

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038424**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.26

(21) Номер заявки
201900575

(22) Дата подачи заявки
2019.10.25

(51) Int. Cl. **C03C 10/10** (2006.01)
C03C 10/14 (2006.01)
C03C 10/16 (2006.01)

(54) ШИХТА И СОСТАВ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(43) **2021.04.30**

(96) **2019000119 (RU) 2019.10.25**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДОРОВСКАЯ ВАЛЕНТИНА
ГРИГОРЬЕВНА; ИСАКОВА ЛАРИСА
АРКАДЬЕВНА (RU)**

(72) Изобретатель:
**Воронцов Павел Николаевич,
Мариничев Александр Валерьевич
(UA), Радковский Иван Иванович
(RU)**

(74) Представитель:
Горячкина Т.Г. (RU)

(56) **RU-C2-2477712
RU-C1-2026836
UA-U-4170
WO-A1-8400536
CN-A-106746679
CN-A-106116161
US-A-3170780
US-A1-20050268656**

(57) Изобретение относится к производству стеклокристаллических материалов и может быть использовано в химической промышленности, производстве композитов, строительной индустрии, в нефтегазовой и других отраслях. Техническим результатом предлагаемого изобретения является повышение физико-химических характеристик состава стекла и получаемого на его основе стеклокристаллического материала. Шихта для получения стеклокристаллического материала содержит шлак от 50,9 до 76,59% и корректирующие добавки, такие как песок кварцевый, кремнефтористый натрий, поташ, жженую магнезию, глинозем, соду кальцинированную. Состав стекла для получения стеклокристаллического материала на основе шлаков ТЭС и металлургических производств имеет следующий химический состав, мас. %: SiO₂ 57,80-58,80; Al₂O₃ 5,50-6,65; CaO 23,20-24,50; MgO 2,49-3,30; MnO 0,30-0,69; TiO₂ 0,10-0,19; S²⁻ 0,25-0,40; FeO 0,15-0,20; Na₂O 1,80-4,90; K₂O 0,2-5,28; F⁻ 1,70-2,00.

B1**038424****038424
B1**

Изобретение относится к производству стеклокристаллических материалов и может быть использовано в химической промышленности, производстве композитов, строительной индустрии, в нефтегазовой и других отраслях.

Известна шихта для изготовления стекол и стеклокристаллических материалов, содержит, мас. %: песок 16-30; соду 5-15 и шлам производства обогащенного глинозема остальное. Характеристики: водостойкость 99,7-99,85%, прочность при сжатии 470-495 МПа, микротвердость 7,22-8,03 ГПа (патент RU 2008284 С1).

Известна шихта для изготовления каменных и стеклокристаллических материалов и изделий черного цвета литьем или формованием из расплавов с последующей кристаллизацией, включающая доломит, карбонат кальция, например мел, известняк или мрамор, кварцевый песок, отличающаяся тем, что она дополнительно содержит отходы обогащения природных фосфатов при следующем соотношении компонентов, мас. %: доломит - 10,0-40,0; карбонат кальция, например мел, известняк или мрамор - 28,0-60,0; кварцевый песок - 0,01-20,0; отходы обогащения природных фосфатов - 25,0-60,0 (патент РФ 2130434).

Известен состав стекла для стеклокристаллического материала (патент №695156), содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Li ₂ O	TiO ₂	AS ₂ O ₃	CaO
46-57	24-30	16-54	3,5-5	3,5-6	0,5-1	1,5-3,5

Известен состав стекла для стеклокристаллического материала (патент №925031), содержащий следующие компоненты, мас. %:

SiO ₂	Al ₂ O	Li ₂ O	ZnO	K ₂ O	P ₂ O ₅	F	Cs ₂ O	ZrO ₂	Yb ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
55-65	10-15	10-15	1-10	1-5	2-3	0,5-2	0,5-4	0,2-1	0,01-0,1	0,01-0,1	0,01-0,1

Наиболее близким по составу к заявляемому изобретению является стеклокристаллический материал на основе шлаковых отходов ТЭС, включающий SiO₂; Al₂O₃; Fe₂O₃; CaO; MgO; Na₂O; K₂O; TiO₂; S⁻; P₂O₅ (патент RU 2477712 С2), отличающийся тем, что дополнительно содержит MnO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	S-	TiO ₂	Na ₂ O	MnO
53-55	11-13	6,5-8	9-11	3-5	0,1-0,15	1-2,5	0,05-0,15	4,5-6	4-5,5	0,05-0,15

Недостатком данных составов шихты и стекла являются низкие технические характеристики получаемого стеклокристаллического материала.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является повышение физико-химических характеристик состава стекла и получаемого на его основе стеклокристаллического материала.

