

Научная статья  
УДК 546.05  
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053

## РАЗРАБОТКА ЭКОНОМИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОГО И ЭКОЛОГИЧЕСКИ КОРРЕКТНОГО СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ СОДОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Анастасия Дмитриевна Николаева<sup>1</sup>, Сергей Васильевич Логинов<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>1</sup>*nkvitova@list.ru*

<sup>2</sup>*loginov.chemistry@gmail.com*

### Аннотация

Приведены результаты работ по получению волластонита из растворов хлорида кальция, в том числе дистиллерной жидкости — отхода содового производства. Показано, что волластонит возможно получать низкотемпературным методом, что значительно снижает затраты на производство и позволяет утилизировать отход. Исследованы условия проведения процесса, позволяющие регулировать свойства получаемого продукта. Изучены свойства исходных материалов. Определены условия синтеза, позволяющие получить волластонит с низким содержанием примесей. Показаны технико-экономическая эффективность способа получения волластонита и экологическая корректность способа утилизации отходов.

### Ключевые слова:

волластонит, дистиллерная жидкость, отход содового производства, силикаты кальция

### Благодарности:

статья выполнена при поддержке кафедры технологии неорганических веществ и кафедры общей химической технологии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

### Финансирование:

работа выполнена в рамках гранта РНФ (проект № 21-79-30029) «Разработка комплекса технологий переработки отходов 3–5 классов опасности с получением полезных продуктов».

### Для цитирования:

*Николаева А. Д., Логинов С. В.* Разработка экономически эффективного и экологически корректного способа утилизации отходов содового производства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 319–324. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053.

Original article

## DEVELOPMENT OF COST-EFFECTIVE AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY THE CORRECT WAY TO DISPOSE OF SODA PRODUCTION WASTE

**Anastasia D. Nikolaeva<sup>1</sup>, Sergey V. Loginov<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Saint Petersburg, Russia*

<sup>1</sup>*nkvitova@list.ru*

<sup>2</sup>*loginov.chemistry@gmail.com*

### Abstract

The results of work on the production of wollastonite from solutions of calcium chloride, including distiller liquid — waste soda production. It is shown that wollastonite can be obtained by the low-temperature method, which significantly reduces production costs and allows waste disposal. The conditions of the process, allowing to regulate the properties of the resulting product, are investigated. The properties of the starting materials have been studied. The synthesis conditions allowing to obtain wollastonite with a low content of impurities have been determined. The technical and economic efficiency of the wollastonite production method and the ecological correctness of the waste disposal method are shown.

### Keywords:

wollastonite, distillery liquid, soda waste, calcium silicates

### Acknowledgements:

the article was carried out with the support of the Department of Technology of Inorganic Substances and the Department of General Chemical Technology of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University).

#### Funding:

the work was carried out within the framework of the RNF grant (project No. 21-79-30029) "Development of a complex of technologies for recycling waste of hazard classes 3–5 with the production of useful products".

#### For citation:

*Nikolaeva A. D., Loginov S. V.* Development of cost-effective and environmentally friendly the correct way to dispose of soda production waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 319–324. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.053.

#### Введение

Сегодня трудно представить развитую экономику без продукции химической промышленности. Кальцинированная сода является одним из самых востребованных её продуктов. Основной объём производства соды (около 34 млн т/год) приходится на аммиачный метод Сольве. По сравнению с другими методами производства он обладает рядом преимуществ [1]. Несмотря на все достоинства этого метода, от производства остаётся огромное количество жидких отходов, содержащих хлориды кальция и натрия, проблема утилизации которых весьма актуальна [2]. В настоящее время предложено множество способов утилизации содержимого «белых морей»: как путём прямого использования хлоридов кальция и натрия или перехода на новый способ производства, так и с получением новых продуктов [3–6]. Однако до сих пор отсутствует какой-либо приемлемый и внедрённый способ в качестве наилучшей доступной технологии. Сегодня проблема переработки дистиллерной жидкости, а также содержимого шламонакопителей, где она скапливается, требует эффективного решения.

