

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.34031/article\_5d35d0b7196335.34243152

<sup>1,\*</sup>Лавров Р.В., <sup>1</sup>Кликин Е.Г., <sup>1</sup>Новиков Л.Б.<sup>1</sup>Юго-Западный государственный университет  
Россия, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

\*E-mail: kvarcinat@mail.ru

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОВИДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТОВ

**Аннотация.** Интенсификация процессов стекловарения является приоритетной задачей отечественной стекольной промышленности. Перспективным направлением является частичная (полная) замена карбонатной части стекольной шихты соответствующими гидроксидами. Результатом физико-химической активации кремнийсодержащего сырья гидроксидом натрия, используемого в качестве натрийсодержащего компонента шихты, является получение продукта в виде кремний-натриевого концентрата, фазовый состав которого представлен аморфной и кристаллической в виде низкотемпературного кварца и метасиликата натрия. Насыпная плотность синтезированного продукта соответствует требованиям ГОСТ 5100-85 для кальцинированной соды. Разделение твердой и жидкой части синтезированного продукта проводилось с использованием экспериментальной установки для экстракции одним экстрагентом. Для исследования растворимой части использовался метод кондуктометрии. Расчет остаточного значения NaOH в продукте проводился на основании данных объемов титраната по точкам эквивалентности при титровании отвешенного количества опытной партии продукта и массы нерастворимого остатка. В статье приводятся результаты сравнительного исследования физико-химических свойств продуктов активации и карбонатных шихт для получения силикат-глыбы различной модульности. По физико-химическим свойствам полученный продукт может быть использован в стекольной промышленности для получения силикат-глыбы различной модульности с ожидаемым снижением температуры и времени варки.

**Ключевые слова:** гидроксид натрия, активация кремнийсодержащего компонента, силикат-глыба, стекловидные щелочные силикаты.

**Введение.** Силикат натрия растворимый является крупнотоннажным продуктом неорганического синтеза, производство которого в Российской Федерации составляет (в млн. т.) – 0,4, в Республике Беларусь – 0,03, в Казахстане – 0,013, в Украине – 0,065 [1, 2].

Наиболее массовым продуктом силиката натрия растворимого является натриевая силикат-глыба, получаемая сплавлением традиционных кремний- и натрий-содержащих сырьевых источников в виде кварцевого песка и кальцинированной соды. В настоящее время натриевая силикат-глыба, как наиболее распространяемый вид стекловидных силикатов щелочных металлов, производится в ваннах пламенных печей регенеративного типа производительности от 30 – 350 т/сут.

Как и вся стекольная отрасль в целом, производство силикат-глыбы имеет ряд экологических рисков в виде пыления и уноса части шихтного материала, значительно больших, чем теоретические, энергетических затрат на получение единицы продукции, присутствия в отходящих газах оксидов азота (NO<sub>x</sub>), оксидов серы и значительного количества парникового CO<sub>2</sub>. Например, в случае использования содово-сульфатной смеси

для получения силикат-глыбы общие потери летучих веществ могут составлять до 30 %. В России среднее значение энергии на стекловарение флоат-стекла составляет порядка 8 ГДж/т. [1] при вероятном техническом пределе для регенеративных печей 5,29 ГДж/т., тогда как теоретическое необходимое значение составляет 2,75 ГДж/т. [3, 4]. По теоретическим расчетам для получения 1 т. натриевого растворимого стекла необходимо затратить примерно 230 кг условного топлива с теплотворной способностью 7000 кал., а практический расход условного топлива доходит до 425 кг [5].

Замена карбонатной части шихты на соответствующую гидроксидную является одним из способов интенсификации процессов стеклообразования, позволяющим на 30–50 % сократить энергетические потери, уменьшить пыление и унос стекольной шихты, увеличить удельный съём стекломассы [6–8].