Указанный технический результат достигается тем, что шихта для получения состава стекла при производстве стеклокристаллического материала, состоящая из металлургических шлаков или золошлаков ТЭС и корректирующих добавок, согласно изобретению содержит шлак от 50,9 до 76,59% и корректирующие добавки, такие как песок кварцевый, кремнефтористый натрий, поташ, жженую магнезию, глинозем, соду кальцинированную, при этом шлак содержит, мас. %:

SiO ₂	26,43 – 45,30
Al ₂ O ₃	6,37 – 14,93
CaO	30,29 – 43,9
MgO	4,87 – 9,64
MnO	0,053–2,00
FeO, Fe ₂ O ₃	0,10–4,17
S ²⁻ , SO ₃	0,10 – 6,31
Оксиды из ряда: TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , ZnO, PbO, Cr ₂ O ₃ , B ₂ O ₃ , Li ₂ O, Rb ₂ O, CsO, V ₂ O ₅ , Ni ₂ O ₃	до 14,00, а
корректирующие добавки, мас. %:	
песок кварцевый	33,34 - 42,76
кремнефтористый натрий	2,73 - 5,24
поташ	3,00 - 6,968
жженая магнезия	0,00 - 0,945
глинозем	0,00 - 9,77
сода кальцинированная	1,33 – 4,10

Также указанный технический результат достигается тем, что состав стекла при производстве стеклокристаллического материала отличается тем, что имеет следующее соотношение компонентов, мас.%:

SiO ₂	57,80 - 58,80
Al ₂ O ₃	5,50 - 6,65
CaO	23,25 - 24,50
MgO	2,49 - 3,30
MnO	0,30 – 0,69
TiO ₂	0,10 - 0,19
S ₂ -	0,25 – 0,40
FeO	0,15 – 0,20
Na ₂ O	1,80 – 4,90
K ₂ O	0,2 – 5,28
F-	1,70 – 2,00

Технический результат обеспечивается за счет использования для приготовления шихты металлургических шлаков или золошлаков ТЭС. Данные шлаки содержат готовые продукты реакций силикатообразования, которые плавятся при нагреве гораздо быстрее, чем другие компоненты, используемые при традиционной варке стекол. За счет этого увеличивается скорость стеклообразования и повышается однородность расплава. Стекло для производства стеклокристаллического материала получают из расплава синтезированной стекольной шихты. Добавляют в шихту катализаторы объемной кристаллизации, такие как оксиды металлов, фтор и др., растворяющиеся в стекломассе и способствующие образованию в стекломассе центров кристаллизации. Расплавы застывают в стекловидной форме и способны при повторном нагревании выделять определенные кристаллические фазы. Дополнительный нагрев и выдержка в муфельной печи стекла, полученного из расплава, обеспечивает образование максимального числа центров кристаллизации, необходимую степень закристаллизованности и заданный фазовый состав. При применении температурно-временном режиме достигаются оптимальные свойства стеклокристаллического материала, такие как прочность, термостойкость, кислотостойкость и другие важные характеристики.

При производстве стеклокристаллического материала для получения шихты в качестве сырьевых материалов использовались шлаковые отходы, кварцевый песок, глинозем, кальцинированная сода, поташ, жженая магнезия, кремнефтористый натрий и другие сырьевые материалы. В качестве катализатора объемной кристаллизации использовался фтор, который вводился в состав шихты через кремнефтористый натрий. Были синтезированы следующие составы стекол:

№ сос- тава	Содержание, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S ²⁻	F ⁻
1	58,32	6,55	0,15	0,15	0,69	23,25	2,49	3,1	3,8	0,4	1,7
2	58,68	6,65	0,15	0,15	0,69	23,43	2,49	3,71	1,95	0,4	1,7
3	57,8	5,7	0,2	0,1	0,3	23,8	3,3	4,9	1,95	0,25	1,7
4	58,8	5,5	0,2	0,1	0,4	24,5	3,1	0,2	4,9	0,3	2,0
5	58,0	6,0	0,18	0,19	0,3	23,3	2,5	5,28	2,13	0,3	1,9
6	58,47	5,6	0,18	0,19	0,3	23,2	3,3	4,8	1,8	0,3	1,86

Компоненты шихты, взятые в необходимых количествах, тщательно перемешивались и сплавлялись при температуре 1450-1550°C с последующей выработкой при температуре 1400-1450°C. В дальнейшем стекло подвергалось кристаллизации. После охлаждения образцы стеклокристаллического материала сохранили геометрическую форму, кристаллическая фаза составила 57-78%. Составы золошлаковых отходов ТЭС и доменных шлаков для получения шихты, состав корректирующих добавок для производства стекломассы и физико-химические свойства стеклокристаллического материала были следующие:

Состав золошлаковых отходов ТЭС и доменных шлаков, мас. %:

	доменный шлак ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» г. Новокузне цк.	зола уноса ТЭС Auvere EF1, Эстония	зола уноса Эстонско й ТЭС, г. Нарва	доменный шлак ОАО «Арселор Миталл Темиртау », Казахст ан	доменный шлак ПАО «Тулачер мет», г. Тула	доменный шлак ПАО «Косогорс кий мет. завод», г. Тула
SiO ₂	35,73	26,43	35,45	40,70	45,30	39,00
Al ₂ O ₃	14,93	6,37	8,60	8,00	6,50	7,00
Fe ₂ O ₃	2,27	3,30	4,17			
CaO	34,40	40,72	30,29	43,80	43,90	43,10
FeO				0,50	0,91	0,45
MnO	0,70	0,055	0,053	0,20	0,73	1,90
MgO	9,64	4,87	4,91	5,20	5,90	8,30
Na ₂ O	0,69	0,16	0,107			
K ₂ O	0,64	3,07	3,93			
SO ₃		5,54	6,31			
TiO ₂	1,00	0,59	0,48	0,45	0,19	0,25
P ₂ O ₅		0,151	0,151			
S	0,84			0,65	0,87	1,20

Корректирующие добавки к используемым шлакам, мас. %:

	доменный шлак ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» г. Новокузне цк.	зола уноса ТЭС Auvere EF1, Эстония	зола уноса Эстонско й ТЭС, г. Нарва	доменный шлак ОАО «Арселор Миталл Темиртау », Казахст ан	доменный шлак ПАО «Тулачер мет», г. Тула	доменный шлак ПАО «Косогорс кий мет. завод», г. Тула
Песок кварцев ый	33,86	42,76	33,34	37,11	37,06	37,154
Сода кальцини рованная	1,33	3,10	3,5	3,992	4,10	3,982
Глинозе м	0	1,50	0	8,547	8,348	9,77
Поташ	4,28	5,50	3,00	6,574	6,345	6,968
Жженая магнези я	0	0,48	0	0,847	0,945	0,780
Кремне фторист ый натрий	2,73	3,43	3,50	3,91	5,24	3,410

Физико-химические свойства стеклокристаллического материала:

Усредненные показатели	
Плотность реальная, кг/м ³	2930
Предел прочности при сжатии, Мпа	931
Предел прочности при изгибе, Мпа	294
Модуль упругости, х 10 ¹⁰ Па	14
Коэффициент Пуассона	0,31
Микротвердость, Мпа	9512
Удельная ударная вязкость, КДж/м ²	5,0
Термостойкость, °К	473,15
Температура размягчения, °К	1425
Коэффициент линейного термического расширения, 10 ⁻⁷ 1/град	81
Теплопроводность при 293°К, Вт/ м К	1,485
Потери массы при истирании, г/см ²	0,0009
Кислотостойкость в минеральной кислоте, % (H2SO4)	99,25
Щелочестойкость в 35% NaOH, %	91,40
Пористость, %	0
Водопоглощение, %	0

Таким образом, полученный на основе предлагаемой шихты и состава стекла стеклокристаллический материал с физико-механическими характеристиками, приведенными в вышеуказанной таблице, обладает высокими эксплуатационными свойствами и по большинству показателей превосходит другие стеклокристаллические материалы.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Шихта для получения стеклокристаллического материала, состоящая из шлаков ТЭС и металлургических производств и корректирующих добавок, отличающаяся тем, что содержит шлак от 50,9 до 76,59% и корректирующие добавки, такие как песок кварцевый, кремнефтористый натрий, поташ, жженую магнезию, глинозем, соду кальцинированную, при этом шлак содержит, мас. %:

SiO₂ 26,43-45,30

Al₂O₃ 6,37-14,93

CaO 30,29-43,9
MgO 4,87-9,64
MnO 0,053-2,00
FeO, Fe₂O₃ 0,104,17
S²⁻, SO₃ 0,10-6,31
оксиды из ряда: TiO₂, Na₂O, K₂O, P₂O₅, ZnO, PbO, Cr₂O₃, B₂O₃, Li₂O, Rb₂O, CsO, V₂O₅, Ni₂O₃ до 14,00, а корректирующие добавки, мас. %:
песок кварцевый 33,34-42,76
кремнефтористый натрий 2,73-5,24
поташ 3,00-6,968
жженая магнезия 0,00-0,945
глинозем 0,00-9,77
сода кальцинированная 1,33-4,10

2. Стекло, полученное из шихты по п.1, для получения стеклокристаллического материала на основе шлаков ГЭС и металлургических производств, содержащее SiO₂, Al₂O₃, FeO, TiO₂, MnO, CaO, MgO, K₂O, Na₂O, S²⁻, F⁻, отличающееся следующим соотношением компонентов, мас. %:

SiO₂ 57,80-58,80
Al₂O₃ 5,50-6,65
CaO 23,20-24,50
MgO 2,49-3,30
MnO 0,30-0,69
TiO₂ 0,10-0,19
S²⁻ 0,25-0,40
FeO 0,15-0,20
Na₂O 1,80-4,90
K₂O 0,2-5,28
F⁻ 1,70-2,00