Целью исследований стало получение из дистиллерной жидкости низкотемпературным способом востребованных в химической промышленности силикатов кальция, в том числе волластонита. Все известные способы получения последнего связаны либо с гидротермальным синтезом, либо с прокалкой при высоких температурах с последующей перекристаллизацией получаемого плава [7–9].

#### Результаты исследований

Для определения возможности получения волластонита низкотемпературным методом был выполнен расчёт термодинамических параметров реакции 1 при температуре 20 °С, который показал, что реакция разрешена и протекает при любых температурах и давлениях.



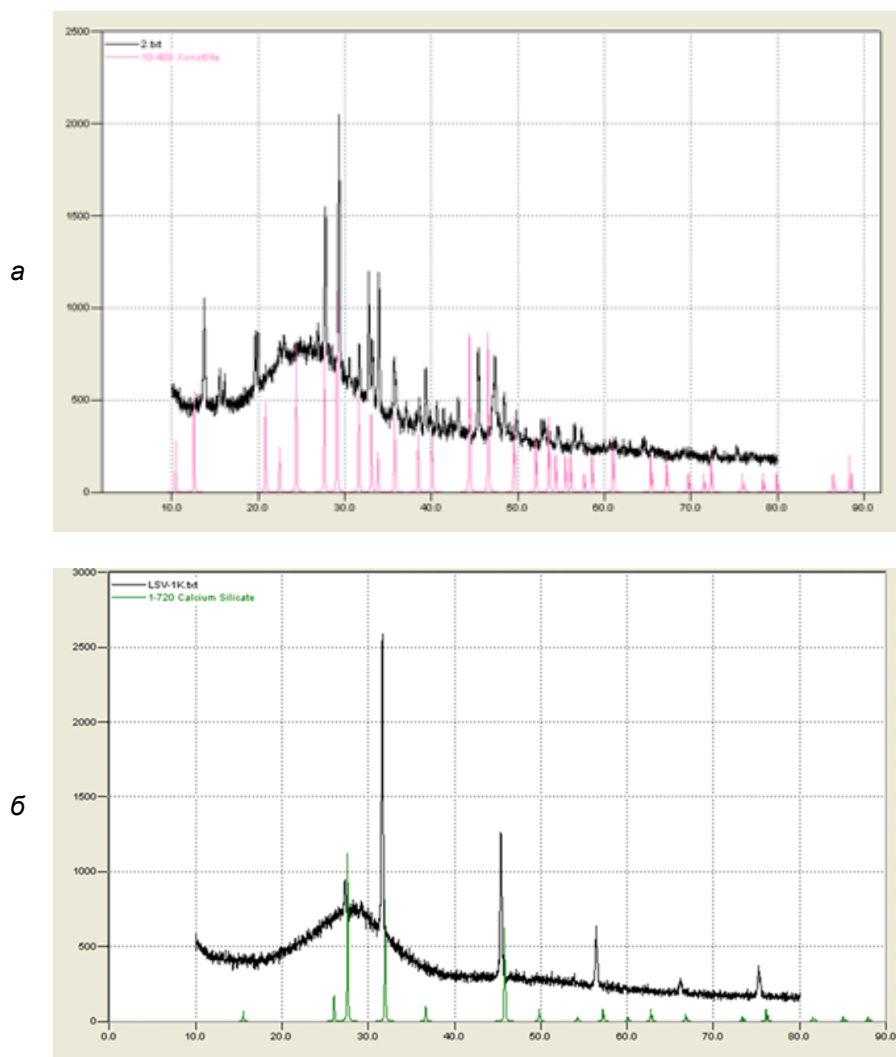
Использовали: чистый кальций хлористый гранулированный безводный ГОСТ 450-77; натриевое жидкое стекло ГОСТ 13078-81; дистиллированную воду ГОСТ 6709-72; образцы жидкости дистиллерной ТУ 20.13.62-347-00203312-2019 (представлены Башкирской содовой компанией и Крымским содовым заводом).

