обливанием, электростатическим нанесением, размазыванием кистью или нанесением шпателем.

Сухое нанесение – нанесение сухого порошка можно осуществлять холодным нанесением порошка (на покрывную эмаль, нанесенную мокрым способом, перед ее сушкой), горячим нанесением порошка (порошковая эмаль спекается на горячей эмали), нанесение порошка погружением, нанесением в электрическом поле (электрофорезом, или электростатическим нанесением).

Специальные способы нанесения эмалей:

Под гранит – на мокрый эмалевый слой одного цвета наносится слой другого цвета.

Под мрамор – после окунания в шликер одного цвета набрызгивается эмаль другого цвета, выравнивается встряхиванием.

Рябчиковое покрытие - на грунт наносят шликер белой эмали с добавлением от 2-20% зерен темной эмали более крупных фракций. В результате обжига цвет пегий.

Облачное покрытие – при нанесении сильно заглушенной эмали с небольшим количеством глины на темную подложку.

Пятнистое покрытие – обожженная поверхность одного цвета на нее наносится фракция другого цвета, при обжиге получают пятна.

Кракле – два слоя разного цвета с разными коэффициентами термического расширения наплавляются друг на друга. При этом кроющий слой сжимается сильнее, чем нижний, благодаря чему он разрывается, образуя трещины, через которые виден нижний слой. В результате поверхность выглядит так, как будто она покрыта тонкой сеткой окрашенных линий.

Декорирование эмалевых изделий.

Для декорирования эмалевых изделий используют тонкодисперсные эмали или керамические краски.

Граффити – на обожженную поверхность одного цвета наносится эмаль другого цвета (пудра или шликер), затем на еще влажной поверхности или после ее сушки прочерчивают рисунок, после этого обжигают. Рекомендуется сверху нанести слой прозрачной эмали.

Нанесение эмали по шаблону. На тонкий сплошной слой насеянной и обожженной эмали насеивают второй слой, частично закрывая основу шаблоном так, чтобы грунтовая эмаль местами оставалась свободной.

Трафаретная печать или шелкография. Для этого используют специальную шелковую или капроновую сетку с мелкими отверстиями, которую натягивают на рамку и наносят рисунок с помощью фототехнологии так, пустыми остаются ячейки, через которые потом будет специальным инструментом - ракелью продавливаться эмаль при нанесении на изделие. Для многоцветных композиций требуется несколько трафаретов.

Клише. Рисунок, обычно не сложный, вырезается на резине и наносится на изделие керамической краской по принципу печати, затем обжигается.

Декалькомания. Нанесение на изделие переводных картинок, которые бывают обычные (подвижные, имеющие между слоем цветной эмали и бумагой водорастворимый слой) и накладные, отпечатанные термопластичными красками. Подвижные переводные картинки после нанесения обжигаются. Термопластичные картинки наносятся на нагретые до 150°C изделия или сами нагреваются перед нанесением.

Живопись эмалевыми красками. Роспись кисточкой обожженной поверхности красками или мелкодисперсными эмалями. При этом температура обжига должна быть меньше, чем температура обжига основы.

4. Сушка.

Для получения качественного покрытия необходимо хорошо равномерно высушить нанесенную эмаль. Следует учитывать, что слишком быстрая сушка приводит к образованию трещин и разрывов на грунтовом или поверхностном слое; при очень медленной сушке высушенный слой плохо держится на изделии и при трансформации может легко осыпаться. При медленной сушке грунтовых покрытий возможна коррозия металла под слоем грунта, что нередко ведет к прогарам грунта при обжиге.

При эмалировании изделий малых размеров избыток воды из эмалевого слоя отсасывают марлевым тампоном или промакательной бумагой; слой эмали уплотняют легким встряхиванием изделия. Окончательная сушка шликера, нанесенного на изделия, осуществляется при температуре порядка 100°C, в

сушильных камерах или шкафах, в специальных сушилках, а также на стеллажах или муфельных печах, используемых для обжига эмалей.

5. Обжиг.

Обжигом эмали называют процесс нагревания изделий, покрытых высушенным слоем эмалевого шликера или сухим эмалевым порошком, до расплавления эмали с целью получения сплошного стекловидного покрытия. В процессе обжига грунтовая эмаль сцепляется с металлом, а покровная с грунтовым слоем.

От правильно проведенного обжига в значительной мере зависят прочность сцепления эмали с металлом подложки, качество покрытия и внешний вид изделий. Обжиг изделий проводят в специальных эмалировочных печах. Температура обжига зависит от эмали (ее химического состава и назначения, а также материала подложки) и обычно колеблется в пределах от 650-900°C; покровные эмали обжигают при температуре на 30-50° ниже, чем грунтовые. Продолжительность обжига изделий при толщине металлической подложки 0,5мм составляет примерно 3мин. На время обжига также влияет состав эмали и толщина фракций. По этому целесообразно подбирать температурный и временной режим опытным путем для каждого типа эмали и подложки. При обжиге эмали изделие нагревают до красного каления. До обжига эмали поверхность шероховатая и тусклая, по мере нагревания она выравнивается и приобретает зеркальный блеск, после чего нагрев прекращают и изделие остывает.

При работе с разными эмалями, разного цвета следует учитывать, что вначале накладываются и обжигаются более тугоплавкие эмали, а затем добавляют легкоплавкие и обжигают при более низкой температуре. Обычно не рекомендуется проводить больше 3-5 обжигов. На последнем этапе изделия окончательно отделывают. Иногда эмали шлифуют и полируют, а также проводят блестящий обжиг. <http://megapredmet.ru/1-82282.html>

Предлагаемая технология относится к получению шликеров силикатных покровных эмалей заданного состава для цветных покрытий стальных изделий хозяйственно-бытового назначения.

Широко известны составы шликеров покровных эмалей, получаемых способом помола эмалевой фритты с добавлением на помол пигмента соответствующего цвета и различных суспендирующих добавок. (См. «Эмалирование металлических изделий» под ред. Проф. В.В.Варгина. Машиностроение. Л. 1972, с.81).

Известен шликер силикатной покровной эмали для цветных покрытий стальных изделий бытовой и газовой аппаратуры, получаемый помолом

фритт по следующей раскладке, мас. %: фритта – 100; бентонит 1,5; аммоний молибденовый – 0,6 и вода – 45. При этом фритта включает в качестве основного компонента – SiO_2 – 43,2-50,4 мас. % и целый ряд других компонентов, в том числе TiO_2 – 10-25 мас. % и Cr_2O_3 – 1,5 мас. %. Последние компоненты в процессе обжига создают эффект глушения эмали и создают и создают интенсивно окрашенные соединения типа пигментов (см. А,С, СССР № 1414811, кл. СОЗС 8/02 от 18.06.1986). Недостаток этого состава заключается в значительном расходе дорогостоящих оксидов металлов и получении резкого цветового оттенка.

Кроме того, использование бентонита в качестве суспензирующей добавки, придаёт студнеобразное тонкодисперсное состояние, усложняющее процесс нанесения шликера на поверхность изделий методом окунания и облива.

Вместе с тем бентонит содержит много природных примесей, которые могут быть причиной возникновения различных дефектов покрытия.

Наиболее применимым является шликер силикатных покровных эмалей для создания цветных покрытий стальных изделий, включающий фритту системы: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-CaF}_2$, глину, поташ, цветонесущий компонент.

Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания чугунных и стальных изделий в соответствии с формулой изобретения

Технология (П 2038418) относится к покрытию металлических материалов, а именно к эмалированию изделий из чугуна и стали, например, посуды, мокрым способом.

- Известен шликерный или мокрый способ эмалирования чугунных изделий, при котором покровную эмаль вначале наносят в виде грунтового слоя, а затем после сушки и обжига наносят несколько слоев этой же эмали и обжигают последовательно каждый слой. Недостатками этого способа являются отсутствие матовости и шероховатости эмали, повышенная трудоемкость и малая производительность печей.

- Известна масса для грунтового покрытия изделий из стали и чугуна, состоящая из двух фритт и наполнителя, использование которой требует дальнейшего покрытия покровной эмалью, что снижает производительность.

Чисто грунтовое покрытие создает слишком шероховатую и гигроскопическую матовую поверхность.

- Известен также шликерный способ эмалирования чугуновой посуды при котором на изделие наносят шликер грунтовой эмали ЭГ-2, затем подвергают его сушке при 120-160°C, обжигу при 800-820°C в течение 15 мин и охлаждению, после чего на изделие наносят шликер покровной беститановой эмали ЭСП-33 и подвергают его обжигу при 780-800°C в течение 15 мин. Однако данный способ не дает матовой шероховатости поверхности и имеет недостаточную производительность.

- Известен способ эмалирования железа, при котором к шликеру фритты светлой грунтовой эмали добавляют измельченную никелевую или кобальтовую эмаль в количестве 5-15% от веса фритты, улучшающую адгезию грунтовой эмали к железу. Задачей исследования явилась разработка способа получения эмалевого матового шероховатого покрытия черного цвета чугуновой эмалированной посуды.

Были разработаны шликерный способ получения эмалевого шероховатого матового или блестящего покрытия типа "Шагрень", включающего приготовление шликера эмали, нанесение его на поверхность изделия и обжиг. При этом шликер эмали производили путем смешения шликера грунтовой эмали ЭГ-2 в количестве 58,8-63,2% со шликером покровной эмали ЭСП-33 в количестве 31,9-27,51% и добавляли 5,5-5,47% маршаллита и 3,8-3,82% жаростойкого пигмента. Одноразовое покрытие этой смесью и последующий обжиг в течение 10-15 мин при 740°-750°C обеспечил получение шероховатого матового покрытия, а при 770°-780°C шероховатого блестящего покрытия.

Полученное покрытие изделия имело хороший товарный вид и достаточную прочность сцепление с поверхностями изделий из чугуна и стали.

Вместе с тем было установлено, что пигмент с содержанием 12,5-20,6% двуокиси механоактивированного кобальта обеспечивает более прочное покрытие.

Найденное техническое решение было опробовано при изготовлении опытной партии жаровен, отливаемых из чугуна, для получения шероховатого черного матового покрытия, удовлетворяющего требованиям заказчика.

Шликер наносимой эмали производили путем смешения изготавливаемых составов на смежном производстве, производимых для отдельного покрытия грунтовой и покровной эмалями других изделий.

При этом смешивали шликер грунтовой эмали ЭГ-2 в количестве 58,8-63,2% со шликером покровной эмали ЭСП-33 в количестве 31,9-27,51% размалываемых в шаровых мельницах непрерывного действия до тонины 10×10^{-1} мл с добавкой 5,5-5,47% маршаллита и 3,8-3,82% жаростойкого механоактивированного пигмента.

Химический состав грунтовой эмали ЭГ-2 полностью соответствует рецептуре по технологическому регламенту. Химический состав покровной эмали ЭСП-33 отличается от рекомендуемой РТМ отсутствием окислов титана.

Данные химического состава эмалей приведены в табл.1, технологические характеристики эмалей в табл.2.

Химический состав жаростойкого пигмента черного, мас. Cr_2O_3 47,0; Fe_2O_3 23,6; Co_2O_3 20,6; MnO_2 8,8 и пигмента промышленного жаростойкого Дулёвского красочного завода № 1063.

Смесь размалывали до тонины 3×10^{-1} мл и процеживают через сито. Готовый шликер наносили в камере методом пульверизации на отдробеструенные поверхности жаровни, установленной на вращающемся магнитном держателе.

Покрытое изделие устанавливали на решетку, которая с помощью крана-штабелёра загружалась в электропечь типа СНЗ 11.22. 7/10 для обжига.

Для получения массового покрытия обжиг производили в течение 10-15 мин при 740°C - 750°C .

Была изготовлена опытная партия жаровен с шероховатой поверхностью черного цвета, имеющей блестящее покрытие, полученное в результате обжига при 770°C - 780°C в течение такого же времени (10-15 мин).

При проведении опытов также использовался пигмент красный N 1023, который дал удовлетворительные результаты, но использование черных пигментов с содержанием двуокиси кобальта 12,5-20,6% дало лучшие результаты по прочности эмалевого покрытия.

Были изготовлены также опытные жаровни с шероховатой поверхностью белого цвета, полученной за счет использования шликера покровной белой титановой эмали.

Таблица 1

Наименование эмали	SiO ₂ дву- окись крем- ния, мас. %	B ₂ O ₃ борный ангидрид, мас. %	Na ₂ O окись натрия, мас. %	CaF ₂ фторид кальция, мас. %	Al ₂ O ₃ окись алюминия, мас. %
Эмаль грунто- вая ЭГ-2	80,7	10,67	6,16	2,50	–
Эмаль покровная ЭСП-33					
беститановая	42,3	12,5	9,5	–	5,8

Продолжение табл. 1

Наименование эмали	K ₂ O окись ка- лия, мас. %	CaO окись кальция, мас. %	ZnO окись цинка, мас. %	Na ₂ SiF ₆ на- трий кремне- фтористый, мас. %	Na ₃ AlF ₆ крио- лит, мас. %
Эмаль грунто- вая ЭГ-2	–	–	–	–	–
Эмаль покровная ЭСП-33					
беститановая	3,15	1,2	1,64	10,6	13,22

Таблица 2

Наименование эмали	Наименование характеристики	
	Тонина, 10 ⁻¹ мл	Плотность, г/см ³
Эмаль ЭГ-2	9–10	1,6–1,65
Эмаль ЭСП-33	5	1,6–1,68
беститановая		

По этой же технологии произведено покрытие опытной партии стальных крышек, давшее положительные результаты.

Предлагаемое решение позволило использовать готовые серийные шликеры грунтовой и покровной эмалей, идущих для изготовления на соседних производственных площадях чугуновой эмалированной посуды с традиционным гладким блестящим покрытием, снизить трудоемкость, повысить производительность печей, экономить электроэнергию и материалы.

Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания керамических изделий в соответствии с формулой изобретения

Технология (П 2305075) относится к производству неорганических керамических пигментов и может быть использовано в производстве пигментов, керамических красок и глазури, а также для специальных лакокрасочных материалов на основе кремнийорганических лаков.

- Известен способ (Патент №2170240 RU, 14.04.2000. Способ получения синего ультрамарина. Камарзин А.А., Золотова Е.С., Соколов В.В.) получения неорганического пигмента - синего ультрамарина, включающий многостадийную длительную термообработку. В состав шихты входит белая глина, карбонат натрия, сера и восстановитель, расположенный над шихтой. Термообработку осуществляют следующим образом: шихту нагревают сначала до 200°C, затем поднимают в течение 1,5-2,0 часов температуру до 300°C с последующим нагревом до 680°-720°C и выдержкой в течение 2,0-3,5 часов, печь охлаждают до комнатной температуры и далее отжигают при 580-620°C не менее трёх часов на воздухе. Недостатком данного способа является длительный процесс получения пигмента, связанный с большими энергозатратами, и использование в процессе синтеза серы. Это требует дополнительных затрат для обеспечения техники безопасности при его производстве.

- Известен способ (Патент №2120918 RU, 27.10.1998. Способ получения керамического пигмента. Тимошин В.Н., Селин В.В., Милехин Ю.М., Кривошеев Н.А., Яковлев С.И.) получения керамического пигмента синего цвета, использующий метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в режиме объемного горения. Шихта для получения пигмента состоит из оксида алюминия, оксида кобальта (II, III), порошкообразного алюминия, порошкообразного магния, борной кислоты, азотнокислого аммония. Недостатком данного способа является большое газовыделение в процессе синтеза пигмента, приводящее к распуханию (увеличению объема) шихты, а иногда и к ее разбросу. Это приводит к снижению полноты реагирования компонентов. Кроме того, применение термитной шашки загрязняет получаемый продукт, что соответственно связано с потерями материала при его очистке. Кроме того, в данном способе получения присутствует стадия измельчения полученного пигмента.

- Целью организации данного производства жаростойкого пигмента (П 2305075) является улучшение характеристик цвета пигмента, проведение процесса синтеза в новом контролируемом технологическом режиме.