Полная или частичная замена напрямую кальцинированной соды на гидроксид натрия более 7 % от общего количества Na<sub>2</sub>O в шихте нецелесообразна вследствие химической коррозии огнеупоров стекловаренной печи, затрудненности технологических манипуляций с шихтой

вследствие высокой гигроскопичности и II класса опасности NaOH [9].

Наиболее приемлемым способом, включающим полную замену  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на NaOH, является физико-химическая активация кварцсодержащего сырья с использованием гидроксида натрия, результатом которой является получение хорошо классифицируемого синтетического сырьевого материала – кремний-натриевого концентрата (КНК), вероятное остаточное значение несвязанного каустика в котором составляет менее 5 % [10, 11].

С целью определения применимости использования гидроксида натрия для полной замены традиционных натрий-содержащих сырьевых материалов в шихтах стекловидных щелочных силикатов натрия были проведены сравнительные исследования физико-химической структуры КНК и образцов на традиционные сырьевых материалах с использованием методов рентгено-фазового анализа, кондуктометрического титрования и жидкостной экстракции растворимой части частиц концентрата.

**Методология.** Сравнительный структурный анализ КНК проводился с использованием дифрактометра GBC ЕММА с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения угловых положений дифракционных максимумов, градус:  $\pm 0,015$ . Диапазон измерений углов дифракции  $2\theta$ , градус: от 10 до 90 выбирался с целью обнаружения вероятных силикатных соединений. Для идентификации образующихся фаз в исследуемых образцах шихт были использована тестовая версия экспертной программы МАТСН!. Образцы экспериментальных шихт

подготавливались для проведения порошковых дифрактограмм с помолем в бисерной мельнице до тонины менее 0,1 мм.

Экстракция водорастворимых соединений с поверхности частиц КНК проводилась по методу Сокслета с использованием экспериментальной установки периодического действия, состоящей из цилиндрического термоизолированного перегонного куба с погружными кипятильниками, насадки типа НЭТ для экстрагирования твердых веществ объемом 100 мл с патроном для экстракции из целлюлозы, обратного холодильника спирального типа ХСВ. В качестве экстрагента применялась вода дистиллированная. Для определения окончания процесса экстрагирования использовался индикатор фенолфталеин.

Для исследования растворимой части КНК использовался кондуктометр КСЛ-101(14355)/1,00. с приведённой погрешностью в интервале от 0 до 1 мСм/м,  $\pm 2,0$  % и относительной погрешностью в интервале от 1 мСм/м до 20 мСм/м,  $\pm 2,0$  %. Исследование проводилось при перемешивании раствора с использованием магнитной мешалки при постоянной температуре раствора 36 °С с целью предотвращения возможного образования кристаллогидратов.

Химические составы экспериментальных шихт для получения силикат-глыбы выбирались из ГОСТ 13079-81, соответствующие значению следующих силикатных модулей, масс. %:

- для  $n = 2,6$  :  $\text{SiO}_2$  - 70,7;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 29,3
- для  $n = 3,6$  :  $\text{SiO}_2$  – 76,7;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 23,3.

Состав сырьевых материалов, используемых для получения экспериментальных шихт, приведен в табл. 1.

Таблица 1

### Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
Гидроксид натрия NaOH ч.д.а ГОСТ 2263-79	0,020	0,001		0,005	76,317		0,001
Сода кальцинированная техническая, марка Б, ГОСТ 5100-85					58,12		0,003
Кварцевый песок ВС-030-В, ГОСТ 22551-77	99,6	0,16					0,014

**Основная часть.** По приведенному химическому составу сырьевых материалов были рассчитаны рецепты экспериментальных шихт на

кльцинированной соде и с полной заменой соды на каустик (табл. 2).

Таблица 2

### Рецепты экспериментальных шихт на 100 в.ч стекла

Состав шихты	Сырьевые материалы, (в.ч)		
	Кварцевый песок	Сода кальцинированная	Гидроксид натрия чешуированный
Силикат-глыба $n = 2,6$	70,98		39,18
	70,98	52,02	
Силикат-глыба $n = 3,6$	77,00		31,17
	77,00	41,37	

КМК по рецептам шихт в табл. 2 готовился в соответствии с описанием в [11], рис. 1.

