

---

---

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием  
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

**ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ЗЕРЕН  
ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) СИНТЕТИЧЕСКОГО СЫРЬЕВОГО  
МАТЕРИАЛА ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

© 2022 г. Р. В. Лавров<sup>1</sup>, \*, А. П. Кузьменко<sup>1</sup>, Н. И. Минько<sup>2</sup>,  
Е. Г. Кликин<sup>1</sup>, В. В. Родионов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Юго-западный государственный университет, ул. 50 лет Октября, 94, Курск, 305040 Россия

<sup>2</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия

\*e-mail: kvarcinat@mail.ru

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 01.04.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Проведено исследование морфологической структуры частиц синтетического сырьевого материала для стекольной промышленности, полученного в результате физико-химического взаимодействия кварц-содержащего кристаллического сырьевого источника и гидроксида натрия. Установлено образование развитой приповерхностной оболочки на поверхности и полостях кварцевых зерен, содержащей элементы соединений, имеющих в своем составе O, Na, что способствует увеличению кинетики твердофазовых реакций между Si- и Na-содержащими компонентами стекольной шихты.

**Ключевые слова:** гидроксид натрия, синтетический сырьевой материал, активация кварц-содержащего источника, морфологическая структура

**DOI:** 10.31857/S0132665121100814

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из путей интенсификации процессов стекловарения является предварительная активация тугоплавких компонентов стекольной шихты с использованием гидроксидов щелочных металлов.

Результатом физико-химического взаимодействия кварц-содержащего кристаллического сырьевого источника и гидроксида натрия является хорошо классифицируемый синтетический сырьевой материал (ССМ) [1–12].

Общим для технологических схем получения ССМ в представленных изобретениях является полная замена натрий-содержащего компонента стекольной шихты (традиционно – кальцинированной соды) на гидроксид натрия, термообработка реакционной смеси каустика (в виде раствора или твердом виде) и кварц-содержащего сырья в интервале 325–700°C в течение 1–5 мин.

**Таблица 1.** Химический состав используемых сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	остальное H <sub>2</sub> O	п.п.п	Σ
Гидроксид натрия NaOH ТР, “ч. д. а.”, ГОСТ 4328-77	0.020		0.005	76.320			23.655		100
Кварцевый песок ВС-030-В, Новоселовский ГОК	99.600	0.160				0.040		0.120	100

Применение ССМ снижает температуру варки щелочесиликатного стекла в зависимости от химического состава на 50–100°C, выбросы щелочных, пылевидных компонентов и углекислого газа.

Получаемый рассыпчатый порошкообразный продукт по химическому составу состоит из оксидов Na<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> в массовых долях, соответствующих выбранному составу щелочно-силикатного стекла.

Качественный состав частиц ССМ, а также их структура были исследованы с использованием методов рентгенофлуоресцентного анализа, пламенной фотометрии, рентгенофазового анализа, оптической микроскопии, иммерсионного, экстракции водорастворимой части ССМ с исследованием экстракта методом кондуктометрии [13, 14].

Уменьшение времени и продолжительности варки щелочесиликатного стекла на основе двухкомпонентного (Na<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>) ССМ свидетельствовало об активации наиболее тугоплавкого компонента стекольной шихты – кристаллического кварцсодержащего материала [15–18]. С целью выяснения особенностей активации было выполнено исследование топографии поверхности частиц ССМ и локальных свойств адгезионной водорастворимой оболочки, образующейся на кварцевых зернах.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводились с использованием сырьевых материалов, химический состав которых приведен в табл. 1.

