

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22639**

(13) **С1**

(46) **2019.08.30**

(51) МПК

С 03В 19/10 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОШАРИКОВ**

(21) Номер заявки: а 20170414

(22) 2017.11.04

(43) 2019.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Павлюкевич Юрий Геннадьевич; Папко Людмила Федоровна; Гундилович Николай Николаевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) WO 00/20345 A1.

RU 2201903 C2, 2003.

SU 594062, 1978.

БУДОВ В.В. и др. Стекло и керамика. - 1993. - № 7. - С. 2-5.

RU 2233808 C2, 2004.

DE 102008025767 A1, 2009.

US 4259271, 1981.

CN 1234629 C, 2006.

WO 93/14037 A1.

(57)

Способ получения стеклянных микрошариков, при котором осуществляют варку стекла, содержащего 64,0-70,0 мас. % SiO₂, 12,4-20,0 мас. % Na₂O, 11,3-20,0 мас. % CaO, 0,1-1,4 мас. % MgO, 0,1-0,5 мас. % K₂O и 0,5-1,8 мас. % Al₂O₃, при температуре от 1450 до 1480 °С, подают расплав по рабочему каналу с последующим истечением расплава из многофильного обогреваемого питателя при температуре 1300-1350 °С, диспергируют расплав на капли при его контакте с фрезой, вращающейся со скоростью 2000-10000 об/мин, осуществляют сфероидацию и охлаждение капель при их движении в закрытой камере и сбор шариков.

Изобретение относится к стекольной промышленности и может быть использовано для получения стеклянных микрошариков, применяемых в качестве световозвращающих элементов для дорожной разметки автомобильных дорог, сигнальных светотехнических устройств.

Известен способ изготовления стеклянных микрошариков [1], включающий измельчение исходного сырья, воздушную классификацию стеклопорошка по размерным группам в циклонных установках, подачу полученного стеклопорошка в печь, термическое формование стеклянных микрошариков в огневом потоке при температуре 1000-1400 °С, их охлаждение и классификацию в циклонных установках, совмещенную с отделением стеклянных микрошариков от продуктов сгорания, причем классификации стеклопомола и стеклянных микрошариков проводится как минимум двумя воздушными потоками, один воздушный поток является несущим, другой - отсекающим стеклянные частицы или стеклянные микрошарики из несущего потока с наибольшей массой и наибольшими размерами в сборник-накопитель. Стеклянные микрошарики, изготовленные по данному способу, имеют следующий фракционный состав: 1 группа - 25-70 мкм, 2 группа - 70-160 мкм.

ВУ 22639 С1 2019.08.30

Недостатком предложенного способа является многостадийность технологического процесса, включающего предварительный синтез стекла, его помол и высокотемпературную термическую обработку стеклопорошка, а также узкий фракционный состав стеклошариков, ограниченных размером 160 мкм.

Известен способ изготовления стеклянных микрошариков или микросфер [2], включающий измельчение исходного сырья, подачу его в печь, предварительную термическую обработку, классификацию по размерным группам в два этапа, подачу полученного стеклянного порошка в печь, термическое формование стеклянных шариков или микросфер в закрученном огневом потоке при температуре 1000-1400 °С, их охлаждение и отделение от продуктов сгорания, при этом предварительную термическую обработку стеклопорошка в огневом потоке осуществляют при сжигании газовой смеси с коэффициентом избытка воздуха меньше 1. Размер изготовленных по данному способу стеклянных шариков составляет 10-200 мкм.

Недостатком указанных выше способов является многостадийность технологического процесса, включающего предварительный синтез стекла, его помол и высокотемпературную термическую обработку стеклопорошка, а также узкий фракционный состав стеклошариков, ограниченных размерами 10-200 мкм.

Согласно [3] способы получения микрошариков путем оплавления предварительно измельченного стекла в высокотемпературном газовом потоке являются наиболее распространенными при получении микрошариков размером 5-500 мкм. Этот процесс производства является дорогостоящим из-за большого разнообразия операций, энергозатратным, его эффективность в отношении выхода годной продукции снижается с увеличением размера частиц, вследствие чего способ оплавления стеклопорошка позволяет получать частицы размером 5-500 мкм.

Однако для использования стеклянных микрошариков в качестве компонента красок и термопластов для дорожной разметки их размер должен составлять от 0,1 до 2,0 мм.