Поставленная задача решается за счёт того, что готовят шихту, дополнительно содержащую оксид цинка при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид кобальта (II) - Co_2O_3

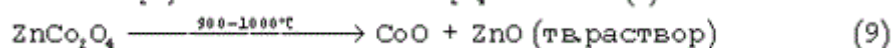
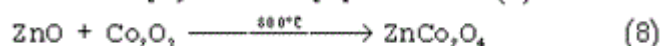
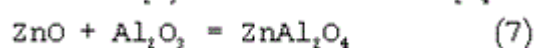
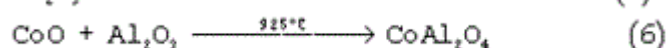
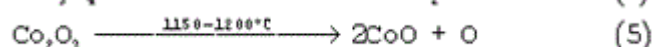
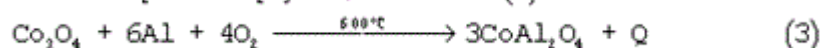
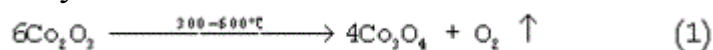
43-46

Оксид алюминия Al_2O_3	44-48
Алюминий Al	7-10
Оксид цинка ZnO	2-5

Шихту перемешивают и подогревают до температуры $500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$, а синтез осуществляют в режиме послойного горения.

Способ осуществляют следующим образом. Порошкообразные компоненты шихты тщательно перемешивают и насыпают в сетку из нержавеющей стали. Для обеспечения стационарного послойного горения шихту нагревают до $500^{\circ}C$. Поджиг шихты осуществляют от поджигающей таблетки $Ni+Al$ (50 ат.% Al), инициируемой электрозапалом, помещенной сверху. Использование поджигающей никель-алюминиевой смеси в виде твердой таблетки позволяет легко удалить ее после использования, не загрязняя продукт. Термосинтез осуществляется за 5-10 минут. Так как шихта имеет насыпную плотность, то синтез протекает в условиях естественной фильтрации - газы уходят через боковую поверхность сетки, и поэтому не происходит распухания и разброса шихты. Кроме того, полученный керамический пигмент имеет дисперсность исходных компонентов, поэтому отсутствует стадия его измельчения.

В результате нагрева шихты до 500 - $600^{\circ}C$ и локального инициирования реакции от поджигающей таблетки ее компоненты вступают в реакции между собой:



В результате окислительно-восстановительных реакций образуется изоморфная смесь шпинелей: $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ и $ZnCo_2O_4$ ($CoAl_2O_4$ - основная фаза). Экзотермические реакции Al с O_2 и Al с оксидами кобальта дают повышение температуры до ≈ 1200 - $1300^{\circ}C$, при которой происходит изменение цвета шпинели.

Для снижения температуры реакции, с целью сохранения цвета керамического пигмента, в шихту вводят оксид алюминия (Al_2O_3) как

наполнитель. Количественное соотношение компонентов шихты определяется условиями быстрого протекания синтеза в режиме послойного горения, в результате которого получают пигмент указанного цвета.

При содержании алюминия менее 7 мас.% реакция СВС не инициируется, а более 10 мас.% - происходит оплавление смеси, что приводит к резкому падению качественных характеристик. При содержании Co_2O_3 менее 43 мас.% состав пигмента имеет серый цвет, связанный с восстановлением Al_2O_3 до Al_2O и, возможно, образованием глиноземистой шпинели $\text{Al}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, а при более 46 мас.% - не воспламеняется. Отклонение от предельных значений Al_2O_3 приводит к изменению цвета. При содержании оксида цинка ZnO менее 2 мас.% цвет пигмента получается темно-синим, а при более 5% - менее насыщенный. Состав, не содержащий оксид цинка, используется как базовый, дающий темно-синий цвет.

Лабораторное испытание осуществления способа по патенту.

Исходные порошкообразные компоненты 100 г оксида кобальта Co_2O_3 , 105 г оксида алюминия Al_2O_3 , 18 г алюминия Al , 5 г оксида цинка ZnO тщательно перемешивают, насыпают в сетку из нержавеющей стали, свернутой в виде цилиндра, и помещают в установку для синтеза. Для обеспечения стационарного послойного горения шихту нагревают до 500°C . Поджиг осуществляется при помощи никель-алюминиевой таблетки, расположенной сверху шихты и воспламеняющейся от электрозапала. Наблюдать за процессом горения можно через смотровое окно. Шихта горит ярким свечением. Наблюдается плоский фронт горения, перемещающийся сверху вниз. Использование в процессе синтеза Co_2O_3 , в отличие от Co_3O_4 , позволяет в результате реакции (1) дополнительно получать кислород, что способствует более полному окислению алюминия и улучшению цветовых характеристик пигмента. В результате экзотермических окислительно-восстановительных реакций в установке развивается температура 1200°C - 1300°C , достаточная для образования нового химического соединения - шпинели, но не превышающая этот интервал, что позволяет достичь хороших цветовых характеристик и избежать частичного оплавления пигмента (превышение температуры свыше 1300°C - 1400°C приводит к изменению цвета пигмента, его потемнению).

Полученный пигмент имеет цвет ультрамарина интенсивной окраски, дисперсность исходных компонентов и не требует дополнительного измельчения. Пигмент проходит через сито №060.

Таким образом, состав шихты, режим послойного горения позволяют получить керамический пигмент цвета ультрамарина интенсивной окраски (см. чертеж, табл.1, табл.2), снизить энерго- и трудозатраты на его получение, повысить полноту превращения исходных компонентов и получить соединения с регулируемой структурой. Также режим послойного горения обеспечивает возможность контроля за процессом фазообразования, температурой и скоростью синтеза, экономию используемых материалов при его производстве и устраняет стадию измельчения пигмента. Полученные пигменты термо-, свето-, атмосфероустойчивы и выдерживают температуру 1400°C.

Использование металлической сетки и поджигающей таблетки позволяет оптимизировать процесс синтеза за счет предотвращения разброса шихты, повышения полноты превращения исходных компонентов, экономии используемых материалов и устранения стадии измельчения пигмента.

Таблица 1 Составы исходной шихты									
Образец	Состав шихты, мас. %							Цвет	Кристаллич. фазы (метод РФА)
	Co ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al	ZnO	Mg	H ₃ BO ₃	NH ₄ NO ₃		
№1 базовый	45	47	8	-	-	-	-	Синий	CoAl ₂ O ₄
№2	44	46	7	3	-	-	-	Ультрамарин	CoAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄
№3	43	45	7	5	-	-	-	Ультрамарин	CoAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄
№4	46	44	8	2	-	-	-	Ультрамарин	CoAl ₂ O ₄ , ZnAl ₂ O ₄ , ZnCo ₂ O ₄
Прототип:	20	35	7	-	5	3	30	Темно-синий	CoAl ₂ O ₄

Таблица 2 Характеристики цвета (в системе МКО 1964 г.)				
Образец	координаты цветности		тон λ _d нм	чистота цвета %
	X ₁₀	Y ₁₀		
Образец №1 базовый	0,224	0,243	475	0,48
Образец №2	0,242	0,240	472	0,38
Образец №3	0,248	0,249	474	0,35
Образец №4	0,226	0,240	473	0,44
Прототип:	0,202	0,231	475	0,50

Способ получения керамического пигмента на основе шпинелей, включающий перемешивание шихты, содержащей оксид алюминия, оксид кобальта, порошкообразный алюминий, термосинтез, отличающийся тем, что перемешивают шихту, дополнительно содержащую оксид цинка при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Оксид кобальта (III) - Co ₂ O ₃	43-46
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	44-48

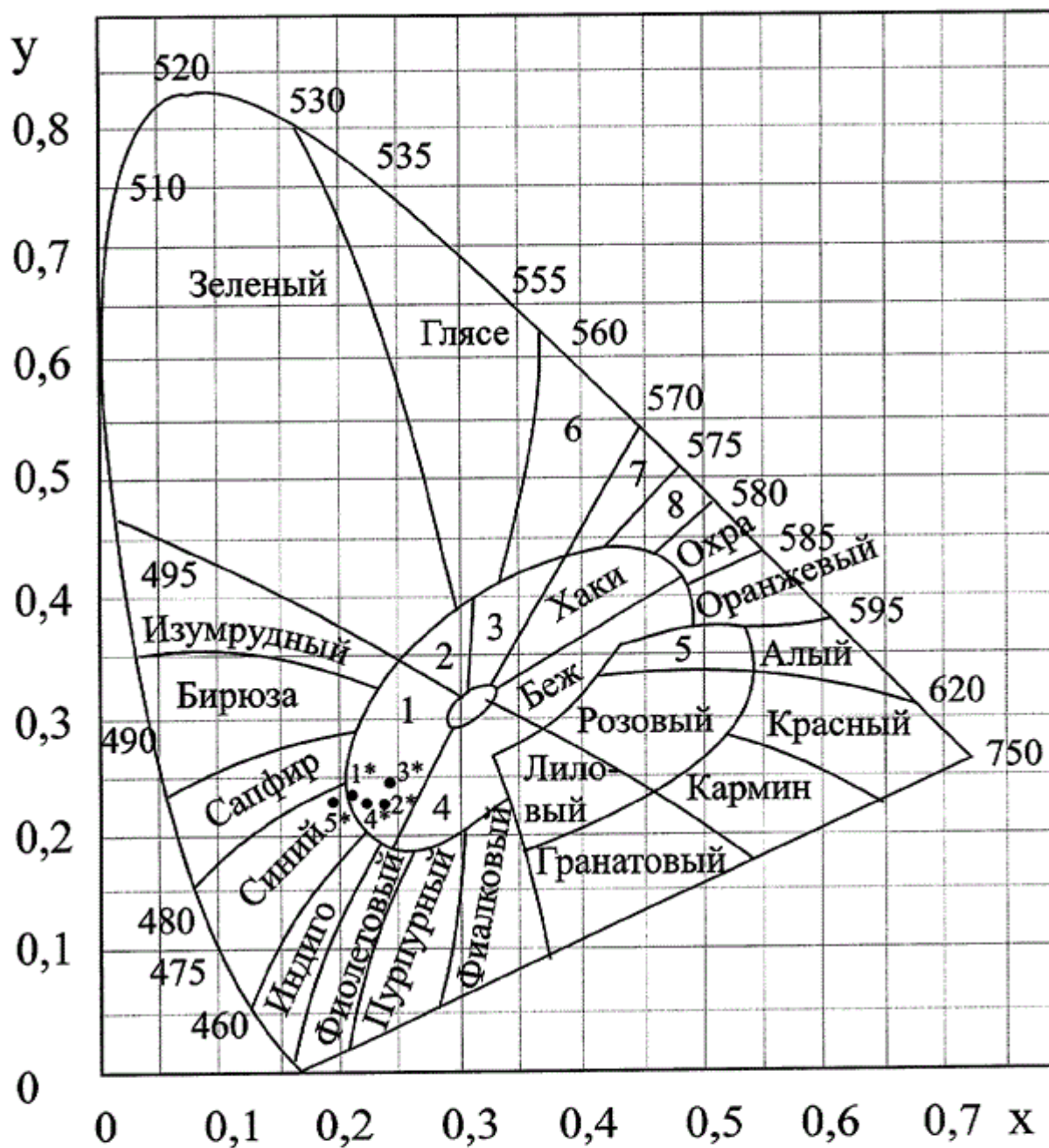
Алюминий Al

7-10

Оксид цинка ZnO

2-5

подогревают ее до температуры 500°C, а термосинтез осуществляют в режиме локально инициируемого послойного горения.



1 - Ультрамарин; 2 - Резеда; 3 - Оливковый; 4 - Сливовый; 5 - Цвет семги;
6 - Желто-зеленый; 7 - Зеленовато-желтый; 8 - Желтый.

1* - Образец №1;

2* - Образец №2;

3* - Образец №3;

4* - Образец №4;

3.7. Научный анализ результатов испытаний интенсивного способа окрашивания стеклянных изделий в соответствии с формулой изобретения

Стеклянные предметы расписывают муфельными красками, которые представляют собой тонко измельченные цветные стекла или смеси легкоплавких стекол с окрашенными компонентами. Краски имеют температуру размягчения и плавления ниже температуры размягчения стеклянного изделия, на который их наносят. При подготовке к нанесению порошки красок смешивают с соответствующими связывающими веществами и разбавителями. Изделия с нанесенным слоем обжигают в специальных печах при температурах ниже температуры размягчения стекла, но выше температуры размягчения слоя краски таким образом, чтобы после обжига краска была гладкой и блестящей.

Стекольные муфельные краски в качестве основных компонентов содержат РЬО, В2О3, SiO2 и иногда Na2O. Эти компоненты дополняют суриком РЬ3О4 борной кислотой Н3ВО3, кварцевым порошком SiO2 и иногда бурой Na2В4О7. В соответствии с требованиями, предъявляемыми к свойствам красок, добавляют другие материалы и изменяют взаимное соотношение всех компонентов.

Приведенные выше основные компоненты дают бесцветное и прозрачное стекло. Окрашивание в бесконечном диапазоне оттенков достигается добавлением окрашивающих веществ, называемых красителями. Большей частью это соединения металлов. Красящая и кроющая способности этих добавок должны быть достаточно высокими, чтобы даже при весьма малой толщине слои все-таки были окрашенными и непрозрачными. Добавки отчасти нарушают характер расплава. Некоторые краски после обжига даже при раздавливании не обнаруживают известного характерного раковистого излома. Иногда при обжиге нанесенной краски стекловидной становится только ее поверхность, тогда как нижние слои не имеют характера стекла.

<http://www.art-in-view.com/stekolnye-mufelnye-kraski/>

Муфельные краски для стекла собственного производства
в наличии на складе готовой продукции Дулёвского красочного завода
Цены указаны в рублях за 1 кг, без НДС. 2017.08.01

№ п.п.	Наименование	Количество на складе (кг.)	Цена за 1 кг Без НДС
1	Краска муфельная для стекла № 115 бирюзовая	10,500	450,00

2	Краска муфельная для стекла № 122 зеленая	1,000	420,00
3	Краска муфельная для стекла № 2028 бирюзовая	151,000	470,00
4	Краска муфельная для стекла № 2044 красно-коричневая	21,900	410,00
5	Краска муфельная для стекла № 2128 бирюзовая	49,500	530,00
6	Краска муфельная для стекла № 2130 темно-зеленая	12,500	600,00
7	Краска муфельная для стекла № 2139 черная	18,000	570,00
8	Краска муфельная для стекла № 2141 чёрная	88,500	670,00
9	Краска муфельная для стекла № 2142 чёрная	23,000	750,00
10	Краска муфельная для стекла № 2143 чёрная (плавленная)	20,000	880,00
11	Краска муфельная для стекла № 2300 красная	540,000	640,00
12	Краска муфельная для стекла № 2301 оранжевая	126,500	600,00
13	Краска муфельная для стекла № 2309 оранжевая	29,000	600,00
14	Краска муфельная для стекла № 2318 коричневая	1,000	410,00
15	Краска муфельная для стекла № 2406 синяя	33,500	600,00
16	Краска муфельная для стекла № 2408 зеленая	23,000	470,00
17	Краска муфельная для стекла № 2417 синяя	13,000	720,00
18	Краска муфельная для стекла № 2421 синяя	37,000	950,00
19	Краска муфельная для стекла № 273 синяя	73,500	700,00
20	Краска муфельная для стекла № 297 розовая	55,500	640,00
21	Краска муфельная для стекла № 44 белая	13,000	440,00
22	Краска муфельная для стекла № 531 красно-коричневая	24,000	650,00
23	Краска муфельная для стекла № 540 черная	342,000	640,00

Примечание: минимальный объём для производственной партии – 100 кг.

Приведенная в настоящей публикации информация основывается на нашем опыте и имеющихся у нас в настоящее время технических знаниях. В связи с тем, что множество факторов может оказать влияние на процессы обработки и применения жаростойких пигментов, приведенные данные не освобождают потребителя продукции от необходимости проведения собственных проверок и испытаний. Эти данные не являются юридически обязывающей гарантией определенных свойств красок муфельных для стекла, а также гарантией их пригодности для конкретной цели.

