

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14856**

(13) **С1**

(46) **2011.10.30**

(51) МПК

C 03C 6/04 (2006.01)

C 03C 4/08 (2006.01)

(54) **ШИХТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕПЛОПОГЛОЩАЮЩЕГО
ФЛОАТ-СТЕКЛА**

(21) Номер заявки: а 20100315

(22) 2010.03.04

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Терещенко Игорь Михайло-
вич; Кравчук Александр Петрович;
Дроздович Валерий Брониславович;
Шишканова Людмила Георгиевна;
Карпович Екатерина Викторовна
(ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) SU 1135716 А, 1985.
SU 1480323 А1, 1996.
JP 60215546 А, 1985.
RU 2215699 С2, 2003.
JP 07138043 А, 1995.
RU 2031870 С1, 1995.
ВУ 10973 С1, 2008.

(57)

Шихта для получения теплопоглощающего флоат-стекла, включающая песок кварцевый, соду кальцинированную, доломит, мел, сульфат натрия, поваренную соль, полевоы шпат, железосодержащий компонент и восстановитель, **отличающаяся** тем, что в качестве железосодержащего компонента содержит электролитический порошок железа, в качестве восстановителя - углеродный наноматериал, и дополнительно содержит карбонат бария, мас.ч:

песок кварцевый	67,00-72,98
сода кальцинированная	22,8-26,2
доломит	14,2-15,4
мел	5,2-6,0
сульфат натрия	0,6-0,8
поваренная соль	0,72-0,96
полевоы шпат	2,7-3,3
электролитический порошок железа	0,05-0,07
углеродный наноматериал	0,02-0,06
карбонат бария	2,31-2,83.

Изобретение относится к составам шихтовых композиций, пригодным для производства теплопоглощающего листового флоат-стекла, используемого для остекления архитектурно-строительных сооружений и транспортных средств.

Традиционным способом получения теплопоглощающего эффекта для стекол является введение оксидов железа в состав шихты. При этом необходимо считаться с наличием в стекле ионов железа в степени окисления низшей - Fe²⁺ и высшей - Fe³⁺. Соотношение между ними сильно влияет на пропускание излучения в ультрафиолетовой, видимой и ИК областях спектра.

BY 14856 C1 2011.10.30

Присутствие ионов Fe^{3+} в стекле обеспечивает абсорбцию коротковолнового видимого излучения (максимум поглощения 380-400 нм), а ионы Fe^{2+} поглощают в ближней ИК области (максимум поглощения 1000-1100 нм), что соответствует области теплового излучения. Таким образом, ионы Fe^{3+} , изменяя светопропускание стекол в видимой области, не оказывают влияние на их теплозащитные свойства стекол, а именно на поглощение теплового излучения. Теплопоглощающий эффект обеспечивается только ионами Fe^{2+} .

Традиционная технология получения ТППГ стекол предполагает введение до 0,5-0,95 мас. % оксида железа, что при известных условиях варки позволяет получить в стекле 0,10-0,24 мас. % FeO , обеспечивающего удовлетворительный уровень поглощения ИК излучения (около 65-70 %). Однако при таком содержании (общем) оксидов железа в стекле снижается светопропускание в видимой области, являющейся важной характеристикой, например, тонированных автомобильных стекол. К тому же оксиды железа, снижая теплопрозрачность стекломассы, отрицательно влияют на варочные и выработочные характеристики стекла. В этой связи целесообразно снижать общее содержание оксидов железа в стекле, сохраняя неизменной (не менее 0,1-0,12 %) долю FeO для обеспечения теплозащитного эффекта. Другими словами, необходимо в период варки стекла сдвигать равновесие между ионами $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ влево, обеспечивая доминирование ионов Fe^{2+} над Fe^{3+} .

Это может быть достигнуто путем создания восстановительной газовой атмосферы в печи. Однако использование этого технологического приема отрицательно влияет на состояние огнеупорного припаса, сокращая срок эксплуатации печи. Другой путь - введение эффективных восстановителей в состав шихты, а также выбор надлежащего сырья для введения оксидов железа в стекло.