Для получения микрошариков размером свыше 500 мкм используется способ получения их из расплава путем дробления тонкой струи на дискретные частицы [3].

Известен способ производства стеклянных шариков [4], который включает в себя подачу потока свободно падающего расплавленного стекла относительно низкой вязкости по периферии быстро вращающегося диска, причем диск имеет радиально выступающие элементы на его внешней периферии, диспергирование потока стекла на расплавленные капли при контакте с диспергирующими элементами, при этом диспергированные капли стеклорасплава благодаря поверхностному натяжению приобретают сферическую форму, твердение сфер в процессе охлаждения и их сбор.

Способ обеспечивает изготовленные стеклянные шариков широкого размерного ряда от 5 до 400 меш (от 37 до 4000 мкм), однако не предусматривает возможность получения стеклошариков заданного фракционного состава с большим выходом годных шариков.

Аналогичный недостаток имеет способ производства стеклянных шариков [5], который включает обеспечение свободного падающего потока расплавленного стекла, диспергирование стекла в капельки с помощью вращающегося диска с зубьями, причем температура расплавленного потока в момент контакта с диском находится в диапазоне от 2100 до 2400°F (от 1150 до 1313 °С), подачу капелек через замкнутую зону нагрева для обеспечения образования сфер за счет поверхностного натяжения, подачу шариков на расстояние, достаточное для их охлаждения и затвердевания. Способ эффективен для получения шариков в широком диапазоне размеров, которые могут варьироваться от 0,025 до 0,20 дюйма (от 630 до 5000 мкм).

Известен способ получения стеклянных микросфер из горячей расплавленной струи, протекающей вертикально вниз с использованием в качестве диспергирующего элемента зубчатого колеса с цепью. После отделения от ударного колеса шарики в течение 10 мс направляются через зону пламени с температурой 2100 °С. Способ позволяет получать стеклянные микросферы в диапазоне размеров 0,15-0,5 мм и 0,6-1,2 мм [6].

Согласно данному способу возможно получение микросфер узкого размерного ряда, однако его недостатком являются сложное аппаратное оформление и повышенные энергозатраты, связанные с высокотемпературной термообработкой микросфер в пламени с температурой 2100 °С.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ изготовления стеклянных шариков [7], включающий следующие этапы: нагревание сырьевых материалов при первой термообработке для образования расплавленного стекла, имеющего состав, обеспечивающий истечение расплавленного стекла из ванны; придание усилия указанному потоку расплава при его контакте с вращающимся ударным колесом, достаточной для того, чтобы разделить поток на волокна и пройти через нагретую область, имеющую некоторую длину (вторая термообработка); выбор параметров первой термообработки и второй термообработки, усилия и состава композиции, чтобы достичь максимального выхода круглых шариков из волокон в нагретой области в точке релаксации, которая достигается в случае, когда время релаксации определяется уравнением $\tau = (d \cdot \mu) / \sigma$, где τ - время релаксации; d - диаметр сформированных круглых шариков; μ - вязкость указанных нитей в течение времени релаксации; σ - поверхностное натяжение нитей на протяжении времени релаксации; охлаждение стеклошариков сразу после выхода из нагретой области; а также сбор стеклошариков. Для реализации данного способа используется стекло состава, мас. %: SiO₂ 55-65; Na₂O 10-18; CaO 10-25; MgO 0,5-5; K₂O 0-5; Al₂O₃ 0-5; B₂O₃ 0-5.

Недостатком данного способа являются повышенные энергозатраты, связанные со второй термообработкой, необходимой согласно данному способу для формирования стеклошариков круглой формы, для которых отношение D_1, D_2 находится в пределах от 0,8 до 1,2.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение энергозатрат при получении стеклянных шариков при высоком выходе годных шариков круглой формы размером 600-1200 мкм.

Решение поставленной задачи достигается тем, что способ получения стеклянных микрошариков включает варку стекла, содержащего 64,0-70,0 мас. % SiO₂, 12,4-20,0 мас. % Na₂O, 11,3-20,0 мас. % CaO, 0,1-1,4 мас. % MgO, 0,1-0,5 мас. % K₂O, 0,5-1,8 мас. % Al₂O₃, при температуре от 1450 до 1480 °С, подачу расплава по рабочему каналу с последующим истечением расплава из многофильного обогреваемого питателя при температуре 1300-1350 °С, диспергирование расплава на капли при его контакте с фрезой, вращающейся со скоростью 2000-10000 об/мин, сфероидацию и охлаждение капель при их движении в закрытой камере и сбор шариков.