Сравнительный рентгено-фазовый анализ (РФА) показал, что фазовый состав КНК представлен аморфной и кристаллическими фазами в виде  $\beta$ -кварца и метасиликата натрия. В карбонатных шихтах при температуре обработки при 600 °С в течении часа процессы силикатообразования не наблюдались (рис. 2, 3).



Рис. 1. Внешний вид КНК после термообработки исходной смеси гидроксида натрия чешуирующего и кварцевого песка при  $T=350$  °С в течение 1 мин.: 1 – для силикат глыбы с  $n = 2,6$ ; 2 - для силикат глыбы с  $n = 3,6$

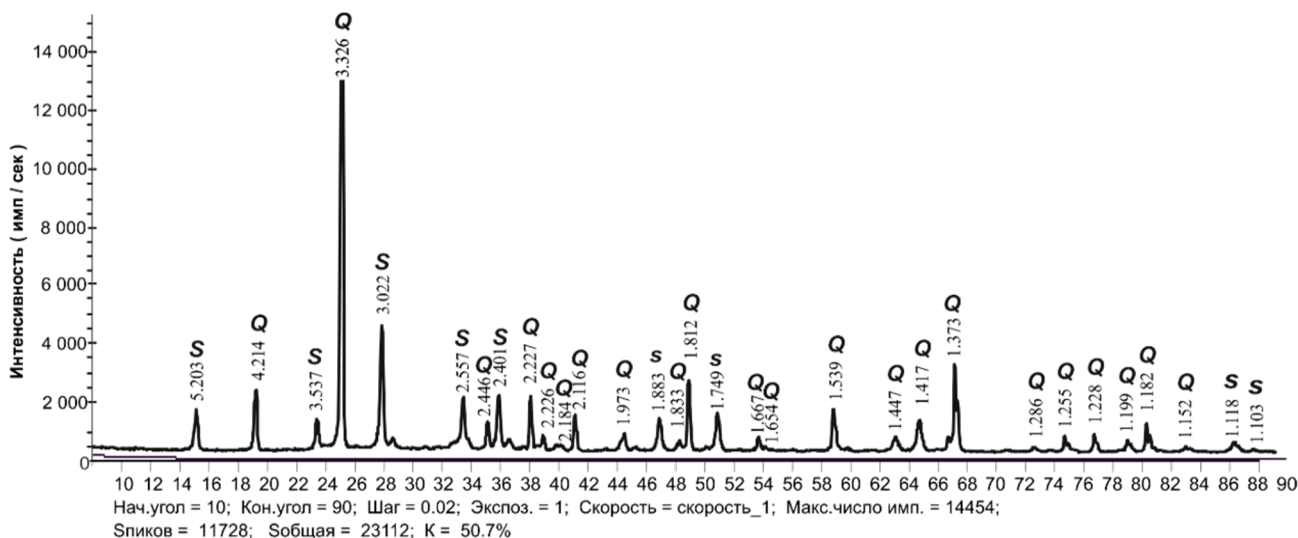


Рис. 2. РФА образца КНК для силикат-глыбы с  $n = 3,6$ . Обозначения:  $\beta$ - кварц - Q; метасиликата натрия - S. Соединение, вероятное для NaOH, не обнаружено.