В патенте [1] описано получение теплопоглощающих стекол, содержащих от 0,7 до 0,95 мас. % Fe_2O_3 . Для регулировки степени окисления/восстановления шихта для получения данных стекол содержит смесь угля и сульфата натрия. Недостатком данного состава является повышенное содержание оксидов железа, что приводит к нестабильности процесса варки и выработки и низкому светопропусканию стекла.

Известна стекольная композиция [2] для производства теплопоглощающих стекол, содержащая, мас.ч: песок - 63,0; известняк - 5,7; доломит - 21,4; нефелин - 0,9; карбонат натрия - 27,3; сульфат натрия - 0,75; крокус - 0,9; кокс - 0,035.

Недостатком данной шихты является использование в качестве восстановителя кокса, содержащего соединения серы, и значительного количества сульфата натрия. Повышенное содержание серы приводит к формированию при варке железосульфидного комплекса, окрашивающего стекломассу в интенсивный желтый цвет, что снижает светопропускание стекла в видимой области спектра.

Известен способ получения теплопоглощающего стекла [3] голубого цвета с использованием кобальтсодержащего компонента в количестве 0,0015-0,004 мас.ч. Недостатком данного способа является присутствие в стекле CoO , сильно поглощающего не только в инфракрасной, но и в видимой области спектра. Ввиду этого при сохранении значений светопропускания в видимой области спектра не ниже 74-80 % стекла характеризуются повышенными значениями пропускания в ИК области 28-34 %, что не обеспечивает достижения существенного теплопоглощающего эффекта.

Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является шихта для производства теплопоглощающих стекол, содержащая, мас.ч: песок - 64,7; сода - 24,04; доломит - 19,41; мел - 3,52; пегматит - 9,82; сульфат натрия - 0,84; поваренная соль - 0,70; крокус - 0,14; графит - 0,14 [4].

Недостатками данной шихты является применение в качестве железосодержащей добавки крокуса (Fe_2O_3), что обуславливает необходимость введения его и графита в повышенном количестве для создания теплопоглощающего эффекта и приводит к усложнению процесса варки стекла.

ВУ 14856 С1 2011.10.30

Задачей предлагаемого изобретения является синтез теплопоглощающего флоат-стекла с повышенным светопропусканием в видимой и повышенным поглощением энергии в ближней ИК областях спектра при минимально возможном общем содержании оксидов железа и сохранении неизменной доли FeO (не менее 0,1 мас. %). Снижение общего содержания оксидов железа в ТПП-стекле до 0,20-0,25 мас. % становится возможным при условии увеличения степени перехода $Fe^{+3} \rightarrow Fe^{+2}$ до уровня 55-60 %.

Поставленная задача достигается за счет того, что шихта для получения теплопоглощающего флоат-стекла, включающая песок кварцевый, соду кальцинированную, доломит, мел, сульфат натрия, поваренную соль, полевошпат, железосодержащий компонент и восстановитель, отличается тем, что в качестве железосодержащего сырья содержит электролитический порошок железа, в качестве восстановителя - углеродный наноматериал, и дополнительно содержит карбонат бария, мас.ч:

песок кварцевый	67,00-72,98;
сода кальцинированная	22,8-26,2;
доломит	14,2-15,4;
мел	5,2-6,0;
сульфат натрия	0,6-0,8;
поваренная соль	0,72-0,96;
полевошпат	2,7-3,3
электролитический порошок железа	0,07-0,05;
углеродный наноматериал	0,02-0,06;
карбонат бария	2,31-2,83.

Предлагаемые составы шихт предназначены для получения голубого теплопоглощающего флоат-стекла.

Применение в составах предлагаемых шихт в качестве железосодержащего материала тонкодисперсного порошка металлического железа, полученного электролитическим способом, позволяет снизить необходимое количество добавки. При варке стекломассы металлическое железо переходит в различные оксидные формы (Fe^{+2} и Fe^{+3}).

Введение в шихту восстановителя - углеродного наноматериала в количестве 0,02-0,06 мас. % сдвигает равновесие между $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ влево. Существенным преимуществом данного компонента является то, что он не содержит соединений серы, окрашивающих стекломассу и снижающих светопропускание за счет образования сульфидов, а также его высокая степень дисперсности, что обеспечивает равномерное распределение восстановителя по объему шихты.