Соотношение показателей вязкости и поверхностного натяжения стеклорасплава, которое обеспечивает достижение круглой формы микрошариков при свободном движении по траектории, задаваемой в момент соприкосновения стеклорасплава с вращающейся фрезой, достигается при составе стекла, включающем 64,0-70,0 мас. % SiO₂, 12,4-20,0 мас. % Na₂O, 11,3-20,0 мас. % CaO, 0,1-1,4 мас. % MgO, 0,1-0,5 мас. % K₂O, 0,5-1,8 мас. % Al₂O₃.

Изобретение поясняется примерами.

Пример 1.

Готовят шихту для получения стекла следующего состава, мас. %: SiO₂ 66,0; Na₂O 12,4; CaO 20,0; MgO 0,1; K₂O 0,5; Al₂O₃ 1,0. В качестве сырьевых материалов используют песок кварцевый, мел, соду кальцинированную, сульфат натрия, полевой шпат. Проводят варку стекла в ванной стекловаренной печи непрерывного действия при температуре 1460 °С. По рабочему каналу стекломасса подается к питателю. Стеклорасплав истекает из многофильного обогреваемого питателя при температуре 1330 °С, в виде струи подается на фрезу, вращающуюся со скоростью 5000 об/мин, диспергируется на капли, которые за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму при их движении в закрытой камере. Стеклянные шарики собираются в емкость для хранения.

BY 22639 C1 2019.08.30

Пример 2.

Готовят шихту для получения стекла следующего состава, мас. %: SiO₂ 64,0; Na₂O 20,0; CaO 14,0; MgO 1,4; K₂O 0,1; Al₂O₃ 0,5. Подготовка шихты аналогично примеру 1. Проводят варку стекла в ванной стекловаренной печи непрерывного действия при температуре 1450 °С. Стеклорасплав, температура которого составляет 1300 °С, в виде струи истекает из многофильного обогреваемого питателя, подается на фрезу, вращающуюся со скоростью 2000 об/мин, диспергируется на капли, которые за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму при их движении в закрытой камере. Стекланные шарики собираются в емкость для хранения.

Пример 3.

Готовят шихту для получения стекла следующего состава, мас. %: SiO₂ 70,0; Na₂O 16,0; CaO 11,3; MgO 0,6; K₂O 0,3; Al₂O₃ 1,8. Подготовка шихты аналогично примеру 1. Проводят варку стекла в ванной стекловаренной печи непрерывного действия при температуре 1480 °С. Стеклорасплав истекает из многофильного обогреваемого питателя при температуре 1350 °С, в виде струи подается на фрезу, вращающуюся со скоростью 10000 об/мин, диспергируется на капли, которые за счет сил поверхностного натяжения приобретают сферическую форму при их движении в закрытой камере. Стекланные шарики собираются в емкость для хранения.

Преимуществом предлагаемого способа, включающего однократную термическую обработку, связанную с получением стеклорасплава, являются более низкие затраты энергии на получение стекланных шариков. Способ позволяет получить стеклшарики заданного фракционного состава в диапазоне размеров 600-1200 мкм с выходом годных 80-95 %. Размер шариков регулируется скоростью вращения фрезы и вязкостью стеклорасплава, подаваемого на фрезу из фильер обогреваемого питателя. Использование многофильного питателя позволяет увеличить производительность способа.

В Республике Беларусь данное изобретение может быть внедрено на стекольных предприятиях путем организации производства стекланных световозвращающих микрошариков.

Источники информации:

1. RU 2345959, МПК С 03 В 19/10, 2009.
2. RU 2301202, МПК С 03 В 19/10, 2007.
3. Жерновая Н.Ф., Онищук В.И. Стекло в композиционных материалах. - Белгород: БГТУ, 2006.
4. US 3310391, МПК С 03 В 19/10, 1967.
5. US 3495961, МПК С 03 В 19/10, 1970.
6. DE 102008025767, МПК С 03 В 19/10, 2010.
7. WO 00/20345, МПК С 03В 19/10, С 03С 12/00, 2000.