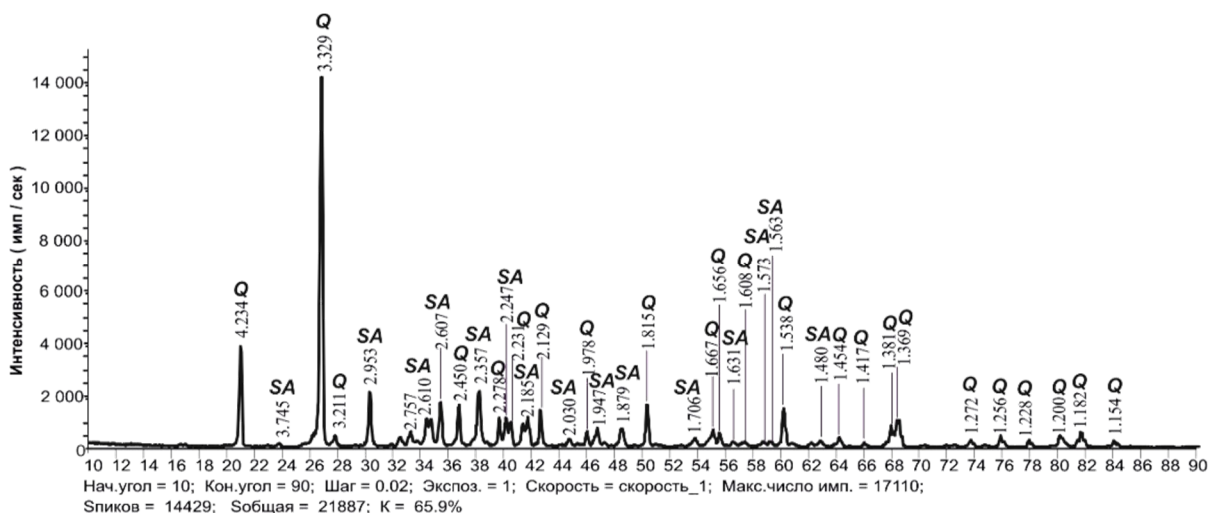


Рис. 3. РФА карбонатной шихты для силикат-глыбы с  $n = 3,6$ . Основной фазой является кристаллическая в виде низкотемпературного кварца (Q) и кальцинированной соды (SA)

Насыпная плотность ( $г/см^3$ ) для КНК для силикат-глыбы с  $n = 2,6$  (КМК<sub>2,6</sub>) и КМК для силикат-глыбы с  $n = 3,6$  (КМК<sub>3,6</sub>) составила соответственно 0,95 и 1,15, что отвечает требованиям

ГОСТ 5100-85 для кальцинированной соды высшего и первого сорта.

Для исследования растворимой части КНК подготавливались навески  $m = 10$  г. Экстракция с

поверхности частиц КНК проводилась с использованием установки, описанной выше и экстрагентом в объеме 1 л. Окончание процесса определяли по обесцвечиванию индикатора в экстракционной насадке. Масса рафината составила для КМК<sub>2,6</sub> и КМК<sub>3,6</sub> – 3,41 и 3,58 г., что соответствует 45 % степени превращения кварцсодержащего сырья в метасиликат.

Полученный экстракт исследовался с использованием метода кондуктометрии. В качестве титранта применяли 0,1н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кривая титрования (рис. 4) имеет характерные изломы, позволяющие зафиксировать 2 точки эквивалентности (ТЭ), обусловленные наличием в растворе силикатных HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup> и гидроксильных OH<sup>-</sup> ионов, из которых присутствие последних обусловлено как гидролизом Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, так и возможным присутствием NaOH, не вступившим в реакцию силикатообразования в процессе синтеза КНК.

