

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 15419

(13) С1

(46) 2012.02.28

(51) МПК

C 03C 3/087 (2006.01)

(54) **ЛИСТОВОЕ СТЕКЛО, ПРОИЗВОДИМОЕ ФЛОАТ-СПОСОБОМ**

(21) Номер заявки: а 20100920

(22) 2010.06.17

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

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайлович; Казак Георгий Степанович; Петухова Раиса Васильевна; Громько Инна Владимировна; Новикова Наталья Ивановна; Кравчук Александр Петрович (ВУ)

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

(56) ГОРИНА И.Н. и др. // Стекло и керамика. - 1991. - № 10. - С. 2-4.

RU 2003108234 А, 2004.

ВУ 7699 С1, 2006.

RU 2003112797 А, 2004.

GB 1423025, 1976.

RU 2077514 С1, 1997.

GB 2200627 А, 1988.

(57)

Листовое стекло, производимое флоат-способом, включающее SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO и SO_3 , отличающееся тем, что содержит 72,7-73,0 мас. % SiO_2 , 1,2-1,3 мас. % Al_2O_3 , 12,9-13,2 мас. % $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, 1,7-2,1 мас. % MgO , соотношение CaO/MgO составляет от 5,0 до 6,8 и дополнительно стекло содержит 0,3 мас. % SO_3 .

Изобретение относится к технологии стекольных производств, а именно к изготовлению листового стекла методом плавающей ленты (флоат-процесс).

Химические составы флоат-стекол традиционно проектируются в системе $\text{R}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, причем K_2O вводится как примесный компонент в составе полевошпатового сырья и его содержание не превышает 0,5 %. Основным щелочным компонентом листовых стекол является Na_2O , вводимый в состав стекла кальцинированной содой - наиболее дорогостоящим компонентом (70 % общей стоимости шихты).

В практике стекловарения постоянно стремятся к разработке составов стекол с минимально возможным для данного технического уровня производства содержанием Na_2O , что позволяет выпускать продукцию с наиболее низкой себестоимостью.

Оксид алюминия вводят в состав листовых стекол в количестве 0,8-2,0 % из-за положительного влияния его на химическую устойчивость и кристаллизационную способность стекла. Однако в то же время Al_2O_3 повышает тугоплавкость стекол, что затрудняет варку и выработку стекломассы, вследствие чего его концентрацию следует ограничивать.

Как правило, в состав флоат-стекла вводится 3-4 % MgO с целью уменьшения его склонности к кристаллизации и повышения химической устойчивости стекла. Однако введение MgO приводит к резкому возрастанию вязкости стекол в области температур варки, осветления и выработки.

BY 15419 C1 2012.02.28

Оксид кальция положительно влияет на ряд свойств стекол: механическую прочность, оптические свойства, снижает высокотемпературную вязкость, увеличивает скорость твердения расплава.

Недостаток, связанный с увеличением содержания CaO в составе листового стекла, связан с его способностью повышать склонность стекломассы к кристаллизации и снижать водостойкость стекол, в связи с чем его содержание обычно ограничивается 8,5-9 %.

В связи с вышесказанным целесообразным является увеличение содержания CaO в составе флоат-стекло при снижении содержания MgO и Na₂O. Однако простое замещение MgO→CaO приводит к повышению склонности к кристаллизации стекломассы при выработке. Таким образом, для достижения положительного результата необходим поиск оптимальных соотношений всех оксидов, входящих в состав стекла.

В патенте [1] приведена область составов стекол, вырабатываемых флоат-способом, включающая (мас. %): SiO₂ - 70,0-73,0; Al₂O₃ - 0,15-1,5; CaO - 8,5-11,5; MgO - 2,5-4,5; Na₂O + K₂O - 13,5-14,5. Составы допускают повышенное содержание CaO и сниженное (до 2,5 %) содержание MgO, однако имеют высокое содержание щелочных оксидов (Na₂O + K₂O) → 13,5-14,5, что обуславливает повышенный расход соды и, как следствие, увеличение затрат на приготовление шихты.

Известен состав стекла [2], включающий основные компоненты в следующем соотношении, мас. %: SiO₂ - 71,6; Al₂O₃ - 1,8; Fe₂O₃ - 0,26; CaO - 10,3; MgO - 1,7; Na₂O + K₂O - 14,1; MnO - 0,01; S - 0,13. При низком содержании MgO состав, однако, содержит повышенное количество щелочных компонентов, а также Al₂O₃, что приводит к ухудшению варочных и выработочных свойств стекол из-за высокой вязкости расплава в области температур 1400-1550 °С.

Типовым технологическим регламентом стран СНГ [3] рекомендована область составов натриево-кальциево-силикатных стекол для производства флоат-стекла, ограниченная следующим соотношением оксидов: Na₂O + K₂O - 13,4-14,0; CaO - 8,2-9,0; MgO - 3,3-3,8; Al₂O₃ - 0,9-1,9; SiO₂ - 71,8-73,0; SO₃ - 0,3-0,5.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является один из составов представленной области, используемый на ОАО "Гомельстекло" [4] для производства листового стекла (прототип), который включает следующие компоненты: Na₂O + K₂O - 13,4; CaO - 8,6; MgO - 3,6; Al₂O₃ - 1,1; SiO₂ - 73,3; SO₃ - 0,3 (сверх 100 %).

