

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **201900575** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2021.04.30**

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

(22) Дата подачи заявки  
**2019.10.25**

---

(54) **ШИХТА И СОСТАВ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

---

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

(71) Заявитель:  
**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)**

---

(57) Изобретение относится к производству стеклокристаллических материалов, 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. %: SiO<sub>2</sub> - 57,80-58,80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 5,50-6,65; CaO - 23,20-24,50; MgO - 2,49-3,30; MnO - 0,30-0,69; TiO<sub>2</sub> - 0,10-0,19; S<sub>2</sub> - 0,25-0,40; FeO - 0,15-0,20; Na<sub>2</sub>O - 1,80-4,90; K<sub>2</sub>O - 0,2-5,28; F - 1,70-2,00.

---

**A1**

**201900575**

**201900575**

**A1**

## ШИХТА И

### СОСТАВ СТЕКЛА ДЛЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Изобретение относится к производству стеклокристаллических материалов. 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 2 008 284 C1).

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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	ZnO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cs <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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 SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO; MgO; Na<sub>2</sub>O; K<sub>2</sub>O; TiO<sub>2</sub>; S<sup>-</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (патент RU 2 477 712 C2) отличающийся тем, что дополнительно содержит MnO при следующем соотношении компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	S-	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> 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 <sub>2</sub>	26,43 – 45,30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,37 – 14,93
CaO	30,29 – 43,9
MgO	4,87 – 9,64
MnO	0,053–2,00
FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10–4,17
S <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub>	0,10 – 6,31

Оксиды из ряда: TiO<sub>2</sub>, , Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, CsO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 имсет следующее соотношение компонентов, мас. %:

SiO <sub>2</sub>	57,80 - 58,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,50 - 6,65
CaO	23,25 - 24,50
MgO	2,49 - 3,30
MnO	0,30 – 0,69
TiO <sub>2</sub>	0,10 - 0,19
S <sub>2</sub> -	0,25 – 0,40
FeO	0,15 – 0,20
Na <sub>2</sub> O	1,80 – 4,90
K <sub>2</sub> 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. Добавление в шихту катализаторов объемной кристаллизации, таких как оксиды металлов, фтор и др., растворяющихся в стекломассе и способствующих 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 применяемом 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
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 <sub>2</sub>	35,73	26,43	35,45	40,70	45,30	39,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,93	6,37	8,60	8,00	6,50	7,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,69	0,16	0,107			
K <sub>2</sub> O	0,64	3,07	3,93			
SO <sub>3</sub>		5,54	6,31			
TiO <sub>2</sub>	1,00	0,59	0,48	0,45	0,19	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		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 кальцен ированн ая	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 <sup>3</sup>	2930
Предел прочности при сжатии, Мпа	931
Предел прочности при изгибе, Мпа	294
Модуль упругости, $\times 10^{10}$ Па	14
Коэффициент Пуассона	0,31
Микротвердость, Мпа	9512
Удельная ударная вязкость, КДж/м <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup>	0,0009
Кислотостойкость в минеральной кислоте, % (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	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

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 корректирующий добавки, такие как песок кварцевый, кремнефтористый натрий, поташ, жженую магнезию, глинозем, соду кальцинированную, при этом шлак содержит, мас. %:

SiO<sub>2</sub> 26,43 – 45,30

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,37 – 14,93

CaO 30,29 – 43,9

MgO 4,87 – 9,64

MnO 0,053–2,00

FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,10–4,17

S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub> 0,10 – 6,31

Оксиды из ряда: TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, PbO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, Rb<sub>2</sub>O, CsO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. Состав стекла для получения стеклокристаллического материала на основе шлаков ТЭС и металлургических производств, включающий  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ , отличающийся следующим соотношением компонентов, мас. %:

$\text{SiO}_2$  57,80 - 58,80

$\text{Al}_2\text{O}_3$  5,50 - 6,65

$\text{CaO}$  23,20 - 24,50

$\text{MgO}$  2,49 - 3,30

$\text{MnO}$  0,30 - 0,69

$\text{TiO}_2$  0,10 - 0,19

$\text{S}^{2-}$  0,25 - 0,40

$\text{FeO}$  0,15 - 0,20

$\text{Na}_2\text{O}$  1,80 - 4,90

$\text{K}_2\text{O}$  0,2 - 5,28

$\text{F}^-$  1,70 - 2,00

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**201900575**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

**C03C 10/10 (2006.01)**

**C03C 10/14 (2006.01)**

**C03C 10/16 (2006.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C03B 32/02, C03C 3/097, 3/112, 6/04, 6/10, 10/00, 10/04, 10/06, 10/10, 10/16, C04B 35/18

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
ЕАПАТИС, Espacenet, Google Patents

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A, D	RU 2477712 C2 (ГОУ ВПО ЮРГТУ (НПИ)) 2013.03.20, весь документ	1, 2
A	RU 2026836 C1 (СУЛЕЙМЕНОВ Ж.Т. и др.) 1995.01.20, реферат, таблица 1	2
A	UA 4170 U (БОРУЛЬКО В.И. и др.) 2005.01.15, реферат, таблица	2
A	WO 84/00536 A1 (МХТИ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА) 1984.02.16, строки 19-36 страницы 14, формула	1, 2
A	CN 106746679 A (PANZHINUA HUANYE METALLURGICAL SLAG EXPLOITING CO LTD) 2017.05.31, реферат, формула	1, 2
A	CN 106116161 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECH) 2016.11.16, реферат, формула	1, 2
A	US 3170780 A (NGK INSULATORS LTD) 1965.02.23, весь документ	1, 2
A	US 2005/0268656 A1 (RAICHEL ALEXANDER и др.) 2005.12.08, абзацы [0123]-[0161]	1, 2

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:  
«А» - документ, определяющий общий уровень техники  
«D» - документ, приведенный в евразийской заявке  
«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи  
евразийской заявки или после нее  
«O» - документ, относящийся к устному раскрытию,  
экспонированию и т.д.  
"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской  
заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и  
приведенный для понимания изобретения  
«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,  
порочающий новизну или изобретательский уровень, взятый в  
отдельности  
«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска,  
порочающий изобретательский уровень в сочетании с другими  
документами той же категории  
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом  
«L» - документ, приведенный в других документах

Дата проведения патентного поиска: **01/06/2020**

Уполномоченное лицо:

Зам. начальника Отдела механики, физики и  
электротехники

  
В.Ю.Панько

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(дополнительный лист)

Номер евразийской заявки:

**201900575**

**Раздел I. ЗАМЕЧАНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ, КОГДА НЕКОТОРЫЕ ПУНКТЫ ФОРМУЛЫ ИЗОБРЕТЕНИЯ НЕ ПОДЛЕЖАТ**

Настоящий отчет о патентном поиске не охватывает некоторые пункты формулы изобретения по следующим причинам:

1.  пункты формулы изобретения №:  
т.к. они относятся к объектам, указанным в правиле 3(3) Патентной инструкции к ЕАПК, а именно:
  
2.  пункты формулы изобретения №:  
т.к. они относятся к части евразийской заявки, которая не отвечает установленным требованиям в такой степени, что по ней невозможно провести полноценный патентный поиск, а именно:

**Раздел II. ЗАМЕЧАНИЯ ДЛЯ СЛУЧАЯ НЕСОБЛЮДЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Единство изобретения не соблюдено по следующим причинам:

Из независимого пункта 2 не следует, что заявленное стекло получено из шихты по независимому пункту 1 формулы.

Для соблюдения требования правила 25(1) Инструкции назначение изобретения по п. 2 формулы следует изложить в следующей редакции: «Стекло, полученное из шихты по п. 1, для получения стеклокристаллического материала...».