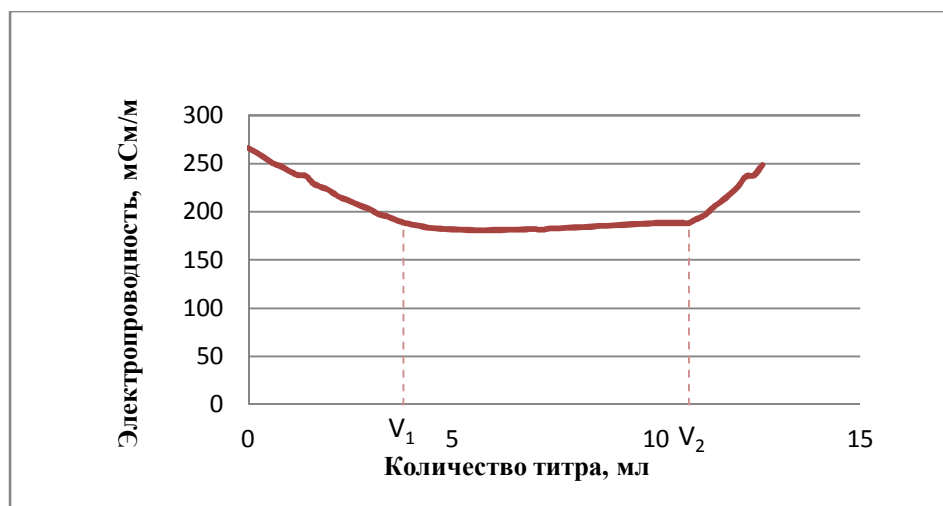


Рис. 4. Данные кондуктометрического титрования растворимой части КНК<sub>3,6</sub>.

Расчет остаточного значения NaOH в КНК проводился по авторской методике, исходными данными для которой являются химический состав КНК, масса навески КНК, используемой для экстракции с поверхности частиц, масса нерастворимого остатка после экстракции и общего количества титранта, определяемого как V<sub>1</sub>+V<sub>2</sub> (рис. 4). Рассчитанное значение свободной щелочи для КНК<sub>3,6</sub> составило 1,75 масс.% от общего количества Na<sub>2</sub>O в концентрате.

**Выводы.** Сравнительное исследование физико-химических свойств КНК и карбонатной шихты для получения силикат-глыбы показало, что синтезированный продукт выгодно отличается по фазовому составу, определяющему снижение температуры и времени варки по сравнению с варкой на карбонатной шихте, не подвержен сегрегации натрий- и кремний-содержащих компонентов, а количество свободной щелочи в

Однако, как показал эксперимент по титрованию заранее приготовленной смеси гидроксида и силиката натрия с известными концентрациями, наблюдалось некоторое занижение концентрации сильной щелочи и завышение концентрации силиката натрия. Возможное объяснение связано с тем, что соль Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> представлена очень слабой метакремниевой кислотой H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> с константами диссоциации K<sub>1</sub> = 1,3·10<sup>-10</sup>, K<sub>2</sub> = 1,6·10<sup>-12</sup>. В результате гидролиза данной соли образуются довольно высокие концентрации OH<sup>-</sup> ионов, сопоставимые с концентрациями данных ионов, поставляемых сильной щелочью. Это ведет к затруднению в определении первой и второй точек эквивалентности, связанных в первом случае с присутствием OH<sup>-</sup> ионов сильной щелочи и OH<sup>-</sup> ионов, являющихся продуктами гидролиза соли во втором случае.

продукте не способно вызвать коррозионные процессы огнеупоров стекловаренной печи.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям «Производство стекла» ИТС 5 – 2015. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activity/NDT> (дата обращения: 14.05.2019)
2. Резом-бизнес-план «Создание мощности по выпуску высококачественной силикатной глыбы в АО «Солистке» в г. Солнечногорск Московской области / Болотин В.Н., Кувшинов В.И., Гаур М.Г., Блинчиков В.А. и др. Кишинев. 2014. 24 с. (Личный архив В.Н. Болотина)
3. LBNL-57335-Revision Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Glass Industry. An ENERGY STAR Guide for Energy and Plant Managers. Department Environmental

Energy Technologies Division Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. March 2008 [Электронный ресурс]. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: <https://www.energystar.gov/ia/business/industry/Glass-Guide.pdf> (дата обращения: 14.05.2019)

4. Ceramics, glass and cement. Energy saving advice for the ceramics, glass and cement sectors [Электронный ресурс]. URL: <https://www.carbontrust.com/resources/guides/sector-based-advice/ceramics-glass-and-cement/> (дата обращения: 14.05.2019)

5. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. СПб.: ГИЛСМ. 1956. 152 с.