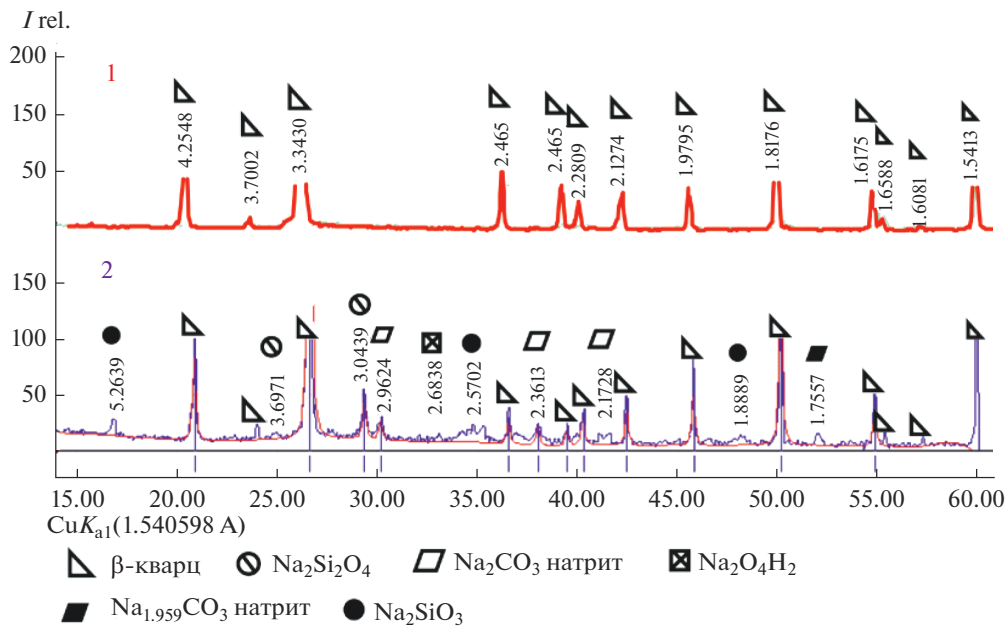
Исследование морфологической структуры частиц ССМ проводилось методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) с использованием зондового микроскопа OmegaScore™ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром, диапазон сканирования: 100 × 100 × 15 мкм (+/–10%), угловой диапазон +/-0.5°, оптическое разрешение – 1 мкм.

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра GBC EMMА с пределами допускаемой абсолютной погрешности измерения угловых положений дифракционных максимумов, градус: ±0.015. Расшифровка дифрактограмм проводилась с использованием тестовой версии программы MATCH! – Phase Analysis using Powder Diffraction.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента были выбраны составы ССМ для бесцветного тарного стекла БТ-1 ГОСТ Р 52022-2003. Получение опытных партий ССМ велось в соответствии с описанием примера в [3].

Фазовый состав ССМ по данным РФА представлен аморфной и кристаллическими фазами в виде низкотемпературного кварца, мета- и дисиликата натрия (рис. 1).



**Рис. 1.** Сравнительный РФА: 1 – необработанного кварцевого песка ВС-030-В, 2 – продукта термообработки при 600°С кварцевого песка и гидроксида натрия, имеющий химический состав, мас. %: 26Na<sub>2</sub>O; 74SiO<sub>2</sub>. Основными фазами для 2 является аморфная и кристаллическая в виде низкотемпературного β- кварца, ди- и метасиликата натрия. Отмечается присутствие соединений, вероятных для кальцинированной соды и гидроксида натрия. Пики РФА, характерные для β-кварца в рентгенограмме 2 имеют более сглаженную форму и меньшую интенсивность по сравнению с 1.

Перед проведением микроскопии осуществили подготовку образцов. Для этого частицы ССМ, полученные после термообработки реакционных смесей, подвергли фиксации в полимерной матрице. Далее проводили полировку поверхности материала в застывшей матрице с целью снятия тонкого наружного слоя исследуемых гранул. Полировка проводилась при последовательном уменьшении диаметра абразивного зерна полировочного материала и контроле качества поверхности в оптический микроскоп. По окончании подготовки образцы помещались в зондовый микроскоп для проведения анализа.

СЗМ частиц ССМ и их шлифов показала, что ядром частицы является кварцевое зерно в приповерхностном слое в виде соединений, имеющих в своем составе Si, O, Na, Al (рис. 2).

Трещиноватость приповерхностного слоя, а также присутствие Al в количестве не более 2,5 мас. %, могло быть вызвано процессом полировки зафиксированных в матрице частиц ССМ с использованием полировочных материалов химического состава, содержащего соединения алюминия.

Оболочка на кварцевом зерне обладает сложной морфологической структурой, выраженной толщиной от 10–70 мкм, с равномерно распределенными скоплениями кристаллических образований, как на поверхности кварцевого зерна, так и в полостях (рис. 3).