Технология (П 2398746) относится к области производства керамических пигментов для жаростойких эмалевых и лакокрасочных покрытий, которые

могут быть использованы в авиационно-космической, машиностроительной отраслях промышленности и в народном хозяйстве.

Известен керамический пигмент следующего химического состава, мас. %:

CoO	20,0-25,0
Al ₂ O ₃	40,0-45,0
Cr ₂ O ₃	20,0-25,0
ZnO	2,0-4,0
CaO	3,0-5,0
K ₂ O	5,0-7,0

(патент РФ №2323168)

Цвет пигмента - коричневатозеленый.

Недостатком известного пигмента является недостаточная термостойкость при нагреве до температуры 150°C, 200°C (после 3 циклов теплосмен происходит изменение цвета пигмента)

Известен керамический пигмент следующего химического состава, мас. %:

SiO ₂	30,0-35,0
CaO	10,0-15,0
Cr ₂ O ₃	25,0-27,0
BaO	10,0-12,0
K ₂ O	10,0-16,0
CuO	4,0-6,0

(патент РФ №2323169)

Цвет пигмента - зеленый.

Недостатком известного пигмента является недостаточная термостойкость при нагреве до температуры 150°C, 200°C (после 5 циклов теплосмен происходит изменение цвета пигмента)

Известен керамический пигмент, следующего химического состава, мас. %:

SiO ₂	15,0-20,0
Fe ₂ O ₃	3,0-5,0
Na ₂ O	2,0-3,0
Cr ₂ O ₃	35,0-40,0
ZnO	8,0-13,0
ZrO ₂	3,0-5,0
MgO	10,0-15,0
B ₂ O ₃	5,0-10,0
F	3,0-5,0

(патент РФ №2334695)

Цвет пигмента - коричневатозеленый.

Недостатком известного пигмента является недостаточная термостойкость при нагреве до температуры 150°C, 200°C (после 7 циклов теплосмен происходит изменение цвета пигмента)

Наиболее близким аналогом, взятым за прототип, является керамический пигмент следующего химического состава, мас. %:

CoO	19,0-19,5
Cr2O3	18,0-19,0
ZnO	2,0-2,5
CaO	5,0-6,0
F	1,5-2,0
Al2O3	52,0-53,0

(патент РФ №№2334690)

Цвет пигмента - сине-зеленый.

Недостатком прототипа является недостаточная термостойкость при нагреве до 150°C, 200°C (после 5,10 циклов теплосмен происходит изменение цвета пигмента).

Технической задачей изобретения является повышение термостойкости керамического пигмента.

Поставленная техническая задача достигается тем, что предложенный керамический пигмент, содержащий CoO, Cr2O3, ZnO, Al2O3, отличается тем, что дополнительно содержит TiO2, Ni2O3, 2CaO·B2O3 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

CoO	3,0-12,0
Cr2O3	15,0-20,0
ZnO	0,1-1,0
TiO2	3,0-4,0
Ni2O3	10,0-15,0
2CaO·B2O3	0,1-0,5
Al2O3	остальное

Экспериментально установлено, что введение TiO2, Ni2O3, 2CaO·B2O3 в шихту, а также регламентированное содержание и соотношение заявленных компонентов повышает термостойкость предлагаемого керамического пигмента.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в процессе технологических нагревов и при испытании на термостойкость в предлагаемом керамическом пигменте образуются температуроустойчивые фазы Al2O3·3CaO, обеспечивающие повышение термостойкости при повышенных температурах испытания (150°C, 200°C).

Примеры осуществления

Пример 1

Для приготовления керамического пигмента взяты компоненты пигмента в соответствующих мас. %: CoO - 3,0, Cr₂O₃ - 15,0, ZnO - 1,0, TiO₂ - 3,0, Ni₂O₃ - 10,0, 2CaO·B₂O₃ - 0,5, Al₂O₃ - 67,5, их размалывали мокрым способом. Массу сушили и подвергали термической обработке при температуре 950±10°C, охлаждали и размалывали до прохождения через сито №0056. Цвет пигмента серо-зеленый.

Примеры 2, 3 получения керамического пигмента осуществляли аналогично примеру 1.

Составы предлагаемого керамического пигмента приведены в таблице 1, свойства керамического пигмента представлены в таблице 2.

Термостойкость образцов керамического пигмента определяли по количеству теплосмен до первого изменения цвета пигмента в сравнении с образцом-эталоном, который не подвергался нагреву.

Предлагаемый керамический пигмент и керамический пигмент-прототип в количестве по 10 г помещали в фарфоровые лодочки, которые одновременно загружались в электропечь, и подвергали испытанию на термостойкость по режиму 20°C-150°C-20°C, 20°C-200°C-20°C, выдержка при 150°C и 200°C составляла 1 час. Цвет керамического пигмента после испытания на термостойкость определяли визуально в сравнении с цветом пигмента эталона.

Из таблицы 2 видно, что термостойкость керамического пигмента, имеющего серо-зеленый цвет, при испытании на термостойкость по режимам 20°C-150°C-20°C, 20°C-200°C-20°C в 5 и 10 раз соответственно выше по сравнению с прототипом.

Применение предлагаемого керамического пигмента, дающего серо-зеленый цвет, позволит создать термостойкие эмали, используемые для авиационно-космической техники и декоративных изделий народного хозяйства, и увеличить ресурс их работы.

Таблица 1									
Номера составов покрытий	Компоненты, мас. %								
	CoO	Cr ₂ O ₃	ZnO	TiO ₂	Ni ₂ O ₃	2CaO·B ₂ O ₃	CaO	F	Al ₂ O ₃
Предлагаемые									
1	3,0	15,0	1,0	3,0	10,0	0,5	-	-	Ост.
2	12,0	18,0	0,1	4,0	15,0	0,1	-	-	Ост.
3	7,0	20,0	0,5	3,5	12,5	0,3	-	-	Ост.
4 прототип	19,0	18,0	2,0	-	-	-	6,0	2,0	53,0

Таблица 2		
№ п/п	Режим испытания на термостойкость	Цвет предлагаемого пигмента в сравнении с эталоном после

			испытания на термостойкость, °С	
	20°С- 150°С- 20°С	20°С- 200°С- 20°С	50 теплосмен	50 теплосмен
	Количество теплосмен		20-150-20	20-200-20
Предлагаемые пигменты			эталон серо-зеленый	
1	50	50	серо-зеленый	серо-зеленый
2	50	50	серо-зеленый	серо-зеленый
3	50	50	серо-зеленый	серо-зеленый
			Изменения цвета нет	
			эталон сине-зеленый	
Пигмент- прототип	10	5	темно сине- зеленый	темно сине- зеленый
			наблюдается изменение цвета	

Формула изобретения

Керамический пигмент, содержащий CoO, Cr₂O₃, ZnO, Al₂O₃, отличающийся тем, что он дополнительно содержит TiO₂, Ni₂O₃, 2CaO·B₂O₃ при следующем соотношении компонентов, мас. %:

CoO	3,0-12,0
Cr ₂ O ₃	15,0-20,0
ZnO	0,1-1,0
TiO ₂	3,0-4,0
Ni ₂ O ₃	10,0-15,0
2CaO·B ₂ O ₃	0,1-0,5
Al ₂ O ₃	остальное

SU 1 178 703 Способ окрашивания стекломассы

1

1178703

2

Изобретение относится к промышленности строительных материалов и может быть использовано при производстве различных цветных стеклоизделий и облицовочных материалов.

Целью изобретения является интенсификация процесса окрашивания и гомогенизации.

При подаче в выработочный поток бесцветной стекломассы красителей, фритты либо расплава цветной стекломассы требуется продолжительное время для растворения и равномерного распределения их в объеме бесцветной стекломассы. Пропускание неоднородно окрашенной стекломассы через фильерные пластины способствует интенсификации процесса ее усреднения. В этом случае чередующиеся сжатия и растягивания движущихся локальных потоков стекломассы приводят к существенному ускорению процесса установления равномерного распределения концентрации окрашенной стекломассы в объеме бесцветной.

При пропускании через фильерные пластины переменного тока с плотностью $0,1-1,5 \text{ А/см}^2$ процесс окрашивания и гомогенизации стекломассы резко интенсифицируется. В этом случае будет наблюдаться повышение температуры стекломассы в объеме, заключенном между фильерными пластинами. За счет образующегося градиента температур по высоте нисходящего потока стекломассы в последнем появляются конвективные потоки, максимальная величина которых будет в районе, заключенном между фильер-

ными пластинами. Эти потоки, дополнительно перемещая расплав в объеме между фильерами, способствуют ускорению процесса окрашивания и гомогенизации стекломассы. За счет снижения вязкости стекломассы с увеличением ее температуры, возрастает роль диффузии, которая также вносит существенный вклад в процесс интенсификации окрашивания стекломассы.

Данный способ окрашивания стекломассы в выработочном потоке осуществляется следующим образом.

Из ванной печи, где варится бесцветная стекломасса, по каналу фидера она поступает на выработку. В выработочный поток 1 с помощью дозатора 2 подается краситель, фритта, либо цветная стекломасса. Окрашенный неравномерно расплав опускается вниз по каналу 3 и последовательно проходит через две фильерные пластины 4, изготовленные из молибдена и служащие одновременно электродами для подвода переменного тока. Подавая на фильерные пластины электрический ток плотностью $0,1-1,5 \text{ А/см}^2$ (в зависимости от производительности ванной печи), тем самым повышаем температуру расплава, находящегося между ними, на $10-70^\circ\text{С}$. Это способствует, в свою очередь, снижению вязкости стекломассы между пластинами, созданию в этом районе конвективных потоков и увеличению коэффициента диффузии. Данные факторы резко интенсифицируют процесс окрашивания стекломассы.

Патент РФ № 2 330 820 Способ производства стекла, окрашенного в массу

Предлагаемое изобретение относится к стекольной промышленности и может быть использовано в производстве стекла, окрашенного в массу, вырабатываемого различными методами, в том числе и высокопроизводительным флоат-способом.

Стекла, окрашенные в массу, получают путем введения в шихту и, соответственно, в стекломассу веществ, придающих стеклу окраску и определенные светотехнические характеристики.

Цвет стекла, его светотехнические характеристики определяются, в основном, видом, количеством, соотношением вводимых красителей, а также составом исходного стекла и условиями его варки. Сложность

процесса варки цветных стекол обусловлена специфичностью и индивидуальностью используемых красящих веществ, а также необходимостью отработки технологического режима варки и выработки таких стекол.

Эффекты использования для варки стекла отдельных красителей изложены во многих источниках, например: И. Коцик, И. Небреженский, И. Фандерлик «Окрашивание стекла». - М.: Стройиздат. 1983. - С.42-77.

Если в состав стекла входят несколько красителей, то цвет стекла, интенсивность окрашивания, его светотехнические характеристики являются результатом сложного взаимодействия между ними, а также зависят от состава и окислительно-восстановительных условий варки стекла.

В качестве красителей используют соединения, в основном, оксиды, реже металлы элементов ряда: Fe, Co, Se, Ti, Cr, Ni, Mn, V, W, редкоземельные элементы и другие, в различных количествах и сочетаниях. Многие красители дефицитны, дороги, токсичны, малотехнологичны, например, из-за высокой степени улетучивания. Поэтому в практике чаще всего производят окрашенное в массу стекло с ограниченным набором красителей, так как такое стекло легче варится, упрощаются экологические вопросы и уменьшаются затраты на его изготовление. Обычно для каждого цвета предлагается свой набор красящих веществ и добавок, регулирующих окислительно-восстановительные условия варки.

Так, в патенте РФ №2178393, МПК C03C 3/087, 4/02 для получения зеленого теплопоглощающего стекла на базе состава основного листового стекла, мас. %: SiO_2 - 68-72; Al_2O_3 - 0,3-4,0; CaO - 7-10; MgO - 3-4,5; Na_2O - 9-14; Fe_2O_3 - 0,3-1,0; SO_3 - 0,3-0,5, помимо традиционных сырьевых материалов (кварцевого песка, доломита, мела, пегматита, кальцинированной соды, сульфата натрия) и железосодержащего компонента для варьирования степени зеленого окрашивания теплопоглощающего стекла в шихту дополнительно вводят сульфат калия, смесь кобальт-титансодержащих компонентов и графита.

Однако с использованием указанных компонентов не удастся получить различные оттенки зеленого цвета.

•Известен способ (Патент РФ №2255912 / МПК C03C 3/087, 4/02) для получения стекла голубого оттенка предлагается в качестве основных красителей использовать оксиды железа и оксид марганца, и, кроме того, оно может содержать в качестве красителей один из элементов Cr, Co, Se,

Se, V, Ti. Недостатком данного состава является достаточно большой набор красителей, что усложняет процесс его производства.

•Известен способ (Патент РФ № 2136619 / МПК C03C 6/02, 1/00), взятом в качестве ближайшего прототипа, предлагается для получения теплопоглощающего стекла широкой цветовой гаммы на основе базисных составов листового стекла использовать ограниченный набор красителей - элементы Fe, Co, Se и стабилизаторы варки - Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl , а формирование требуемых центров окраски осуществлять путем подбора их количеств и соотношений, а также направленным регулированием окислительно-восстановительного потенциала стекломассы.

Недостатком данного способа является высокая степень улетучивания отдельных красителей и, как следствие, технологическая сложность корректировки рецептурного состава красителей для регулирования необходимого окислительно-восстановительного потенциала и степени окрашивания стекломассы, а также недостаточная интенсивность окрашивания стекол.

Промышленная реализация технологического процесса окрашивания стекла в массе осуществляется инновационным техническим решением. При этом, происходит снижение степени улетучивания красителей, повышение интенсивности окрашивания стекломассы и регулирование цветовой гаммы стекол за счет механодиспергирования и механоактивации исходных окрашивающих агентов, или их смесей, в том числе смесей с компонентами стекольной шихты.

Методы высокоинтенсивного механического диспергирования и механоактивации веществ используется в нанотехнологиях как один из способов получения наноразмерных частиц величиной - 10-100 нм. Известно, что резкое уменьшение размера частиц приводит к изменению их свойств по сравнению с макрообъемом для одного и того же материала и позволяет придавать известным материалам новые свойства. Нанотехнологии используют, в частности, для получения стекол со специальными свойствами для электроники, как сырье для получения кварцевого стекла.

Так наночастицы SiO_2 , полученные посредством AEROSIL-процесса, обладают, благодаря своей дисперсности, высокой склонностью к остекловыванию и используются как сырье для получения кварцевого стекла. («Пирогенные наноксиды в качестве сырья для стекла и керамики» - ж. «Стекло и керамика». - 2006. - №8. - С.38-39).

Поставленная задача решается благодаря тому, что в заявляемом способе производства стекла, окрашенного в массу, путем составления шихты с последующей варкой и выработкой, в котором для снижения степени улетучивания красителей и повышения интенсивности окрашивания стекломассы по крайней мере один из красителей элементов ряда: Fe, Co, Se, Cr, Mn, Ni, Ti, Cd, Cu, V, W, Sb, Mo, Au, Ag, редкоземельные элементы или их смеси, или по крайней мере смесь одного из красителей с одним или несколькими компонентами шихты, предпочтительно с компонентами шихты с большей твердостью, чем краситель, предварительно механоактивируют в агрегатах высокоинтенсивного измельчения. Высокоинтенсивный помол осуществляется в различных газовых средах, например воздушной, инертной, восстановительной, окислительной, нейтральной.

Механоактивированные вещества в зависимости от интенсивности обработки и от вида обрабатываемого исходного вещества имеют дисперсность частиц, характерную для механоактивации в агрегатах интенсивного измельчения - от 10 до 100 нм, которые находятся чаще всего в агрегированном состоянии с размером агрегированных частиц преимущественно от 1 до 80 мкм.