6. Марченко Е.И., Лавров Р.В. Новые синтетические сырьевые материалы для производства силикатного стекла // II Международная научно-техническая конференция «Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды» Сборник тезисов. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2017. С. 133-136.

7. Дьяков А.О., Лавров Р.В. Интенсификация процессов стеклообразования стекловидных щелочных силикатов // Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2018. Международная научно-практическая конференция. Сборник тезисов. Юго-Западный университет. 2018. С. 94–98.

#### Информация об авторах

**Лавров Роман Владимирович**, кандидат технических наук, доцент кафедры фундаментальной химии и химической технологии. E-mail: [kvarcinat@mail.ru](mailto:kvarcinat@mail.ru). Юго-Западный государственный университет, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

**Кликин Евгений Геннадьевич**, аспирант кафедры фундаментальной химии и химической технологии. E-mail: [klikin.zhenya@yandex.ru](mailto:klikin.zhenya@yandex.ru). Юго-Западный государственный университет, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

**Новиков Лев Борисович**, студент бакалавриата кафедры фундаментальной химии и химической технологии. E-mail: [nowikow\\_lew\\_555@mail.ru](mailto:nowikow_lew_555@mail.ru). Юго-Западный государственный университет, 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, д. 94

---

Поступила в мае 2019 г.

© Лавров Р.В., Кликин Е.Г., Новиков Л.Б., 2019

<sup>1,\*</sup>*Lavrov R.V., <sup>1</sup>Klikin E.G., <sup>1</sup>Novikov L.B.*

<sup>1</sup>*The Southwest State University (SWSU)  
Russia, 305040, Kursk, st. 50 let Oktyabrya, 94  
\*E-mail: [kvarcinat@mail.ru](mailto:kvarcinat@mail.ru)*

## USING SODIUM HYDROXIDE FOR OBTAINING ALKALI SILICATES

---

**Abstract.** Intensification of glassmaking processes is a priority task for domestic glass industry. The partial (complete) replacement of the carbonate part of the glass mixture with the corresponding hydroxides is a perceptual direction. Obtaining the silicon-sodium concentrate is the result of physico-chemical activation of

*silicon-containing raw materials with sodium hydroxide used as the sodium-containing component of the mixture. Its phase composition is amorphous and crystalline in the form of low-temperature quartz and sodium metasilicate. The bulk density of the synthesized product meets the requirements of GOST 5100-85 for soda ash. Separation of solid and liquid parts of the synthesized product is carried out using an experimental plant for the extraction with a single extractant. The method of conductometry is used to study the soluble part. The calculation of the residual value of NaOH in the product is based on titrant volumes by equivalence points during the titration of a weighed quantity of the experimental batch of the product and the mass of insoluble residue. The article presents the results of a comparative study of the physico-chemical properties of the products of activation and carbonate mixture to obtain silicate blocks with various modularities. On the basis of physico-chemical properties, the resulting product can be used in the glass industry to produce silicate blocks of various modularities with the expected decrease in temperature and preparation time.*