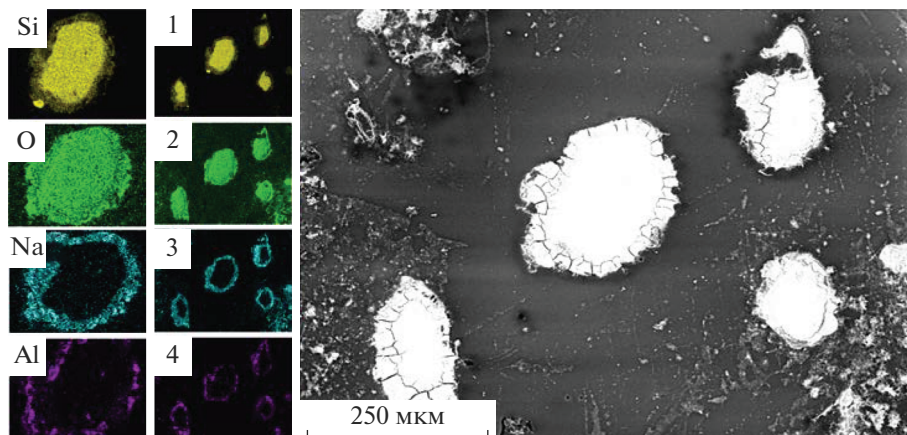


Рис. 2. СЭМ шлифов частиц ССМ химического состава, мас. %: 26Na<sub>2</sub>O, 74SiO<sub>2</sub>. Температура синтеза реакционной смеси каустика и кварца составляла 350°C. 1–4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al.

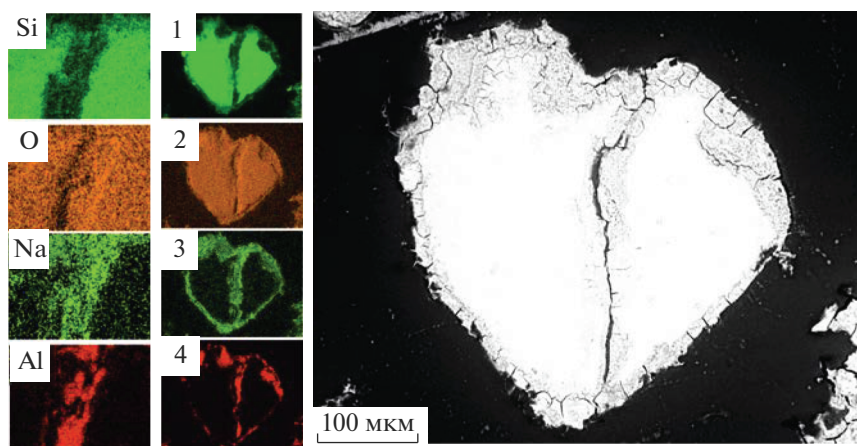


Рис. 3. СЭМ шлифов частиц ССМ химического состава, мас. %: 26Na<sub>2</sub>O, 74SiO<sub>2</sub>. Температура синтеза реакционной смеси каустика и кварца составляла 600°C. 1–4 – области распределения атомов Si, O, Na, Al.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возникновение оболочки на кварцевых зернах, вероятно, обусловлено особенностями физико-химического взаимодействия кварцсодержащего материала и гидроксида натрия в парогазовой фазе при прокаливании реакционной смеси каустика и кварцевого песка.

При  $T = 325^\circ\text{C}$  NaOH в конденсированном состоянии возгоняется [19], что, по-видимому, определяет возможность образования соединений из элементов Na, Si, O на поверхности и в полостях (в виде микротрещин, пор и т.п.) кварцевого зерна.

Образование приповерхностной оболочки на кварцевом зерне и его полостях позволяет сделать вывод о физико-химической активации кварца, обуславливающей интенсификацию процессов стеклообразования.

Известно, что форма кварцевого зерна напрямую определяет реакционную способность кварцсодержащего сырьевого материала. Кварцевый песок, имеющий округлую

форму зерен, менее реакционен, чем кварцевый песок аналогичного химического состава, но имеющий угловатую форму.

В этой связи важно отметить, что физико-химическая активация кварцевых зерен с использованием гидроксида натрия, имеющих округлую форму, может увеличить реакционность таких песков вследствие увеличения удельной поверхности протекания твердо-фазовых реакций между компонентами стекольной шихты.