В результате ряда экспериментов с модельными растворами было установлено, что в зависимости от соотношения исходных компонентов, температуры и времени реакции, скорости смешения возможно получение различных силикатов кальция. Так, например, при соотношении 1:2  $\text{CaCl}_2:\text{SiO}_3$  получается ксонотлит —  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$  (рис. 1а), а при увеличении соотношения в сторону избытка хлорида кальция возможно получение волластонита —  $\text{CaSiO}_3$  (рис. 1б).

Все опыты проводились при температуре 20 °С и атмосферном давлении. При образовании продуктов наблюдается незначительный нагрев. Полученные продукты отличаются низким количеством примесей, белизной, характерными значениями плотностей и pH водной вытяжки, а волластонит — игольчатой структурой (рис. 2).

В результате проведения реакции оставался маточный раствор хлорида натрия, из которого получены хлорид натрия и бикарбонат натрия.

Через раствор, очищенный от осадка с помощью лабораторного вакуумного фильтра, в течение 2 ч пропускали атмосферный воздух, содержащий углекислый газ. В результате получен белый кристаллический осадок. При его реакции с соляной кислотой происходит бурное выделение газа, вследствие pH раствора снижался с 10,5 до 7.



**Рис. 1.** Дифрактограмма образца, полученного: *a* — из модельного раствора при мольном соотношении  $\text{CaCl}_2:\text{SiO}_2$  1:2; *б* — из карбонизированной дистиллерной жидкости



**Рис. 2.** Иллюстрация игольчатой формы кристаллов образца

При увеличении количества всех компонентов в 2 раза pH раствора приближается к 11,3, количество получаемого осадка в этом случае увеличивается. Полученный продукт исследовали с помощью ИК-спектроскопии. На ИК-спектре (рис. 3), представлены линии  $1393$  и  $711\text{ см}^{-1}$ , которые характерны для карбонатной группы бикарбоната натрия.

Остающийся раствор хлорида натрия может быть возвращён в производство соды в качестве основы рассола, что позволяет повысить экономическую эффективность производства.

Отмечено, что при подобном способе получения волластонита при выходе 80 % в растворе остаётся хлорид кальция, а в продукте обнаруживается аморфная фаза, что связано с проведением реакции при избытке хлорида кальция, а также с недостаточной скоростью реакции по всему объёму вводимого жидкого стекла, в итоге некоторая его часть переходит в аморфный кремнезём.