Состав содержит повышенное содержание MgO при низком содержании CaO. В итоге температура варки весьма высока и составляет 1575-1585 °С, что приводит к повышенному расходу топлива при получении расплава. При этом способность стекломассы к гомогенизации невысока, что обуславливает снижение выхода продукции высоких марок (M0, M1) из-за повышенного количества дефектов (слоистость, свиль, пузыри, включения), а также отрицательно влияет на механические и оптические характеристики листового стекла. Так, предел прочности при центральном изгибе составляет 65-68 МПа, при сжатии - 660-670 МПа, светопропускание стекол - 85-86 %.

Задачей настоящего изобретения является улучшение варочных и выработочных свойств листового стекла, повышение качества продукции и снижение затрат на производство.

Поставленная задача достигается тем, что листовое стекло, получаемое флоат-способом, включающее SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO и SO₃, отличается тем, что содержит 72,7-73,0 мас. % SiO₂, 1,2-1,3 мас. % Al₂O₃, 12,9-13,2 мас. % Na₂O + K₂O, 1,7-2,1 мас. % MgO, соотношение CaO/MgO составляет от 5,0 до 6,8 и дополнительно стекло содержит 0,3 мас. % SO₃.

Составы известного и предлагаемых листовых стекол представлены в табл. 1.

Составы известного и предлагаемых составов

Наименование оксидов	1	2	3	Прототип
SiO ₂	72,9	73,0	72,7	73,3
Al ₂ O ₃	1,2	1,3	1,2	1,1
CaO	10,6	10,9	11,5	8,6
MgO	2,1	1,8	1,7	3,6
Na ₂ O + K ₂ O	13,2	13,0	12,9	13,4
SO ₃ (сверх 100 %)	0,3	0,3	0,3	0,3

Для приготовления шихты используют следующие материалы: песок кварцевый, сода кальцинированная, полевошпатовое сырье, мел, доломит, сульфат натрия, углерод.

Приготовленная шихта подается в стекловаренную печь непрерывного действия, максимальная температура варки - 1530-1540 °С. Из выработочной части стекловаренной печи стекломасса подается в ванну с расплавленным оловом, где растягивается в ленту с заданными геометрическими размерами (толщина и ширина). После вывода ленты из печи, она подвергается отжигу и резке на форматы.

Свойства предлагаемых и известного составов стекол представлены в табл. 2.

Таблица 2

Выработочные характеристики известного и предлагаемых составов стекол

Свойства	1	2	3	Прототип
t _{варки} (lgη = 1)	1472,0	1474,7	1461,6	1504,9
T _{нач. формования} (lgη = 25)	1109,8	1112,2	1105,7	1122,9
Lg ц = 3,7	947,2	949,4	945,7	955,1
Lg η = 49	842,0	844,0	842,0	846,9
t Литлтона (lgη = 6,65)	728,2	729,8	729,6	729,5
t _{отжига верхняя} (lgη = 12)	559,8	562,5	564,2	552,3
Относительная скорость формования, %	109	110	111	106
Безопасный интервал кристаллизации	85	80	85	120
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	0,063	0,059	0,055	0,088

Опытные стекла характеризуются пониженной вязкостью при температурах варки и выработки и, наоборот, повышенной - в области твердения стекла.

В итоге, температура варки предлагаемых стекол ниже на 30-45 °С, что снижает расход топлива на варку на 5-7 %, а скорость твердения выше, что позволяет повысить скорость выработки, а значит, и производительность установки.

Предлагаемые составы имеют меньшую величину безопасного интервала кристаллизации, в сравнении с промышленным составом, однако его значение остается достаточно большим и проблем с кристаллизацией стекол при выработке не наблюдается.

Снижение содержания Fe₂O₃ в составе стекол на 0,025-0,033 %, вследствие снижения содержания доломита в шихте - основного источника загрязнения стекла соединениями железа, обеспечивает повышение стабильности процессов варки и выработки стекла, а также приводит к повышению интегрального светопропускания на 2-3 %.

В табл. 3 приведены основные технико-эксплуатационные характеристики известного и предлагаемых стекол.

ВУ 15419 С1 2012.02.28

Таблица 3

Основные технико-эксплуатационные характеристики стекол

Характеристики стекол	1	2	3	Промышленный
Плотность, т/м ³	2,51	2,52	2,51	2,490
Предел прочности (для $\delta = 4$ мм) при изгибе, МПа	81-83	80-83	80-85	64-68
при сжатии, МПа	720-730	700-720	710-730	660-680
Водостойкость, мл/г	0,36	0,37	0,37	0,41
Интегральное свето- пропускание, %	89	89	88	86

Состав 1 прошел промышленную апробацию на поточной флотат-линии в условиях ОАО "Гомельстекло". Выпущена опытная партия листового стекла объемом 1,2 млн. м². В ходе испытаний отмечены следующие особенности предлагаемого состава стекла:

повышается скорость провара шихты, улучшена степень осветления и гомогенизации стекломассы в период варки;

улучшаются свойства стекла, определяемые степенью однородности: микротвердость, прочность на излом;

повышается выход годной продукции и ее марочность.

Источники информации:

1. Patent Application GB 2200627 A, опубл. 10.08.88.
2. Patent Specification GB 1423025, опубл. 28.01.76.
3. Горина И.Н., Жильцов А.П. Зависимость свойств листового стекла от его состава // Стекло и керамика. - № 10. - 1991. - С. 2-4.
4. Технологический регламент ОАО "Гомельстекло" (прототип).