Новым в заявляемом способе является то, что для окрашивания стекломассы используют механоактивированные красители или их смеси, в том числе смеси красителей с компонентами шихты, предпочтительно с компонентами шихты большей твердости, чем краситель.

Эти признаки являются существенными, так как благодаря их совокупности достигается поставленная задача.

Предварительная механоактивация красителей и их смесей в различных сочетаниях между собой и с компонентами шихты позволяет повысить интенсивность окрашивания, получать стекла различной цветовой гаммы, снизить потери красителей за счет многофакторных причин, таких как наноразмерные эффекты, межфазные поверхностные взаимодействия между красителями и компонентами шихты, механохимический синтез и другие.

Совместный интенсивный помол смесей красителей может приводить к возникновению новых центров окраски за счет образования твердых растворов, возникновению коллоидного окрашивания, образованию соединений типа шпинелей, к изменению характера протекания окислительных процессов в них. Интенсивное измельчение красителей, смесей красителей с компонентами шихты в разных средах также

способствует возникновению новых центров окраски, получению новых фаз.

Совместным высокоинтенсивным измельчением красителей и отдельных компонентов шихты можно повысить интенсивность окрашивания за счет уменьшения степени улетучивания красителей, изменения времени и скорости взаимодействия красителей с компонентами шихты в процессе варки. Так в процессе помола красителей (Fe, Co, Se и другие) с SiO_2 происходит, как показал микроскопический анализ, вбивание частиц в пустоты кристаллов SiO_2 , за счет чего уменьшается их улетучивание (например, улетучивание селена), замедляются процессы окисления (например, окисление железного порошка). Уменьшение улетучивания селена можно достичь также совместным помолом Se с мелом, доломитом и другими сырьевыми компонентами.

Экспериментальные работы:

Ниже представлены результаты лабораторных варок опытных партий стекла 1-6, окрашенных в массу с использованием механоактивированных красителей и их смесей, в том числе и с отдельными компонентами шихты.

Предварительный высокоинтенсивный помол и механоактивацию красителей и их смесей осуществляли на лабораторной центробежно-планетарной мельнице, конструкция которой позволяет изменять степень воздействия на измельченный материал путем варьирования скорости вращения барабанов с навеской красителей и измельчающими шарами. Размер частиц определяли при помощи оптического микроскопа МБС-9. Механоактивацию проводили при относительных скоростях воздействия $V=4, 6, 8$ отн. ед., соответственно, 2500-3400-4150 оборотов в минуту. Механоактивацию красителей осуществляли в различных газовых средах - воздушной, инертной (аргон).

Опытная партия № 1

В готовую шихту основного состава листового стекла, мас. %: SiO_2 - 71,7; Na_2O - 13,6; Al_2O_3 - 1,4; Fe_2O_3 - 0,4; CaO - 0,7; MgO - 3,8; Na_2O - 13,8; SO_3 - 0,4, мас. %, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок железа в количестве 0,16 г на 100 г стекломассы. Механоактивацию красителя осуществляли при двух режимах обработки:

1-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут.

2-й режим: инертная среда (аргон), скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут и домол - со скоростью вращения 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

По первому режиму обработки был получен порошок темно-серого цвета со средним размером агрегированных частиц от 6 до 7 мкм.

По второму режиму обработки - порошок светло-серого цвета со средним размером агрегированных частиц от 12 до 23 мкм. Варку стекломассы производили в идентичных условиях - в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса с использованием порошка, обработанного в режиме 1, окрашенная в массу, имела насыщенный зеленый цвет. Сваренная стекломасса с использованием порошка, обработанного в режиме 2, окрашенная в массу, имела зеленовато-голубой цвет.

Опытная партия № 2

В готовую шихту основного состава листового стекла (аналогично примеру 1), содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителей вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,2 г на 100 г стекломассы, содержащий металлический селен и оксид кобальта в соотношении 5:1. Режим обработки: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут. Обработанный порошок темно-серого цвета, средний размер агрегированных частиц от 30 до 40 мкм.

Варку стекломассы производили в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела сиреневый цвет.

Опытная партия № 3

В готовую шихту состава листового стекла (аналогично примеру 1), содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводится предварительно механоактивированный

порошок, в количестве 0,153 г на 100 г стекломассы, содержащий металлический селен и оксид кобальта в соотношении 5:2. Режим обработки: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут. Обработанный порошок черного цвета, средний размер агрегированных частиц от 30 до 40 мкм.

Варку стекломассы производили в электрической лабораторной печи при температуре варки $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела насыщенный фиолетовый цвет.

Опытная партия № 4.

В готовую шихту состава стекломассы, мас. %: SiO_2 - 70,6; Al_2O_3 - 3,5; CaO - 9,1; MgO - 0,4; Na_2O - 15; SO_3 - 0,4; Fe_2O_3 - 0,1; содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводится предварительно механоактивированный порошок, в количестве 0,53 г на 100 г стекломассы, содержащий кварцевый песок и металлический селен в соотношении 30:1. Механоактивацию порошка осуществляли при двух режимах обработки:

1-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 15 минут и домол при скорости 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

2-й режим: воздушная среда, скорость вращения барабанов центробежно-планетарной мельницы - 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

По первому режиму обработки был получен порошок черного цвета с размером частиц от 3 до 6 мкм.

По второму режиму обработки - порошок красно-коричневого цвета с размером частиц 10-18 мкм.

Варку стекломассы осуществляли в идентичных условиях в температурно-временном режиме, аналогичном в примерах 1-3.

По первому режиму обработки - сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела насыщенный розовый цвет.

По второму режиму обработки - сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела светло-розоватую окраску.

Опытная партия № 5.

В готовую шихту основного состава листового стекла, аналогичного примеру 1, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную техническую соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,5 г на 100 г стекломассы, содержащий смесь кварцевого песка и железного порошка в соотношении 30:1.

Режим обработки смеси: среда аргон, скорость вращения барабанов - 3400 оборотов в минуту, время обработки - 8 минут, домол при скорости 4150 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

Обработанная смесь - мягкий порошок серебристого цвета, размер частиц от 1 до 3 мкм.

Варку производили в электрической лабораторной печи при температуре $T_{\max}$ - 1450°C, в корундовых тиглях емкостью 100 мл, время выдержки при $T_{\max}$ - 3 часа. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, насыщенного голубого цвета.

Опытная партия № 6.

В готовую шихту основного состава листового стекла, аналогичного примеру 1, содержащую кварцевый песок, мел, доломит, кальцинированную соду, кварцполевошпатовый концентрат, сульфат натрия, в качестве красителя вводили предварительно механоактивированный порошок в количестве 0,16 г на 100 г стекломассы, содержащий смесь металлического порошкообразного железа и оксида меди в соотношении 1,8:1.

Режим обработки смеси: воздушная среда, скорость вращения барабанов - 2500 оборотов в минуту, время обработки - 10 минут.

Обработанная смесь - порошок темно-серого цвета, размер агрегированных частиц от 6 до 10 мкм. Варку стекломассы производили аналогично примерам 1-5. Сваренная стекломасса, окрашенная в массу, имела голубой цвет.

Формула изобретения

1. Способ производства стекла, окрашенного в массу, путем составления шихты с последующей варкой и выработкой, в котором для снижения степени улетучивания красителей и повышения интенсивности окрашивания стекломассы по крайней мере один из красителей элементов ряда: Fe, Co, Se, Cr, Ni, Mn, Ti, Cd, Cu, V, W, Sb, Mo, Au, Ag, редкоземельные элементы или их смеси, или по крайней мере смесь одного из красителей с одним или несколькими сырьевыми компонентами

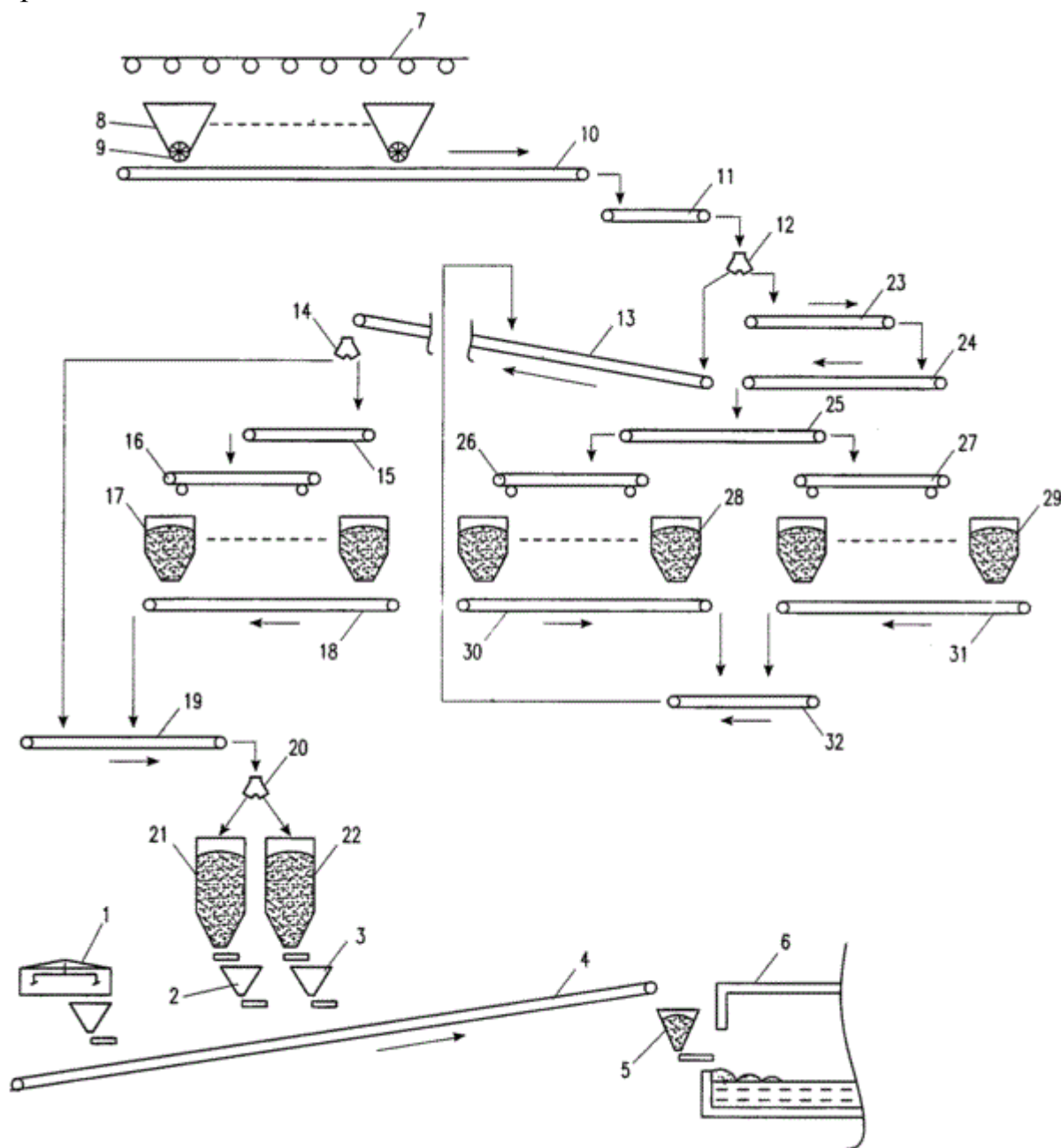
шихты, предпочтительно с компонентами шихты с большей твердостью, чем краситель, предварительно механоактивируют в агрегатах высокоинтенсивного помола до размера частиц от 10 до 100 нм, в агрегированном виде - от 1 до 80 мкм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что механоактивацию осуществляют в различных газовых средах - воздушной, окислительной, восстановительной и инертной.

СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ОКРАШЕННОГО В МАССЕ СТЕКЛА

Технология относится к способам производства окрашенного в массе стекла и может использоваться в производстве стеклянной тары и листового стекла, вырабатываемого флоат-методом. Техническим результатом изобретения является повышение эффективности процесса варки окрашенного в массе стекла в высокопроизводительных стекловаренных печах за счет периодического (сроком на 60-90 суток) перекрашивания бесцветной стекломассы в цветную, обеспечение стабильного химического состава стекломассы при использовании порций стеклобоя с переменной окраской и осуществление полной утилизации отходов стекла. Результат достигается за счет использования 10-15% возвратного стеклобоя и 10-15% стеклобоя, имеющего переменную концентрацию красящих компонентов и образующегося при прямом и обратном перекрашиваниях стекломассы. Для сокращения примерно в два раза длительности переходного процесса в начале цикла перекрашивания в стекловаренную печь производительностью 500-600 т бесцветной стекломассы в сутки в течение первых суток загружают шихту с увеличенной в три раза концентрацией красящих компонентов и стеклобой, имеющий стабильную окраску. Стеклобой с переменной окраской, образующийся в первые пять суток после начала перекрашивания стекломассы, а также в последние пять суток цикла при обратном перекрашивании, складывают в зависимости от концентрации красящих компонентов в отдельных бункерах емкостью по 500-600 т. При последующем использовании этого стеклобоя в порциях загружаемой шихты уменьшают на 2-12% концентрацию красящих компонентов, если применяется стеклобой с повышенным содержанием красителей. Если же загружается стеклобой с пониженной концентрацией красителей, который образовался в предыдущем цикле обратного перекрашивания цветной стекломассы в бесцветную, то содержание красящих компонентов в шихте увеличивается на 1-13,5%. 3 ил., 2

пр.



Фиг. 1

Техническое решение относится к стекольной промышленности и может быть использовано в производстве окрашенного в массу стекла, вырабатываемого различными методами, в том числе и высокопроизводительным флоат-способом. Обычно окрашенное в массу стекло получают путем введения в основную шихту, предназначенную для варки бесцветного стекла, веществ, придающих стеклу окраску и определенные светотехнические характеристики. При этом одним из

ключевых сырьевых компонентов, используемых для варки бесцветных и цветных стекол в крупнотоннажном производстве, является собственный возвратный стеклобой, который позволяет эффективно влиять на процесс стекловарения и делать его стабильным и воспроизводимым.

Однако в современных технологиях варки с высоким (до 90%) коэффициентом использования стекломассы собственного стеклобоя не хватает [1], что особенно характерно для производства окрашенного в массу стекла. Применение в этих условиях только собственного технологического стеклобоя усложняет варку стекла, так как приходится уменьшать его долю в соотношении шихта/стеклобой до 10-20%, тогда как стабильное и эффективное стекловарение осуществляется при наличии не менее 20-30% стеклобоя в шихте. Дополнительное использование для этих целей привозного стеклобоя, даже имеющего незначительные отклонения по химическому составу и цвету стекла, часто ограничивается из-за больших материальных и энергетических затрат, связанных с его мойкой, сушкой и сортировкой. Поэтому в производстве некоторых видов стекла, например теплопоглощающего стекла бронзового цвета, использование привозного боя практически исключено.

Известен способ производства теплопоглощающего стекла «СТЕСА», имеющего различную цветовую гамму [2], определяемую набором и количеством различных красящих компонентов в стекольной шихте базового состава, предназначенного для варки и выработки бесцветного стекла. Недостатком данного способа является использование только собственного технологического стеклобоя в количестве 10-15% от сваренной стекломассы, что не позволяет существенно повысить эффективность процесса стекловарения и ограничивается варкой стекла в стекловаренных печах производительностью 150-200 тонн стекломассы в сутки. При этом постоянная варка окрашенного стекла в более производительных и эффективных стекловаренных печах мощностью 500-600 тонн стекломассы в сутки ограничивается региональными проблемами сбыта подобного объема стекла и еще большей нехваткой стеклобоя, имеющего необходимый химический состав.

Известен также способ утилизации смешанного цветного стеклобоя с целью получения янтарного, зеленого или бесцветного стекла [3]. Для регулирования цвета стекла в данном техническом решении к смеси стеклобоя добавляют обесцвечиватели (соединения Mn, Co, Ni, селениды для физического обесцвечивания, соединения Zn, Ce, As для химического обесцвечивания и краситель, который усиливает окраску стекла. Смесь

разноцветного стеклобоя и добавок варят до получения заданного цвета стекла.