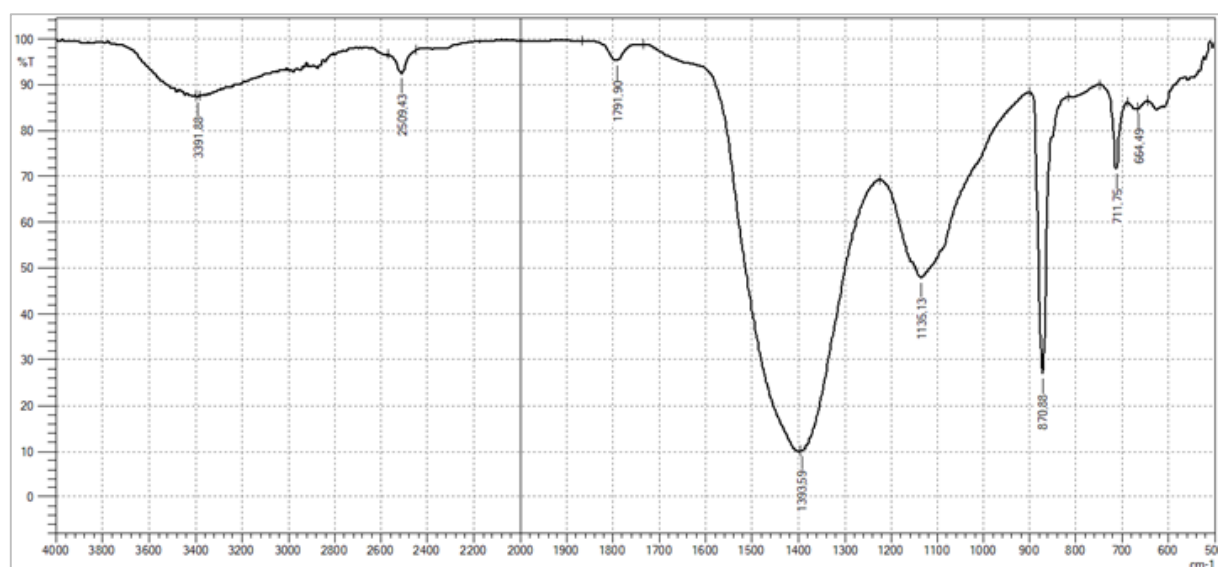


Рис. 3. ИК-спектроскопия бикарбоната натрия

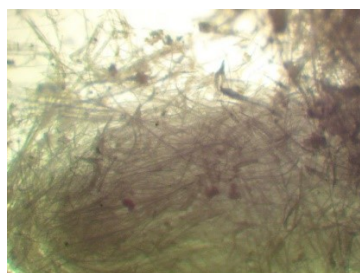


Рис. 4. Игольчатая структура волластонита, увеличение 50х

Дальнейшая работа была направлена на изучение условий протекания реакции и на разработку способа, позволяющего снизить количество хлорида кальция и увеличить выход фазы волластонита. Установлено, что структура и состав получаемого силиката кальция зависят от свойств жидкого стекла, а такие характеристики продукта, как длина игл, дисперсность, количество примесей и т. д., — от условий реакции. При определённых свойствах жидкого стекла условия реакции могут оказывать влияние на состав и структуру силикатов кальция.

При определении необходимых для селективного синтеза условий получен волластонит с хорошо охарактеризованной кристаллической игольчатой структурой (рис. 4) и низким содержанием примесей. Стоит подчеркнуть, что состав получаемых образцов неоднократно воспроизводился (табл.).

#### Химический состав полученного образца

| Компонент                      | Силикат кальция, мас. % | Компонент | Силикат кальция, мас. % |
|--------------------------------|-------------------------|-----------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 51                      | CuO       | 0,01                    |
| CaO                            | 48                      | SrO       | 0,01                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,02                    | ZnO       | 0,01                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,04                    |           |                         |

Полученный силикат может применяться в глазури, керамических материалах как наполнитель для красок и пластмасс, в производстве компаундов, не активных в радиочастотном диапазоне.

Предложенный способ переработки отходов содового производства является экономически эффективным, поскольку может быть реализован без высоких температур, позволяет обеспечить рециклинг хлорида натрия и нарабатывать востребованный экономикой материал. Кроме того, данный вариант утилизации отходов позволяет перерабатывать не только дистиллерные жидкости, но также и содержимое шламонакопителей, что может рассматриваться в качестве экологически корректного метода работы с отходами.

## Выводы

Проанализирована возможность получения волластонита низкотемпературным способом из растворов хлорида кальция, в том числе дистиллерной жидкости содового производства.

Исследованы условия проведения процесса, позволяющие регулировать свойства получаемого продукта.

Определены свойства исходных материалов, позволяющие получить волластонит с низким содержанием примесей.

Данная разработка позволяет утилизировать отходы содового производства путём получения продукта, широко востребованного экономикой.

## Список источников

1. Шатов А. А. Производство кальцинированной соды — от прошлых к новым технологиям // Научное обозрение. Фундаментальные и прикладные исследования. 2017. № 1. С. 7–8.
2. Тульянова Ш. Н. Хлористый кальций — побочный продукт при производстве соды // Наука и техника Казахстана. 2020. № 2. С. 75.
3. Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства / Х. М. Полвонов [и др.] // Universum: технические науки. 2019. № 11 (68). С. 22–25.
4. Курбангалеева Л. Р., Даминев Р. Р. Использование ионообменных смол при деминерализации жидких отходов производства кальцинированной соды // Вестник Башкирского университета. 2010. Т. 15, № 4. С. 1151–1152.
5. Константинова М. С., Калинина Е. В. Исследование возможности использования дистиллерной жидкости в качестве жидкого противогололёдного материала // Вестник ПНИПУ. Урбанистика. 2013. № 4. С. 138–141.
6. Ткач Г. А., Шапоров В. П., Титов В. М. Производство соды по малоотходной технологии // Харьков: ХГПУ, 1998. С. 359–368.
7. Способ получения волластонита из кремнийсодержащего растительного сырья: пат. 2770075 Рос. Федерация. № 2021119107; заявл. 29.06.21; опубл. 14.04.22, Бюл. № 11. 11 с.
8. Способ получения волластонита: пат. 2595682 Рос. Федерация. № 2015141614/05 : заявл. 30.09.15; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24. 9 с.
9. Способ получения волластонита: пат. 2089527 Рос. Федерация. № 94025009/03 : заявл. 13.07.1994; опубл. 10.09.1997. 6 с.