**Keywords:** sodium hydroxide, activation of silicon-containing component, silicate block, alkaline silicates.

## REFERENCES

1. Information and technical reference book on the best available technologies "Glass production" ITS 5 - 2015. [*Informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam «Proizvodstvo stekla» ITS 5 – 2015*]. URL: <https://www.gost.ru/portal/gost/home/activitiy/NDT> (date of application: 05.14.2019) (rus)
2. Resum-business plan "Creating the capacity for the production of high-quality silicate lumps in JSC Solstek" in Solnechnogorsk, Moscow region [*Rezom-biznes-plan «Sozдание moshchnosti po vypusku vysokokachestvennoj silikatnoj glyby v AO «Solistke» v g. Solnechnogorsk Moskovskoj oblasti*]. Bolotin V.N., Kuvshinov V.I., Graur M.G., Glinchikov V.A. Chisinau and others. 2014. 24 p. (Personal archive of Bolotin V.N.) (rus)
3. LBNL-57335-Revision Energy Saving for the Glass Industry. An Energy Star Guide for Energy and Plant Managers. Department of Environment Environment Technologies Division Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory. March 2008. Adobe Acrobat Reader. URL: <https://www.energystar.gov/ia/business/industry/Glass-Guide.pdf> (date of the application: 05.14.2019)
4. Ceramics, glass and cement. Energy saving advice for glass and cement sectors. URL: <https://www.carbontrust.com/resources/guides/sector-based-advice/ceramics-glass-and-cement/> (date of the application: 05.14.2019)
5. Grigoriev P.N, Matveev M.A. Soluble glass [*Rastvorimoe steklo*]. St. Petersburg: GILSM.1956. P.152. (rus)
6. Marchenko E.I., Lavrov R.V. New synthetic raw materials for the production of silicate glass [*Novye sinteticheskie syr'evye materialy dlya proizvodstva silikatnogo stekla*]. II Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya «Energо- i resursosberegayushchie ekologicheski chistye himiko-tehnologicheskie processy zashchity okruzhayushchej sredy. Sbornik dokladov. Belgorodskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij universitet imeni V.G. Shuhova. 2017. Pp. 133–136. (rus)
7. Dyakov A.O., Lavrov R.V. Intensification of glass-forming processes of vitreous alkali silicates [*Intensifikaciya processov stekloobrazovaniya steklovidnyh shchelochnyh silikatov*]. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v oblasti himii i ekologii – 2018. Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya. Sbornik tezisov. YUgo-Zapadnyj universitet. 2018. Pp. 94–98. (rus)
8. Ppg industries inc. Glass manufacture. Pat. GB, no 1411257, 1975. (rus)
9. Lavrov R.V., Mironovich L.M. A Glass Method for Preparing and Sodium Hydroxides Glass Physics and Chemistry. 2018. Volume 44, Issue 2. Pp. 145–151.
10. Lavrov R.V. Features of the processes of glass formation when using metal hydroxides [*Osobennosti processov stekloobrazovaniya pri ispol'zovanii gidroksidov metallov*]. Belgorod. 2015. 21 p. (rus)
11. Molchanov V.N., Lavrov R.V. Alkaline concentrate for glass production and method of its use in order to reduce atmospheric emissions of carbon dioxide and solid components of the charge. Application for invention RF, no. 2007131721, 2009. (rus)

### Information about the authors

**Lavrov, Roman V.** PhD, Associate Professor. E-mail: [kvarcinat@mail.ru](mailto:kvarcinat@mail.ru). The Southwest State University (SWSU). Russia, 305040, Kursk, st. 50 let Oktyabrya, 94

**Klikin, Evgeny G.** Graduate student. E-mail: [klikin.zhenya@yandex.ru](mailto:klikin.zhenya@yandex.ru). The Southwest State University (SWSU). Russia, 305040, Kursk, st. 50 let Oktyabrya, 94

**Novikov, Lev B.** Bachelor student. E-mail: nowikow\_lew\_555@mail.ru. The Southwest State University (SWSU). Russia, 305040, Kursk, st. 50 let Oktyabrya, 94

---

*Received in May 2019*

**Для цитирования:**

Лавров Р.В., Кликин Е.Г., Новиков Л.Б. Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. № 7. С. 95–101. DOI: 10.34031/article\_5d35d0b7196335.34243152

**For citation:**

Lavrov R.V., Klikin E.G., Novikov L.B. Using sodium hydroxide for obtaining alkali silicates. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 7. Pp. 95–101. DOI: 10.34031/article\_5d35d0b7196335.34243152