Недостатком подобного способа подготовки и варки смешанного стеклобоя является ограниченная возможность его применения в непрерывных технологических процессах производства окрашенного в массу стекла из-за частых колебаний оттенка стекла, появления полос и слоев стекла другого цвета, сложности корректировки состава при непрерывной варке поступающих порций стеклобоя, каждая из которых имеет свой набор стекол, различающихся по химическому составу и цвету.

Наиболее близким техническим решением к заявляемому является способ производства окрашенного в массу стекла [4], включающий подготовку шихты и стеклобоя, стекловарение с использованием повышенного содержания стеклобоя в шихте и выработку стекломассы. Подготовку стеклобоя в данном способе осуществляют путем предварительной варки части шихты и смешанного разноцветного стеклобоя в дополнительной стекловаренной печи. Предварительная варка части шихты с привозным стеклобоем позволяет создать собственный стеклобой, по составу и качеству максимально приближенный к производимому стеклу, и контролировать светотехнические характеристики и цветовые оттенки стекла. Также на стадии предварительной варки части шихты со смешанным стеклобоем разных производств появляется возможность производить корректировку состава шихты по химическим элементам в составе стеклобоя.

Недостатком этого технического решения является необходимость усреднения химического состава разнородных партий стеклобоя путем варки его с частью шихты в дополнительной стекловаренной печи. Кроме того, требуется тщательная подготовка и усреднение партий стеклобоя, имеющих разный цвет и разный химический состав, а использование для этих целей дополнительной стекловаренной печи повышает себестоимость стеклобоя и конечной продукции при выработке стекла в основной стекловаренной печи. Не исключаются и очень частые корректировки химического состава шихты, включающие в себя введение в ее рецепт различных красителей и обесцвечивателей стекломассы, что не только усложняет процесс приготовления многокомпонентной смеси сырьевых материалов, но и нарушает стабильность процесса варки стекла. Существуют также ограничения по использованию этого способа при варке стекла в стекловаренных печах большой производительности.

Решаемая задача - повышение эффективности процесса варки окрашенного в массу стекла в высокопроизводительных стекловаренных печах за счет

увеличения количества стекlobоя, имеющего химический состав, максимально приближенный к химическому составу вырабатываемого стекла.

Этот технический результат достигается тем, что в способе производства окрашенного в массу стекла, включающем в себя приготовление шихты, состоящей из основных стеклообразующих и красящих компонентов, загрузку шихты и смешанного стекlobоя в стекловаренную печь, варку и выработку стекла, варку стекла осуществляют с периодическим перекрашиванием бесцветной стекломассы, при котором в стекловаренную печь мощностью 500-600 тонн стекломассы в сутки сначала в течение суток загружают шихту с концентрацией красящих компонентов, в три раза большей требуемого значения, и окрашенный стекlobой со стабильной окраской, накопленный в предыдущем цикле перекрашивания стекломассы. Далее снижают количество красящих компонентов в шихте до требуемой для стабильной окраски стекла концентрации, а все вырабатываемое в течение первых пяти суток стекло, имеющее переходную окраску с повышенной и пониженной концентрацией красящих компонентов, складывают в пяти отдельных бункерах емкостью по 500-600 тонн каждый и по завершении процесса перекрашивания его поочередно в количестве 10-15% от общей массы загружаемой смеси шихты и стекlobоя добавляют к 10-15% возвратного стекlobоя, имеющего стабильную окраску. По окончании стекlobоя с переходной окраской, полученной в ходе перекрашивания бесцветной стекломассы в цветную, к 10-15% возвратного стекlobоя со стабильной окраской добавляют 10-15% стекlobоя с пониженной концентрацией красящих компонентов, образовавшегося в ходе обратного перекрашивания цветной стекломассы в бесцветную в предыдущем цикле перекрашивания стекломассы. При этом в течение всего цикла производства окрашенной стекломассы, длительность которого составляет 60-90 суток, в порциях шихты, соответствующих загружаемому порциям стекlobоя с повышенной концентрацией красящих компонентов, уменьшают на 2-12% концентрацию красящих компонентов, а в порциях шихты, соответствующих загружаемому порциям стекlobоя с пониженной концентрацией красящих компонентов, увеличивают на 1-13,5% концентрацию красящих компонентов. В конце цикла за шесть суток до окончания производства окрашенного в массу стекла в стекловаренную печь загружают шихту, не содержащую красящие компоненты, и бесцветный стекlobой, накопленный в предыдущем цикле производства бесцветного стекла. После этого образующийся в течение последних пяти суток окрашенный стекlobой с

переходной понижающейся концентрацией красящих компонентов аналогично складировуют в пяти отдельных бункерах емкостью по 500-600 тонн и используют его в последующем цикле производства окрашенного в массу стекла.

Преимуществом предлагаемого способа производства окрашенного в массу стекла является возможность периодической варки его в ваннах стекловаренных печей производительностью 500-600 тонн стекломассы в сутки при оптимальном количестве стеклобоя, содержание которого в смеси шихта-стеклобой составляет не менее 20-30%. При этом весь используемый стеклобой, включая возвратный технологический стеклобой и стеклобой с переменной окраской, образовавшийся при прямом и обратном перекрашивании стекломассы, имеет одинаковый состав химических элементов. Этот состав соответствует базисному составу бесцветной стекломассы с добавлением определенного количества соответствующих красящих компонентов.

Другим преимуществом данного способа является более эффективная варка того же годового объема окрашенного стекла, который характерен для печей мощностью 150-200 тонн стекломассы в сутки, за более короткий период времени.

Кроме того, данный способ позволяет полностью утилизировать отходы стекла, имеющие переходную окраску, что достигается отдельным складированием партий стеклобоя с разной интенсивностью окраски и соответствующей коррекцией количества красящих компонентов в шихте. А увеличение в три раза концентрации красящих компонентов в шихте, подаваемой в стекловаренную печь в первые сутки с момента начала перекрашивания стекломассы, позволяет сократить примерно в два раза длительность переходного процесса перекрашивания и уменьшить связанные с ним издержки производства.

Реализация данного способа производства окрашенного в массу стекла поясняется с помощью чертежей, на которых:

Фиг. 1 - технологическая линия по производству окрашенного в массу стекла;

Фиг. 2 - графики изменения концентрации красящих компонентов в шихте и стекле в начальной стадии цикла перекрашивания;

Фиг. 3 - графики изменения концентрации красящих компонентов в шихте и стекле в завершающей стадии (обратное перекрашивание) цикла производства окрашенного в массу стекла.

Процесс производства окрашенного в массу стекла реализуется с помощью технологической линии (Фиг. 1), которая включает в себя: смеситель 1

шихты, входящий в состав дозировочно-смесительной линии (не показана); весовой дозатор 2 стеклобоя со стабильной концентрацией красящих компонентов, весовой дозатор 3 стеклобоя с переменной концентрацией красящих компонентов; конвейер 4 подачи шихты и стеклобоя в бункер 5 загрузчиков шихты и стеклобоя в стекловаренную печь 6; линию 7 выработки стекла; бункеры 8 отходов стекла на выработке; дробилки 9 стеклобоя; продольный сборочный конвейер 10 стеклобоя; поперечный промежуточный конвейер 11 стеклобоя; первый распределитель 12 потока стеклобоя; галерейный конвейер 13 стеклобоя; второй распределитель 14 потока стеклобоя; промежуточный конвейер 15 бесцветного стеклобоя; первый реверсивный конвейер-челнок 16 бесцветного стеклобоя; первую группу 17 из 5-6 бункеров стеклобоя, оборудованных питателями разгрузки (не показаны), для хранения бесцветного стеклобоя; первый разгрузочный конвейер 18 бесцветного стеклобоя; конвейер 19 загрузки стеклобоя; третий распределитель 20 потока стеклобоя; надвесовой бункер 21 стеклобоя со стабильной концентрацией красящих компонентов; надвесовой бункер 22 стеклобоя с переменной концентрацией красящих компонентов (при варке бесцветного стекла в эти бункеры подается бесцветный стеклобой); первый промежуточный конвейер 23 окрашенного стеклобоя; второй промежуточный конвейер 24 окрашенного стеклобоя; реверсивный конвейер 25 окрашенного стеклобоя; второй и третий реверсивные конвейеры-челноки 26, 27 окрашенного стеклобоя; вторую группу 28 из 5-6 бункеров, оборудованных питателями разгрузки (не показаны), для хранения окрашенного стеклобоя и стеклобоя, полученного в начальный период перекрашивания стекломассы; третью группу 29 из 5-6 бункеров, оборудованных питателями разгрузки (не показаны), для хранения стеклобоя, полученного при обратном перекрашивании стекломассы, второй и третий разгрузочные конвейеры 30, 31 окрашенного стеклобоя и третий промежуточный конвейер 32 окрашенного стеклобоя.

Технологическая линия работает следующим образом. Основным режимом ее работы является варка бесцветного стекла. При этом длительность варки бесцветного стекла с учетом периодического перекрашивания стекломассы один раз в год составляет 9-10 месяцев в году в течение всей кампании (10-12 лет) стекловаренной печи мощностью 500- 600 тонн стекломассы в сутки. Такой режим обусловлен наибольшей эффективностью варки стекла при перекрашивании стекломассы, необходимым и достаточным годовым объемом производства окрашенного стекла на одной технологической линии с одной стекловаренной печью и минимизацией потерь.

В процессе работы линии шихта, имеющая базовый рецепт для варки бесцветного стекла, выгружается из смесителя 1 на конвейер 4 подачи шихты и стеклобоя и транспортируется в бункер 5 загрузчиков (не показаны) шихты в стекловаренную печь 6. На этот же конвейер с помощью весового дозатора 2 или дозатора 3 подается из надвесовых бункеров 21, 22 бесцветный стеклобой, который образуется на линии 7 выработки стекла. С линии 7 выработки отходы стекла поступают в бункеры 8, которые установлены на соответствующих участках отрезки бортов и раскроя ленты стекла, и после измельчения в дробилках 9 ссыпаются на продольный сборочный конвейер 10, располагающийся вдоль всей линии выработки стекла. Далее дробленый бесцветный стеклобой направляется на поперечный промежуточный конвейер 11 и с помощью первого распределителя 12 потока сбрасывается на галерейный конвейер 13, устанавливаемый обычно в наклонной галерее, находящейся за пределами цеха выработки стекла. После транспортирования по наклонной галерее стеклобой подается ко второму распределителю 14 потока стеклобоя, который направляет дробленые отходы стекла либо на промежуточный конвейер 15, установленный на складе бесцветного стеклобоя, либо непосредственно на конвейер 19 загрузки стеклобоя. С конвейера 19 стеклобой через третий распределитель 20 потока поступает в один из двух надвесовых бункеров 21, 22 стеклобоя.

На складе бесцветного стеклобоя отходы стекла с промежуточного конвейера 15 ссыпаются на первый реверсивный конвейер-челнок 16, распределяющий стеклобой по отсекам первой группы 17 бункеров (пять-шесть бункеров). Во время хранения стеклобой из этих бункеров поочередно по мере необходимости разгружается с помощью соответствующих питателей (не показаны) на первый разгрузочный конвейер 18, подающий стеклобой в линию заполнения надвесовых бункеров 21, 22, оснащенных весовыми дозаторами 2, 3.

Перед началом перекрашивания бесцветного стекла в цветное бесцветный стеклобой из надвесовых бункеров 21, 22 полностью вырабатывается, а надвесовой бункер 21 заполняется окрашенным стеклобоем со стабильной концентрацией красящих компонентов. Для этих целей используется стеклобой, накопленный в определенном количестве в ходе предыдущего перекрашивания стекломассы, и хранящийся на складе цветного стеклобоя в одном из бункеров емкостью 500-600 тонн стеклобоя, относящихся ко второй группе 28 бункеров.

Перекрашивание бесцветной стекломассы начинается с прекращения подачи бесцветного стеклобоя, загрузки предварительно накопленного в

предыдущем цикле цветного стеклобоя и одновременной подачи шихты с повышенной в три раза концентрацией красящих компонентов, которая производится в первые сутки с момента перехода на производство окрашенного в массе стекла. Подобное «допинговое» увеличение концентрации в шихте красителей стекломассы позволяет получить в самом начале более быстрое перекрашивание всего объема стекломассы, находящейся в стекловаренной печи. Этот объем примерно в 3 раза превышает суточную выработку окрашенного стекла, поэтому первый отклик на «допинговое» увеличение красителей в шихте появляется в стекломассе, подаваемой на выработку, примерно через 16-18 часов, а полное перекрашивание стекломассы с учетом массообмена и усредняющей способности стекловаренной печи происходит через пять суток. При этом максимальное превышение концентрации красящих компонентов в стекле, рассчитываемое по формуле, приведенной в [5], наступает примерно через двое-трое суток и составляет примерно 120-130%. В соответствии с этой формулой

$$X_{ст} = X_{ш} [1 - \exp(-\tau r / Mq)],$$

где $X_{ст}$ - максимальное отклонение содержания красящих компонентов в стекле, %;

$X_{ш}$ - отклонение содержания красящих компонентов в шихте, %;

r - производительность стекловаренной печи, т/сут;

M - емкость отапливаемой части стекловаренной печи, т;

q - коэффициент, учитывающий долю стекломассы, участвующей в гомогенизации;

τ - продолжительность импульсного («допингового») изменения концентрации красящих компонентов в шихте, сут.

Подставляя в эту формулу значения $X_{ш}=300\%$, $r=500$ т/сут, $M=1700$ т, $q=0,6$, $\tau=1$ сут., получаем, что $X_{ст}=300[1-\exp(-1*500/1700*0,6)]=120$. Это означает, что при импульсном увеличении концентрации красящих компонентов в шихте на 300% в течение суток максимальное увеличение их концентрации в стекле через двое-трое суток составит 120%.

График изменения концентрации красящих компонентов в стекломассе при подобном импульсном увеличении их в шихте представлен на Фиг. 2. Учитывая то, что за импульсным увеличением концентрации следует стабильное количество красящих компонентов, содержащихся в шихте на протяжении всего цикла перекрашивания стекломассы, результирующая концентрация красителей в стекле в переходный период $X_{стр}=X_{ст1}+X_{ст2}$ возрастает до 180% ($X_{ст1}$ - изменение концентрации красящих компонентов

в стекле при импульсном (в течение суток) увеличении их в шихте; Хст2 - изменение концентрации красящих компонентов в стекле при ступенчатом изменении их в шихте (период изменения начинается на вторые сутки после начала перекрашивания)).

Без подобного «допингового» увеличения концентрации красящих компонентов в шихте полное перекрашивание стекломассы обычно происходило в течение 10-12 суток, что приводило к большим издержкам и требовало больших складских площадей для хранения стеклобоя, имеющего переходную окраску. Часть этого стеклобоя приходилось либо продавать, либо каким-то образом утилизировать.

Поскольку через несколько суток после «допингового» ввода красящих компонентов в шихту результирующее содержание этих компонентов в перекрашиваемой стекломассе может в течение двух-трех дней превышать требуемую концентрацию на 20-80%, необходимо при последующем использовании этих партий стеклобоя снижать концентрацию красящих компонентов в соответствующих порциях шихты, загружаемых в стекловаренную печь. Остальные же партии стеклобоя, имеющие меньшую концентрацию красителей по сравнению с требуемой, загружаются в печь вместе с шихтой, в которой соответствующим образом увеличивается содержание красящих компонентов.

Подача шихты, имеющей повышенную или пониженную концентрацию красящих компонентов, и окрашенного стеклобоя в стекловаренную печь 6 производится аналогично из бункера 5, заполняемого конвейером 4, на который из смесителя 1 выгружается шихта соответствующего рецепта и подается стеклобой из весового дозатора 2.