Частичная замена в составах шихт Na_2SO_4 - традиционного ускорителя варки и осветлителя листовых и тарных стекол на NaCl позволяет избежать негативных последствий, выражающихся в формировании желтых центров окраски, которые образуются при восстановлении сульфата натрия и снижают светопропускание флоат-стекла. Полностью вывести сульфат натрия, являющийся сильнейшим ускорителем варки и осветлителем натриевокальцийсиликатных стекол, не удастся.

Дополнительное введение в состав шихты $BaCO_3$ обеспечивает смещение полосы поглощения на спектрах синтезируемых стекол в ближнюю область инфракрасного излучения и улучшение светопропускания в видимой области спектра.

Теплопоглощающее стекло на основе шихт, приведенных в табл. 1, может быть получено по технологии флоат-процесса с учетом особенностей процессов варки и выработки стекломассы, связанных с ее пониженной теплопрозрачностью.

BY 14856 C1 2011.10.30

Таблица 1

Наименование сырьевого материала	№ шихты			
	1	2	3	прототип [4]
	Содержание мас.ч			
Песок кварцевый	70,00	67,00	72,98	64,7
Сода кальцинированная	24,5	26,2	22,8	24,04
Доломит	14,8	15,4	14,2	19,41
Мел	5,6	6,0	5,2	3,52
Сульфат натрия	0,7	0,8	0,6	0,84
Поваренная соль	0,84	0,96	0,72	0,70
Полевой шпат	3,0	3,3	2,7	-
Пегматит	-	-	-	9,82
Крокус	-	-	-	0,14
Графит	-	-	-	0,14
Углеродный наноматериал	0,03	0,06	0,02	-
Электролитический порошок железа	0,06	0,07	0,05	-
Карбонат бария	2,57	2,31	2,83	-
Сумма	122,10	122,10	122,10	123,31

В табл. 2 приведены химические составы синтезированных теплопоглощающих стекол в соответствии с данным изобретением.

Таблица 2

№ состава	Содержание компонентов в стекле, мас. %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O+K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl	Сумма
1	71,10	0,97	7,7	3,04	1,98	14,85	0,20	0,17	-	100,0
2	69,16	1,06	8,17	3,20	1,80	16,20	0,23	0,18	-	100,0
3	72,84	0,89	7,22	2,88	2,15	13,70	0,17	0,15	-	100,0
Прототип [4]	72,15	1,47	7,8	3,67	-	14,21	0,25	0,25	0,20	100,0

Существенные характеристики предлагаемых теплопоглощающих стекол толщиной 6 мм отражены в табл. 3.

Таблица 3

Наименование свойства	Индекс состава			
	1	2	3	прототип [4]
Спектральное пропускание в инфракрасной области спектра, %	21,4	20,7	24,0	30,0
Спектральное пропускание в видимой области спектра, %	81,2	80,5	81,4	81,0
Температура варки, °С	1500	1490	1490	1505
Температура верхнего предела кристаллизации, °С	990	985	985	980
Температурный коэффициент линейного расширения, $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$	83,3	85,0	80,1	80,0

Согласно данным табл. 3, ТПГ стекла, полученные на основе опытных шихт, обладают более низкими значениями пропускания в ИК области по сравнению с прототипом, что

ВУ 14856 С1 2011.10.30

позволяет увеличить теплопоглощение стекла. Применение ТПГ стекол по данному изобретению в остеклении архитектурно-строительных сооружений и транспортных средств позволит в первом случае: обеспечить улучшение энергетического баланса зданий, в частности, ослабить перегрев зданий в летнее время, во втором случае: снизить материалоемкость конструкции автомобилей, массу и, как следствие, расход топлива, обеспечить световой комфорт.

Следует отметить, что приведенный уровень свойств достигается при меньшем содержании железо- и углеродсодержащих добавок, что обеспечивает заявляемым составам технологические и экономические преимущества.

Заявляемый состав шихты может быть использован в условиях ОАО "Гомельстекло", а также на предприятиях по производству флоат-стекла ближнего и дальнего зарубежья.

Источники информации:

1. Патент US-A-5 214-008.
2. Патент RU 94033485, МПК С 03С 3/091.
3. Патент SU 1480323, МПК С 03С 1/00, 6/02.
4. Патент SU 1135716, МПК С 03В 1/00 // Бюл. № 3. - 23.01.85.