Возможность образования оболочек, содержащих соединения элементов Na, Si, O в полостях кварцевого зерна, увеличивает реакционные свойства стекольных песков, имеющих неудовлетворительную крупность фракции и требующих дополнительного измельчения, результатом которого являются образование дефектов на зернах, раскрытие скрытых полостей и т.п.

Проведение синтеза ССМ из смеси каустика и кварцсодержащего материала при температуре  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода кварца (более 573°C) может способствовать увеличению реакционности стекольных песков, что подтверждается данными сравнительного РФА.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lavrov R.V., Mironovich L.M.* A Novel Method for Preparing a Batch of Silicate Glasses Using Sodium and Potassium Hydroxides // *Glass Physics and Chemistry*. March 2018. V. 44. Issue 2. P. 145–151.
2. *Лавров Р.В.* Способ приготовления шихты. Патент РФ № 2638195. 12.12.2017.
3. *Лавров Р.В.* Сырьевой концентрат и шихта для производства силикатного стекла. Патент РФ № 2597008. 10.09.2016.
4. *Лавров Р.В., Рассеко Д.С.* Модификация синтетического сырьевого материала на основе гидроксида натрия для получения стекла // *Научно-теоретический журн. вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2021. № 8. С. 1–8.
5. *Hopkins R.W.* How To Use Caustic Soda In Glass // *Ceramic Industry*. 1965. P. 60–61.
6. *Молчанов В.Н., Взенцев А.И.* Способ приготовления стекольной шихты для щелочно-силикатных стекол. Авторское свидетельство РФ №. 2058944. 27.04.1996.
7. *Молчанов В.Н., Карабан А.Л., Солодовников Д.Н., Болдырев Р.А., Григорьев П.* Способ получения стекольной шихты. Авторское свидетельство РФ № 1813746. 07.05.1993.
8. *Adams Jr. Charles.* Dense, granular alkaline earth metal carbonate and alkali metal salt composition for use in glass manufacture. Патент США № 5395806. 03.07.1995.
9. *Gomez Sinue, Dejneka Matthew John.* Fining agents for silicate glasses Патент США № 2009215607. 27.08.2009.
10. *Mattig & Lindner GMBH.* Starting material, for glasses, glass products and glass-like or glass-containing materials, is produced by heat treating a mixture of alkali metal hydroxides, alkaline earth metal oxides and hydroxides, quartz or silica powder and water. Патент ФРГ № 19836869. 2000.02.24
11. *Gringras Michel.* Method of making silica bonded to sodium metasilicate. Патент США № 3 503 790. 1970.03.31.
12. *Mod William August.* Alkali metal oxide and alkaline earth metal oxide source material. Патент Великобритании № 1260198. 1972.01.12.
13. *Лавров Р.В.* Особенности процессов стеклообразования при использовании гидроксидов металлов. Канд. дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2015. 182 с.
14. *Лавров Р.В., Кликин Е.Г., Новиков Л.Б.* Использование гидроксида натрия для получения стекловидных щелочных силикатов // *Научно-теоретический журн. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2019. № 7. С. 95–102.
15. *Минько Н.И., Лавров Р.В.* Гидроксид натрия в стекольной технологии // *Стек-лопрогресс XXI: сб. материалов конф. V Междунар. научн.-практ. конф., (Саратов 25–28 мая 2010 г.)*, Саратов: ООО “Изд-во КУБиК”, 2010. С. 130–136.
16. *Минько Н.И., Лавров Р.В.* Щелочной концентрат для производства стекла // *Стекло и керамика*. 2014. № 10. С. 25–30.
17. *Лавров Р.В., Кузьменко А.П., Миронович Л.М.* Способ подготовки шихты для щелочно-силикатного стекла. Патент РФ 2714415. 14.02.2020.
18. *Lavrov R.* A method of activation of a quartz-containing raw material component of a glass batch with sodium hydroxide // *The American Ceramic Society. 25th International Congress on Glass (ICG 2019). Abstract Book (June 9–14, 2019 Boston, Massachusetts USA)*, 2019. P. 94.
19. *Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Шляпников В.А.* Технология электрохимических производств. М.: Изд. “Высшая школа, 1970. С. 50–51.