Образующийся в течение первых пяти суток технологический стеклобой с переменной концентрацией красящих компонентов аналогично бесцветному стеклобою транспортируется после дробилок 9 с помощью продольного сборочного конвейера 10 и поперечного промежуточного конвейера 11. Далее поток стеклобоя с переменной окраской проходит через первый распределитель 12 потока и направляется на первый и второй промежуточные конвейеры 23, 24 окрашенного стеклобоя, транспортирующие отходы стекла на склад цветного стеклобоя. На складе стеклобой с переменной концентрацией красящих компонентов перераспределяется с помощью реверсивного конвейера 25 (с первого его выхода) и второго реверсивного конвейера-челнока 26 по отдельным емкостям, входящим в состав второй группы 28 бункеров окрашенного стеклобоя. В одном из бункеров данной группы хранится окрашенный стеклобой со стабильной

концентрацией красящих компонентов, который накоплен в предыдущем цикле перекрашивания.

Из этих бункеров в ходе дальнейшей работы с помощью вибрационных питателей (не показаны), второго разгрузочного конвейера 30 и третьего промежуточного конвейера 32 окрашенный стеклобой со стабильной и переменной концентрацией красящих компонентов поочередно выгружается на галерейный конвейер 13 стеклобоя. При этом второй распределитель 14 потока направляет окрашенный стеклобой на конвейер 19 загрузки стеклобоя, с которого он через третий распределитель 20 потока перегружается либо в надвесовой бункер 22 стеклобоя с переменной концентрацией красящих компонентов, либо в надвесовой бункер 21 стеклобоя со стабильной окраской.

По истечении пяти суток с момента начала перекрашивания стекломассы в печи начинается процесс варки стекла со стабильной концентрацией красящих компонентов. Образующийся при этом на линии 7 выработки технологический стеклобой в количестве 10-15% транспортируется в надвесовой бункер 21, из которого он с помощью весового дозатора 2 выгружается на конвейер 4 подачи шихты и стеклобоя. На этот же конвейер из надвесового бункера 22 через весовой дозатор 3 в количестве 10-15% выгружается стеклобой с переменной концентрацией красителей.

Учитывая то, что концентрация красящих компонентов в пяти партиях стеклобоя, получаемого в течение пяти переходных суток прямого перекрашивания стекломассы и складированного в отдельных бункерах, сначала изменяется от 0% до 180% со средним ежесуточным ростом в 36%, а далее (четвертые и пятые сутки) снижается до требуемых значений, суммарная концентрация красителей в стеклобое, подаваемом весовыми дозаторами 2, 3, изменяется по сравнению с требуемым значением. В связи с этим концентрацию красящих компонентов в шихте пересчитывают и либо уменьшают пропорционально повышению концентрации красителей в партиях стеклобоя с переменной окраской, либо увеличивают. Уменьшение красящих компонентов в шихте осуществляется лишь при использовании трех-четырех партий стеклобоя, образующихся при «допинговом» вводе красителей, а увеличение - при использовании стеклобоя, образующегося в первые-вторые сутки после начала перекрашивания. За пять суток перекрашивания бесцветной стекломассы в цветную в группе 28 накапливается 2500-3000 тонн стеклобоя с переменной окраской. Данное количество стеклобоя при производительности стекловаренной печи, равной 500-600 тонн стекла в сутки, составляет 5,5-8,3% от общего количества

стекла (30000-54000 тонн), выработанного за 60-90 суток производства окрашенного стекла. Следует учитывать и такое же количество стеклобоя с переменной окраской, образующегося при обратном перекашивании цветной стекломассы в бесцветную. Поэтому в процессе производства 30000-54000 тонн стекла за 60-90 суток можно использовать 2500-3000 тонн стеклобоя с переменной окраской, образующегося при прямом перекрашивании в текущем цикле, и 2500-30000 тонн стеклобоя, образовавшегося при обратном перекрашивании в предыдущем цикле варки окрашенного в массе стекла. Итоговое количество стеклобоя с переменной окраской равняется 5000-6000 тоннам, что составляет 11,1-16,6% от общего количества выработанного стекла за рассматриваемый период времени. Учитывая небольшие (около одного процента) транспортные и складские потери стеклобоя, итоговое количество стеклобоя с переменной окраской, который добавляется к 10-15% возвратного технологического стеклобоя, тоже составляет примерно 10-15%, что позволяет увеличить общее количество используемого стеклобоя до 20-30% (30% стеклобоя используется, если цикл производства окрашенного стекла длится 60 дней).

Процесс накопления стеклобоя, образующегося при обратном перекрашивании цветной стекломассы в цветную, осуществляется следующим образом. Стеклобой с понижающейся концентрацией красящих компонентов из дробилок 9 аналогично выгружается на продольный сборочный конвейер 10 и далее с помощью поперечного промежуточного конвейера 11 и первого распределителя 12 потока стеклобоя последовательно перегружается на первый и второй промежуточные конвейеры 23, 24 и реверсивный конвейер 25 окрашенного стеклобоя. Со второго выхода реверсивного конвейера 25 стеклобой с понижающейся концентрацией красящих компонентов направляется на третий реверсивный конвейер-челнок 27, перераспределяющий отходы стекла по емкостям третьей группы 29 бункеров. Из этих бункеров стеклобой с помощью вибрационных питателей (не показаны) по мере необходимости поочередно выгружается на третий разгрузочный конвейер 31 и далее аналогично с помощью третьего промежуточного конвейера 32, галерейного конвейера 13, второго распределителя 14 потока стеклобоя, конвейера 19 загрузки и третьего распределителя 20 потока транспортируется в надвесовой бункер 22 для последующей дозированной подачи его в стекловаренную печь 6 с помощью весового дозатора 3.

После завершения обратного перекрашивания стекломассы первый распределитель 12 переключается в исходное состояние и отходы

бесцветного стеклобоя начинают складироваться либо в первой группе 15 бункеров, либо в надвесовых бункерах 21, 22.

Реализация данного способа производства окрашенного в массу стекла поясняется следующими примерами 1, 2.

Пример 1.

Рассмотрим производство окрашенного в массу стекла бронзового цвета, для варки которого используется шихта следующего состава:

- песок кварцевый с высоким содержанием железа - 697 кг/т стекломассы;
- сода кальцинированная - 234 кг/т стекломассы;
- доломит - 195 кг/т стекломассы;
- мел - 59 кг/т стекломассы;
- полевой шпат - 27 кг/т стекломассы;
- сульфат натрия 6,7 кг/т стекломассы;
- селитра - 4 кг/т стекломассы;
- металлический селен - 0,15 кг/т стекломассы;
- оксид кобальта - 0,04 кг/т стекломассы;
- железный порошок - $1,33+0,5=1,83$ кг/т стекломассы (1,83 - содержание железа в кварцевом песке).

Основными красителями, придающими стеклу бронзовый цвет, в данном составе шихты являются металлический селен, оксид кобальта и железный порошок. От концентрации этих красящих компонентов зависят оттенки бронзового стекла, которое может иметь светло-бронзовый, бронзовый и темно-бронзовый цвета.

Согласно графику (Фиг. 2) результирующее значение концентрации красителей в стеклобое, образовавшемся на третьи сутки прямого перекрашивания бесцветной стекломассы в стекломассу бронзового цвета, составляет 180%, что на 80% превышает требуемое значение. При использовании этого стеклобоя в максимально возможном количестве (15% при длительности цикла 60 суток) превышение в пересчете на шихту составляет 12%, так как $80 \cdot 15\% = 12\%$. Поэтому максимальное снижение процентного содержания красящих компонентов, в соответствующих порциях шихты, загружаемых в стекловаренную печь вместе с данными порциями стеклобоя, составляет 12%. В этом случае красящие компоненты в приведенном рецепте шихты имеют следующие значения: металлический селен - 0,132 кг/т стекломассы; оксид кобальта - 0,035 кг/т стекломассы; железный порошок - $1,33+0,28=1,61$ кг/т стекломассы (1,33 - содержание железа в кварцевом песке).

Во вторые и пятые сутки после начала перекрашивания стекломассы максимальное превышение концентрации красящих компонентов по сравнению с заданным (уровень 100% на Фиг. 2) составляет примерно 20%. При использовании этого стеклобоя в минимальном количестве (10% при длительности цикла 90 суток) превышение в пересчете на шихту составляет 2%, так как $20 \cdot 10\% = 2\%$. Поэтому минимальное снижение процентного содержания красящих компонентов в соответствующих порциях шихты, загружаемых вместе с порциями стеклобоя, образовавшимися во вторые и пятые сутки составляет 2%. Количества красящих компонентов в шихте при минимальном снижении их концентрации будут следующие: металлический селен - 0,147 кг/т стекломассы; оксид кобальта - 0,039 кг/т стекломассы; железный порошок - $1,33 + 0,46 = 1,79$ кг/т стекломассы (1,33 - содержание железа в кварцевом песке).

Пример 2.

При обратном перекрашивании стекломассы бронзового цвета в бесцветную стекломассу за шесть суток до окончания цикла производства окрашенного в массу стекла в стекловаренную печь начинают загружать бесцветный стеклобой и шихту без красящих компонентов. Снижение этих компонентов в стекле происходит также с запаздыванием, после которого концентрация красителей в стекломассе плавно снижается в течение примерно пяти суток до нулевого значения (Фиг. 3).

Рассмотрим максимальное и минимальное снижение концентрации красящих компонентов в стекле при ступенчатом изменении их концентрации от 100% до 0% в загружаемой шихте. При равномерном съеме стекломассы во второй день после начала обратного перекрашивания стекломассы среднее значение концентрации красителей в стекле составляет примерно 90%, а на шестой день (окончание перекрашивания) - 10%. Поэтому для этих порций стеклобоя в шихте увеличивается соответственным образом концентрация красящих компонентов. Минимальное повышение этой концентрации выполняется, если процентное содержание используемого стеклобоя, образовавшегося во второй день после начала обратного перекрашивания, не превышает 10% (при длительности цикла 90 суток). Значение этого повышения в пересчете на шихту определяется из соотношения: $10 \cdot 10\% = 1\%$. В этом случае содержание красящих компонентов в шихте составит:

- металлический селен - 0,152 кг/т стекломассы;
- оксид кобальта - 0,0404 кг/т стекломассы;
- железный порошок - $1,33 + 0,52 = 1,85$ кг/т стекломассы (1,33 - содержание железа в кварцевом песке).

Максимальное повышение концентрации красящих компонентов требуется при использовании 15% стеклобоя (длительность цикла 60 суток), содержащего примерно 10% красителей и образовавшегося на шестой день в конце обратного перекрашивания. Значение этого повышения в пересчете на шихту определяется из аналогичного соотношения: $90 \cdot 15\% = 13,5\%$. При этом количество красящих компонентов в шихте составит:

- металлический селен - 0,17 кг/т стекломассы;
- оксид кобальта - 0,045 кг/т стекломассы;
- железный порошок - $1,33 + 0,74 = 2,07$ кг/т стекломассы.

Таким образом, варьируя концентрацией красящих компонентов в шихте, загружаемой в стекловаренную печь, достигается стабильный химический состав стекломассы при использовании порций стеклобоя с переменной окраской. Кроме того, осуществляется полная утилизация отходов стекла, имеющих разную цветовую насыщенность.

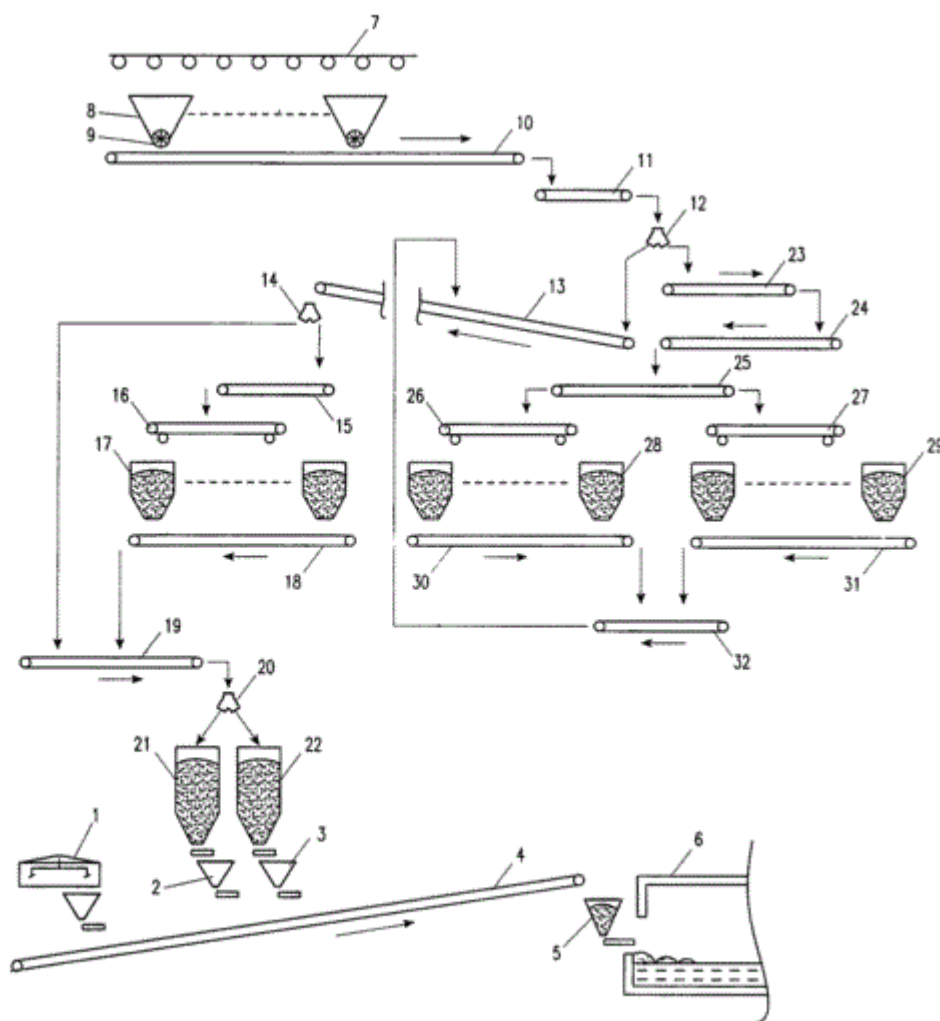
Источники информации

1. Левитин Л.Я., Литвин В.И., Токарев В.Д., Ячевский А.В. Повышение эффективности работы стекольных заводов при использовании стеклобоя в производстве флоат-стекла // Стекло и керамика. 2012. №5. С. 4-7.
2. Горина И.Н., Бондарева Л.Н., Полкан Г.А. и др. Способ производства теплопоглощающего стекла «СТЕСА» зеленовато-голубого, голубого, янтарного, бронзового, серого, сиреневого и розового цветов. Патент РФ на изобретение №2136619, опубл. 10.09.1999 г.
3. Способ утилизации смешанного цветного стеклобоя с целью получения янтарного, зеленого или бесцветного стекла. Патент на изобретение №737868, Австралия, опубл. 06.09.2001 г.
4. Кондрашев Д.В. Способ производства стекла. Патент РФ на изобретение №2255908, опубл. 10.07.2005 г.
5. Смирнов Е.И. Влияние качества шихты на работу ванной печи // Стекло и керамика. 1970. №12. С. 7-9.

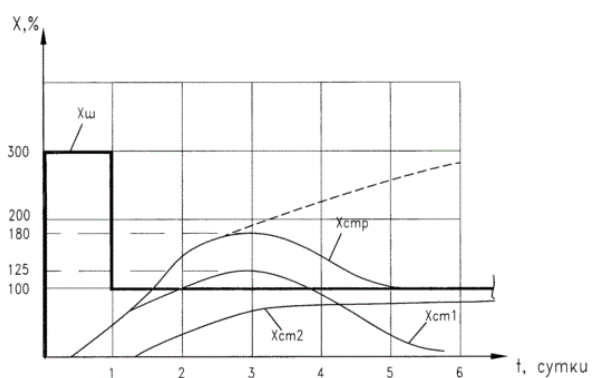
Формула изобретения

Способ производства окрашенного в массу стекла путем приготовления шихты, состоящей из основных стеклообразующих и красящих компонентов, загрузки шихты и смешанного стеклобоя в стекловаренную печь, варки и выработки стекла, отличающийся тем, что варку стекла осуществляют с периодическим перекрашиванием бесцветной стекломассы, при котором в стекловаренную печь мощностью 500-600 тонн стекломассы в сутки сначала в течение суток загружают шихту с концентрацией красящих компонентов, в три раза большей требуемого значения, и окрашенный стеклобой со

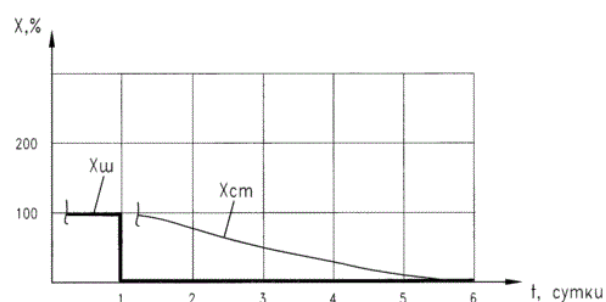
стабильной окраской, накопленный в предыдущем цикле перекрашивания стекломассы, после чего снижают количество красящих компонентов в шихте до требуемой для стабильной окраски стекла концентрации, а все вырабатываемое в течение первых пяти суток стекло, имеющее переходную окраску с повышенной и пониженной концентрацией красящих компонентов, складывают в пяти отдельных бункерах емкостью по 500-600 тонн каждый и по завершении процесса перекрашивания его поочередно в количестве 10-15% от общей массы загружаемой смеси шихты и стеклобоя добавляют к 10-15% возвратного стеклобоя, имеющего стабильную окраску, при этом по окончании стеклобоя с переходной окраской, полученной в ходе перекрашивания бесцветной стекломассы в цветную, к 10-15% возвратного стеклобоя со стабильной окраской добавляют 10-15% стеклобоя с пониженной концентрацией красящих компонентов, образовавшегося в ходе обратного перекрашивания цветной стекломассы в бесцветную в предыдущем цикле перекрашивания стекломассы, и в течение всего цикла стабильного производства окрашенной стекломассы, длительность которого составляет 60-90 суток, в порциях шихты, соответствующих загружаемым порциям стеклобоя с повышенной концентрацией красящих компонентов, уменьшают на 2-12% концентрацию красящих компонентов, а в порциях шихты, соответствующих загружаемым порциям стеклобоя с пониженной концентрацией красящих компонентов, увеличивают на 1-13,5% концентрацию красящих компонентов, причем за шесть суток до окончания производства окрашенного в массу стекла в стекловаренную печь загружают шихту, не содержащую красящие компоненты, и бесцветный стеклобой, накопленный в предыдущем цикле производства бесцветного стекла, а образующийся в течение последних пяти суток окрашенный стеклобой с переходной понижающейся концентрацией красящих компонентов аналогично складывают в пяти отдельных бункерах емкостью по 500-600 тонн и используют его в последующем цикле производства окрашенного в массу стекла.



Фиг. 1



Фиг.2



Фиг.3

Глава 5. РАСШИРЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ДЕКОРАТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПУТЁМ СОЗДАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОМОЛЬНОГО

**МОДУЛЯ ДЛЯ МЕХАНОАКТИВАЦИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ЖАРОСТОЙКИХ
ПИГМЕНТОВ В ВИБРОЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЕ
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬЮ ОДНА ТОННА В ЧАС**

5.1. Помольный модуль.....

5.2. Акт производственных испытаний ВЦМ-30.....

РЕКОМЕНДАЦИИ.....

RECOMMENDATIONS

Рассмотрим влияние механохимической активации в виброцентробежных мельницах путём раздавливания и измельчения при высоких точечных температурах и давлениях различных минеральных наполнителей и полупродуктов вещественного состава – дорогостоящих гелеобразующих полимеров

Данная проблема многократно рассматривалась прежде на страницах журналов, в патентах, монографиях, на профессиональных конференциях в различных странах. В любом помольном агрегате происходит активация минеральных наполнителей различного происхождения и свойств. Степень активации полупродукта зависит от его свойств и энергонапряжённости помольного агрегата. В данном случае есть предложение обсудить процессы, происходящие в шаровой виброцентробежной мельнице.

Ведущими субъектами в данном виде техники в результате патентного поиска были установлены:

- Институт химии твёрдого тела и механохимии **ИХТТМ СО РАН** (Новосибирск),
- БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.Г. ШУХОВА (Белгород),
- Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева (бывший Казахский политехнический институт им. Ленина).

В промышленном объёме виброцентробежные мельницы производительностью 5 т/ч были применены в Южно-Африканской Республике при добыче малых количеств драгоценных металлов из горных пород. Патент ЮАР запатентован с использованием права Конвенционного приоритета в ФРГ (11) DE 2631826 C2 // В 02 С 17/14 и В 02 с 17/08,, Франции № 2323446, Норвегии № 142803, Италии № 1063487 и Канаде № 1080678 от 1976 г защищает основные принципы работы виброцентробежных мельниц и принадлежит фирме Chamber of Mines Services Proprietary Ltd., Johannesburg, ZA. (см.fig. 5 и 6 патента). Рабочий барабан (Рис. 4.1.1) вращался вокруг собственной оси и по траектории вокруг неподвижной точки в пространстве (Рис. 4.1.2).

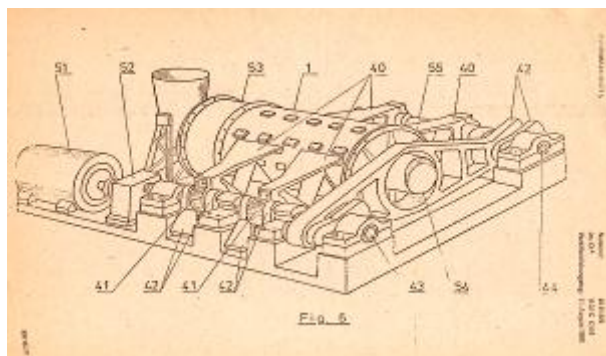


Рис. 4.1.1

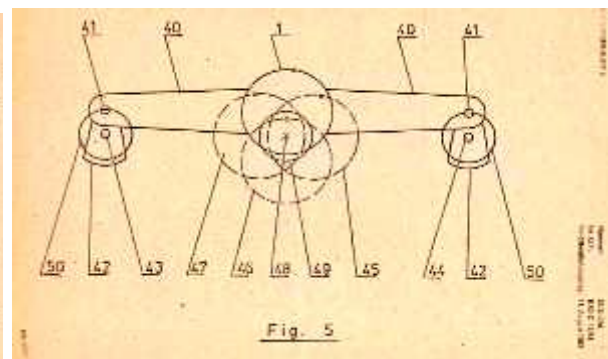


Рис. 4.1.2

Промышленное внедрение данного направления работ в СССР началось в 1988 году ведущим научно-исследовательским институтом страны ИХТТМ СО РАН в рамках Государственной программы Госкомитета по науке и технике СССР и продолжается по сегодняшний день.

С 1998 года ряд фирм производят механохимическим способом различные строительные материалы:

- Пигменты: «Колорит-Механохимия», ООО (Москва, +74996134266, kuzminavp@yandex.ru), «Пигмент М» ООО, «Технохим» ООО, (Москва), «Би.Эл.Спектр», ООО (Москва, Моб. тел.: (905) 724-5290 Эл.почта: duguev@list.ru)
- «Гриффитс» ООО, Моск.обл.
- «РосНефтеХим» ООО, Ростов-на-Дону.
- Пигменты, цветные цементные материалы – «Научно-исследовательский и технологический центр высокоэнергетических и малозатратных технологий» (НИТЦ ВМТ. Нижний Новгород).

Выполнили первичный объем исследовательских работ на виброцентробежных мельницах: Томский завод ССС «Богатырь», Кыштымский ГОК (Челябинская область) и многие другие фирмы, которые не публикуют результаты своих положительных или отрицательных промышленных опытов.

В патенте РФ № 2137739 от 07.10.1998г. опубликованы результаты прикладных работ объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН и группы химии и технологии минерального сырья ИХТТМ СО РАН. Под руководством Академика РАН Болдырева Владимира Вячеславовича по созданию инновационной технологии.

Сущность технологии состоит в получении комплексного минерального кальция- фосфорсодержащего удобрения длительного действия из цеолитсодержащего сырья путем механической активации в высокоэнергонапряженных измельчительных аппаратах (центробежных или

вибромельницах) смеси следующего состава, мас. %: монокальцийфосфат моногидрат 15-65, нитрат калия 10-25, цеолитсодержащее сырьё 20-75. Причем в качестве цеолитсодержащего сырья используют клиноптилолитсодержащий туф. Изобретение значительно увеличивает пролонгирующее действие удобрения в отношении P_2O_3 и K_2O , что повышает коэффициент использования фосфора и калия за счет снижения их потерь, связанных с вымыванием и последующим поглощением почвами. Кроме этого, изобретение значительно упрощает технологию получения удобрения, полностью исключает стоки и испарения.

ООО «АГРОХИМ» предложило и реализовало собственное решение данной проблемы. В Тульской области создана и сдана в эксплуатацию промышленная линия непрерывного действия с планетарными виброцентробежными мельницами (2 ед.) с производительностью 5 т/ч.

Данный тип мельниц позволяет получить прекрасные удобрения. Однако, используемые мельницы сложны в изготовлении и эксплуатации, т.к. основным рабочим органом в них является коленчатый вал. Вал протачивается разом без смещений, мельница собирается и ремонтируется на стенде, позволяющем её сбалансировать. Изготовитель мельниц сопровождает установку мельниц по отдельному договору. Имеется опыт, когда покупатели устанавливают аналогичные мельницы на свой страх и риск, не привлекая специалистов, и получают негативные результаты, после чего работы в данном направлении прекращаются.

При соблюдении правил установки и эксплуатации, виброцентробежная мельница позволяет активировать любые порошковые материалы, значительно изменяя их свойства в результате реакций объёмно-радикального синтеза. Внедрение таких материалов позволяет значительно упростить технологии у смежников, потребителей активированной продукции. Практика показала, что потребитель очень трудно идёт на изменения в собственной технологии, т.к. любое предприятие работает по отлаженной программе и не имеет возможности вести экспериментальные работы.

Многие из заинтересованных читателей имеют собственный негативный опыт работы на виброцентробежных мельницах. Это связано с надеждой самим всё устроить и не тратить средства на покупку технологий. Какие ошибки сразу обуславливают получение негативного результата?

Прежде всего, необходимо *правильно установить виброцентробежную мельницу*, чтобы она своими вибрациями не разрушила здание цеха или сама себя.

Рассмотрим заливку фундамента для одной однотонной мельницы. Изготовим отдельно стоящий стол-фундамент из тяжёлого бетона марки «300» объёмом семь кубометров, и устроим его так, чтобы он не соприкасался с полом или частями здания. Щель между столом и полом цеха лучше заполнить резиновым материалом для гашения вибрации.

Работа на столе-фундаменте должна быть продолжена после набора марочной прочности бетона. Для гашения высокочастотных вибраций поверхность стола необходимо укрыть **целым листом вакуумной резины**, толщиной 8-10 мм, и установить на неё деревянную опалубку под заливку бетоном фундамента самой мельницы. Вакуумная резина должна быть термо-, морозо-, щёлоче-стойкой. На фотографиях ниже представлен стенд (рис. 4.1.3) для испытаний и экспериментов, а не рабочая линия. Здесь представлено описание работ по монтажу конкретной рабочей линии.

ФГПУ СИБТЕКСТИЙМАШ СПЕЦТЕХНИКА СЕРВИС – производитель.
ВИБРО-ЦЕНТРОБЕЖНАЯ МЕЛЬНИЦА ВЦМ 30-Г производительностью 1 т/ч.

- **Опытно-промышленная установка (1 т/ч) ИХТТИМС.**
Новосибирск. Стендовое испытание мельницы.
Разработчик: к.т.н. Денисов Михаил Григорьевич

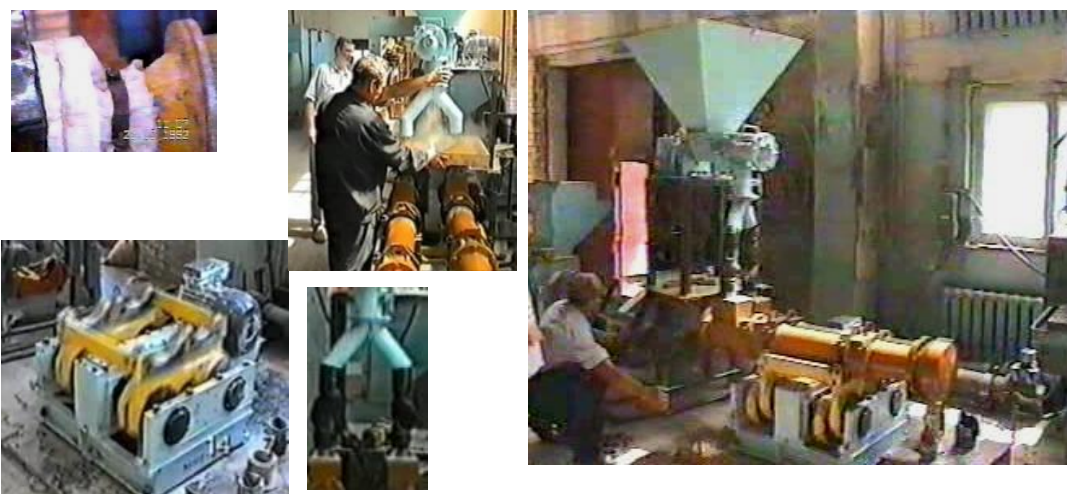
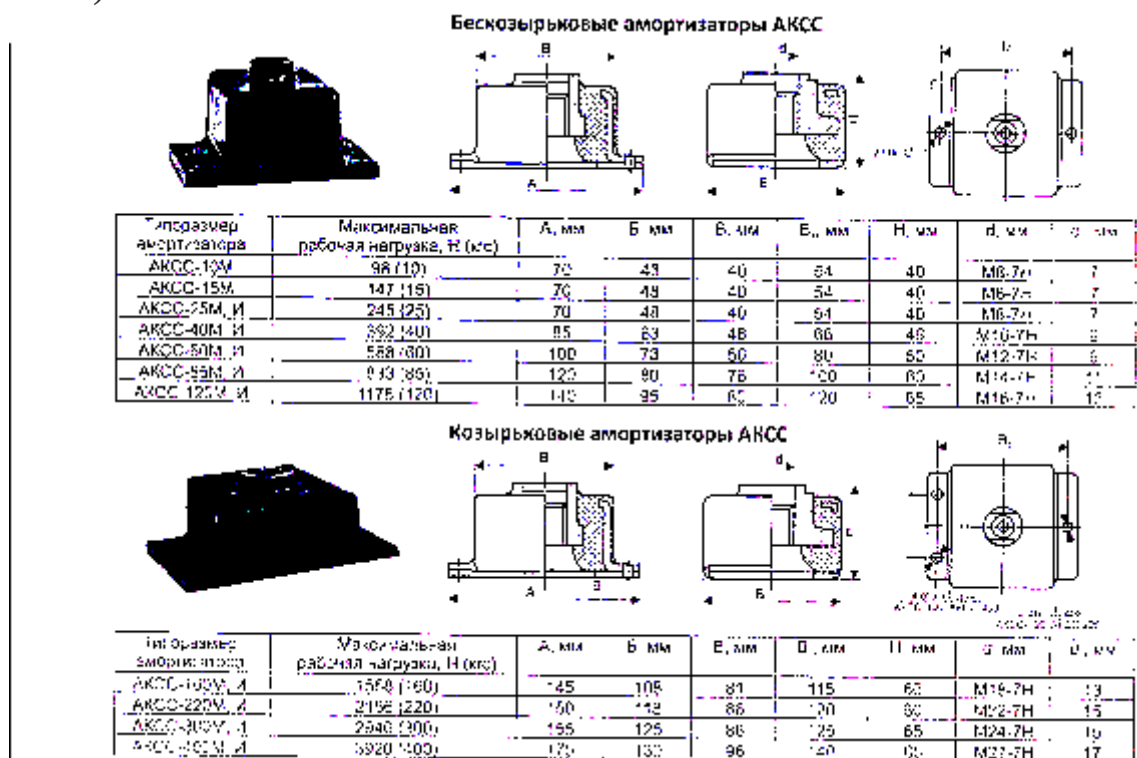


Рис. 4.1.3.

Для крепления металлической рамы мельницы к её фундаменту, перед заливкой бетона в будущий фундаментный блок, следует установить анкерные болты по схеме, рекомендованной заводом-производителем мельницы. Анкерные болты должны **иметь длину** достаточную для крепления не только **рамы**, но и **виброгасителя** низкочастотных вибраций.

Такой виброгаситель выглядит снаружи, как плоский резиновый диск с отверстием посередине, или коробку, как корабельные виброгасители (см. рис. 4.1.4.).



Внутри он устроен, из двух металлических пластин с зубьями, вставленными навстречу друг другу и залитыми специальной резиновой массой. Такой виброгаситель надевается на каждый анкерный болт между бетонным фундаментным блоком и металлической рамой мельницы.

Вес бетонного фундамента мельницы должен быть в два с половиной раза больше веса самой мельницы с металлической рамой. Залить фундамент мельницы следует так, чтобы после её монтажа разгрузочные устройства рабочих барабанов мельницы свободно соединились с входным устройством бункера-накопителя готовой механоактивированной продукции.

Целесообразно все соединения выполнить из тканевых рукавов (типа пожарных), соединяя их хомутами или просто вязальной проволокой. На данный момент продаются шикарные прозрачные армированные шланги для этой цели.

Допускается использование покрышек для мопеда или мотоцикла. Все соединения агрегатов технологической линии должны быть герметичными во избежание пыления дорогостоящего тонкодисперсного продукта и предотвращения загрязнения воздуха рабочей зоны технологической линии.

После установки мельницы необходимо отрегулировать по весу и объёму скорость прохождения потока рабочей смеси материала из винтового питателя-дозатора в рабочие барабаны мельницы (Рис. 4.1.3).

Объём барабана мельницы известен из документации, например, десять литров. Оптимальное соотношение мелющих тел и механоактивируемого материала в барабане $0,5 V_6 : 0,4 V_6$.

В соответствии с техническим заданием на помол и активацию конкретного материала, необходимо загрузить половину внутреннего объёма барабана мелющими телами, например, металлическими шарами диаметром 6 мм из подшипниковой стали. Далее необходимо определить вес шаровой загрузки. После проверки и сборки барабанов, их следует установить в ложемент (Рис. 4.1.3), закрепив болтами с гайками и контргайками.

Взвесим четыре литра рабочей смеси материала. В неподвижном состоянии в рабочем барабане должно находиться пять литров металлических шаров (вес определили), и четыре литра материала (вес определили). Загрузим материал в расходный бункер и начнём подавать через распределительное устройство «штаны».

Время опорожнения барабана зависит от строения измельчаемых материалов, их твёрдости, подверженности размолу (время необходимо определить опытным путём).

Теперь с помощью вариатора скорости винтового питателя-дозатора необходимо установить рабочий режим подачи материала с такой скоростью, чтобы через каждый барабан проходило заданное количество литров смеси материалов заданного веса за установленное опытным путём время. При этом, надо зафиксировать уровень материала в расходном бункере над питателем-дозатором и поддерживать такой уровень постоянно.

После закрепления хомутами гибких рукавов между каждой «штаниной» и входным и выходным патрубками барабана, заполнения барабанов реакционной смесью, начинается процесс механоактивации.

На опытно-промышленной линии ОАО «Щуровский цемент» под руководством к.т.н. Кузьминой В.П. в течение нескольких лет прошли испытания различных материалов в рамках действия Лицензии на осуществление строительной деятельности, серия МОБ, номер ПМ 006576-К, срок действия от 13.07.1999 до 16.07.2002 гг.

Сдерживающим началом для массового внедрения новых патентно-лицензионных технологий явилось отсутствие надёжного серийного оборудования отечественного производства.

Серийное производство виброцентробежных мельниц сдерживается малыми объёмами потребления данного оборудования и неразделёнными интересами ряда лиц и субъектов, участвовавших в процессе создания отечественных

промышленных моделей планетарных мельниц. Не случайно эти субъекты обладают патентами только на полезные модели, т.к. в новых разработках сущность процесса по патенту ФРГ не изменилась с 1976 года, изменялись конструкционные детали.

Процесс механохимического воздействия на материалы не изменился в своей сущности, но изменился в степени воздействия на реакционную смесь. В любой конструкции этих мельниц возможно достижение рассматриваемых ниже результатов механоактивации материалов. Важен не сам тонкий помол, т.к. частицы такой крупности можно получить и в других типах мельниц, а именно, важно изменение химической активности материалов за счёт механического стимулирования. Надёжность работы данной конструкции мельницы играет не последнюю роль.

Виброцентробежные мельницы различной производительности непрерывно-дискретного действия производят мелкими сериями и поштучно различные фирмы:

Эксплуатационно-технические характеристики виброцентробежных мельниц типа ВЦМ, предлагаемых ООО «Новиц» Новосибирск:

Таблица 1.

Марка мельницы **)		ЦЭМ-7 В	ЦЭМ-20 ДВ
Внешний вид			
Режим работы		Непрерывный или дискретный	
Потребляемая мощность		3	15
Количество помольных барабанов		2	2
Объем барабана, л		1,2	10
Производительность по кварцевому песку, кг/час		50	1000
Центробежное ускорение мелющих тел, м/с ²		> 10 g	< 30 g
Размер частиц на выходе для кварца, мкм		< 20	< 20
Масса, кг.		600	1100
Габариты, мм	длина	700	1500
	ширина	540	1770

	высота	420	960
--	---------------	------------	------------

*Примечание:**) Комплекты конструкторской документации ФГУП «Сибтекстильмаш Спецтехника Сервис». Помольные барабаны загружаются мелющими телами согласно утвержденному технологическому процессу, составленному по заданию заказчика.*

Технические характеристики центробежно-эллиптических шаровых мельниц

«Активатор С», предлагаемых ООО «Активатор» (Новосибирск)

Таблица 2.

Наименование параметра// Тип мельницы	C-100	C-500	C-1000	C-5000
Внешний вид: количество помольных камер, шт - 2				
макс. размер частиц на входе в барабан, мм	5	5	5	10
макс. размер частиц на выходе из барабана, мкм	1-3	10-15	20-30	<50
потребляемая мощность, кВт // напряжение в сети, В	5,5 // 220	11 // 220	15-22 // 380/220	42 //380
частота вращения валила, об/ мин	1300	1000	980	800
рабочий эксцентриситет вала, мм	7	10	20	50
производительность по кварцевому песку, кг\ ч	100	500	1200	5000-7000
Внутр. диаметр помольной камеры, мм	80	105	120	250
габариты, мм: длина (без помольных барабанов) // ширина // высота	800 // 1020// 570	1100 // 1122 // 750	1370//1710// 925	1600 // 700// 1200
длина помольного барабана, мм	1230	1500	1815	2700
масса, кг	170	650	1300	1800
Производство	Мелкие серии	Мелкие серии	Мелкие Серии	Мелкие серии

Виброцентробежные мельницы серии ВЦМ *предназначены* для проведения механохимических процессов в непрерывном режиме. Производительность - от 5 до 5000 кг/час при высокой для проточных машин интенсивности ускорения мелющих тел (100 м/с^2). ***Устройство и принцип работы.*** Мельница ВЦМ выполнена с горизонтальным расположением трубных помольных барабанов, которые жестко закреплены на водилах и перемещаются вместе с ними, описывая круговую траекторию в плоскости, перпендикулярной к осям барабанов, при этом барабаны не вращаются вокруг собственной оси и постоянно ориентированы в вертикальной плоскости.

Под действием центробежных сил мелющие тела вращаются по внутренней поверхности рабочего барабана, как шары в подшипнике, сквозь них продавливается при ускорении свыше $10g$ поток измельчаемого материала при скорости опорожнения одного объёма барабана от 30 секунд и более. В результате такого перемещения, измельчаемый материал, находящийся внутри помольного барабана, подвергается интенсивному воздействию виброударных, истирающих и раздавливающих нагрузок, между каждой парой мелющих тел, как в валковой мельнице, но при усиленном воздействии высоких точечных температур и давлений. Происходит тонкое измельчение и создание дефектов в кристаллах материала, стимулирующих объёмно-радикальную химическую реакцию между компонентами реакционной смеси за счёт механического разрушения материалов. При этом совершенно необходимо следить за правильным соотношением между объёмами заполнения рабочего барабана мелющими телами $0,5 V_6$ и потоком движущегося материала $0,4 V_6$. Такое соотношение объёмов даёт возможность поддерживать оптимальные параметры процесса механоактивации при соблюдении правильного их соотношения по весу. Это вызвано различными свойствами (размалывающая способность, температура плавления и др.) активируемых материалов. Для гармоничного и эффективного ведения процесса необходимо вводить в совместную реакцию механоактивации компоненты сырьевой смеси с одинаковой пространственной решёткой (первый фактор сродства) Энергетическое сродство (второй фактор) основано на строении электронных уровней и подуровней. Вибрационное сродство (третий

фактор) обусловлено устойчивостью структуры кристалла к вибрационному разрушению, т.е. энергией разрушения в эВ.

Помольные барабаны ВЦМ выполнены в виде двух полых труб, которые могут быть разделены на несколько секций, в зависимости от требований заказчика.

При разделении барабана на секции, имитируется работа каскада мельниц грубого, среднего и тонкого помола.

Секции разделены между собой перегородками с отверстиями и заполнены мелющими телами различного диаметра (например, 15, 10, 6 мм), чаще всего металлическими шарами, но возможны уралитовый и винипластовый цельпёбс, а также другие варианты.

За девятнадцать лет накоплен бесценный опыт работы на виброцентробежных мельницах в различных областях промышленности и строительства, который ждёт своего серийного применения.

Рассмотрим основные преимущества механохимической активации материалов.

Итак, схема воздействия МЕХАНИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ на структурные единицы минеральных и органических веществ имеет трёхступенчатый характер:

Первичный процесс: образование F, F' и V - центров в ионных кристаллах.

Вторичный процесс: деструкция, конформационные превращения.

Последствия: изменение свойств, таких как, поверхностная активность, прочность, реологические свойства, растворимость, набухание, электрохимические свойства.

Механоактивация – современный эффективный способ воздействия на свойства широкого спектра минералов для получения новых веществ за счёт твёрдофазного синтеза.

Инновационные механоактивированные вещества и на их основе материалы получают на основе нативного крахмала, используемого в качестве наполнителя, например (Патент РФ № [2 445 326](#)), разработчики используют модифицированный крахмал THERMTEX, в молекулу которого входят одновременно фрагменты простых эфиров и сложноэфирные группы на основе фосфорной кислоты различной степени замещенности. THERMTEX - «сшитый» пищевой заварной крахмал, полученный на основе дикрахмалфосфата оксипропелированного с последующим синтезом сшитого продукта, с температурой

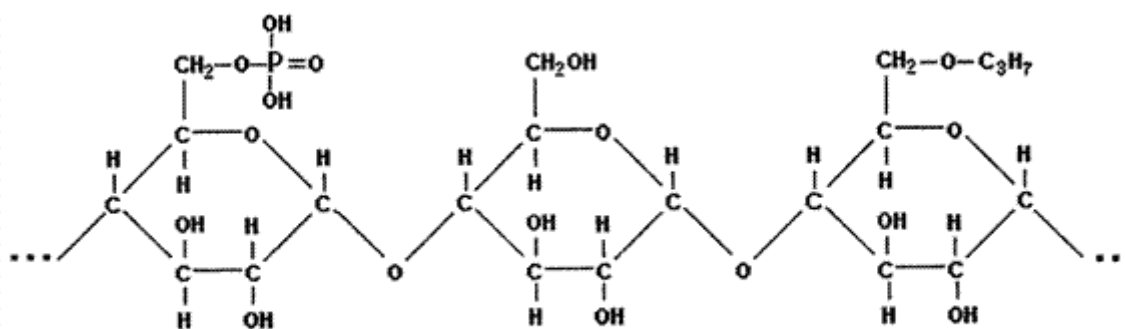
желатинизации около 70°C. Вязкость THERMTEX очень стабильна при высоких температурах, низком pH, а также при сильных нагрузках и механическом воздействии. Крахмал модифицированный THERMTEX является разрешенной пищевой добавкой E1442 [Приложение 7 к СанПиН 2.3.2.1078-01 от 14.11.2001 г.]. Данное соединение широко применяется в пищевой промышленности как загуститель пищевых добавок [ТУ 9187-003-9645 7359-07].

гидрофобный полимер

70-60

модифицированный крахмал THERMTEX

30-40



Фиг. 1

Преимуществами модифицированного крахмала THERMTEX являются исключительная стойкость к высоким и низким температурам, различным уровням pH среды, механическим воздействиям, низкая горячая вязкость, нерастворимость в холодной воде, однородная дисперсия частиц при заваривании.

Известно, что эфиры фосфорной кислоты значительно улучшают термостабильность полимеров и являются одновременно пластификаторами [Л.Маския. Добавки для пластических масс. М.: Химия, 1978 г.].

Присутствие в молекулах крахмала фрагментов фосфорной кислоты в виде сложных эфиров обеспечивает обогащение питательной среды микроорганизмов фосфором, что способствует более эффективному биоразложению [А.И. Нетрусов, И.Б. Котова Микробиология. М.: Академия, 2007 г.].

РЕКОМЕНДАЦИИ

Во всех случаях механохимической активации компонентов вещественного состава реакционных смесей происходит воздействие

разрушающей силы ускорения с образованием новых веществ. При реакции между парой неорганических веществ происходит сплавление.

В результате реакции между органическими веществами синергический эффект способствует рождению нового вещества с генетическим отбором лучших свойств от каждого совмещающегося компонента. Развивается ускорение частиц реакционной смеси, превышающее земное притяжение – не менее 9,8 g до снижения межфазовой энергии.

Соединять органические вещества надо с учётом сродства, чтобы они вели себя одинаково в одинаковых условиях. Возникающие при этом заряды электричества целесообразно гасить ультразвуком или электрическим зарядом. Происходит дезагрегация гранул рабочей смеси. Не рекомендуется при этом применять ПАВ, которые имеют другой генотип. Химические соединения, не имеющие между собой сродства, рвут друг друга. При этом воздух разложения является средой протекающей реакции. Соли, например, разрываются на оксид и газ.

Для активации органических порошков необходимо использовать тефлоновые мелющие тела. Для смешанных систем «органика-неорганика» Целесообразно использовать уралитовые тела.

Вещества, подвергаемые механоактивации, имеют несколько степеней сродства, которые следует учитывать при проведении радикально-пространственного порошкового синтеза. Это: пространственный фактор сродства по кристаллической решётке, энергетический фактор сродства по строению электронных уровней и подуровней веществ, вибрационное сродство – устойчивость структуры кристалла к вибрационному разрушению. Если в смеси есть легко разрушающееся вещество, то оно образует «подушку» и помешает разрушению более твёрдого вещества.

Наиболее эффективно механоактивировать каждое вещество отдельно, а затем совместно.

Рекомендуется избегать применения вредоносных тяжёлых металлов.

Радикально-пространственный порошковый синтез веществ является инновационным направлением работ в наше время, хотя он извечен с момента сотворения мира. Материалы создаются или модифицируются за счёт совместного воздействия вибрации, ускоренной скорости и частоты гравитации. Все частицы преобразуются по одним и тем же законам. Происходит переход веществ через разрушение из одной формы в другую на более высокий уровень организации структуры.