## References

1. Shatov A. A. Proizvodstvo kal'cinirovannoj sody — ot proshlyh k novym tehnologijam [Soda ash production — from the past to new technologies]. *Nauchnoe obozrenie. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya* [Scientific review. Basic and applied research], 2017, No. 1, pp. 7–8. (In Russ.).
2. Tul'janova Sh. N. Hloristyj kal'cij — pobochnyj produkt pri proizvodstve sody [Calcium chloride is a by-product in the production of soda]. *Nauka i tehnika Kazahstana* [Science and Technology of Kazakhstan], 2020, No. 2, pp. 75. (In Russ.).
3. Polvonov H. M., Hamdamova Sh. Sh., Davljatova Z. M., Ibragimova G. O. Fiziko-himicheskoe obosnovanie processa poluchenija hlorat kal'cievogo defolianta s ispol'zovaniem othodov sodovogo proizvodstva [Physico-chemical substantiation of the process of obtaining calcium chlorate defoliant using soda production waste]. *Universum: tehicheskie nauki* [Universum: technical Sciences.], 2019, No. 11 (68), pp. 22–25. (In Russ.).
4. Kurbangaleeva L. R., Daminev R. R. Ispol'zovanie ionoobmennyh smol pri demineralizacii zhidkih othodov proizvodstva kal'cinirovannoj sody [The use of ion-exchange resins in the demineralization of liquid waste from soda ash production]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta* [Bulletin of Bashkir University], 2010, Vol. 15, No. 4, pp. 1151–1152. (In Russ.).

5. Konstantinova M. S., Kalinina E.V. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya distillernoj zhidkosti v kachestve zhidkogo protivogolodnogo materialla [Investigation of the possibility of using distiller liquid as a liquid deicing material]. *Vestnik PNIPU Urbanistika* [Bulletin of PNRPU], 2013, No. 4, pp. 138–141. (In Russ.).
6. Tkach G. A., Shaporev V. P., Titov V. M. Proizvodstvo sody po maloottodnoj tehnologii [Production of soda using low-waste processing technology]. Har'kov, HGPU, 1998, pp. 359–368.
7. Jarusova S. B., Panasenko A. E., Gordienko P. S., Zemnuhova L. A. *Sposob poluchenija wollastonita iz kremnysoderzhashhego rastitel'nogo syr'ja. Patent 2770075, Rossijskaya Federaciya* [Method for producing wollastonite from silicon-containing vegetable raw materials. Patent 2770075, Russian Federation], No. 2021119107, zayavl. 29.06.21, opubl. 14.04.22, Bul. No. 11, 11 p.
8. Gordienko S., Jarusova S. B., Kozin A. V., Stepanova V. A., Shabalin I. A., Zhevtun I. G. *Sposob poluchenija wollastonita. Patent 2595682 Rossijskaja Federaciya* [Method for producing wollastonite. Patent 2595682, Russian Federation], No. 2015141614/05, zayavl. 30.09.15, opubl. 27.08.16, Bul. No. 24, 9 p.
9. Ahatov K. H., Bashaeva L. A., Levintov B. L. *Sposob poluchenija wollastonita. Patent 2089527 Rossijskaja Federaciya* [Method for producing wollastonite. Patent 2089527, Russian Federation], No. 94025009/03; zayavl. 13.07.1994; opubl. 10.09.1997, 6 p.

#### **Информация об авторах**

**А. Д. Николаева** — магистрант, инженер;

**С. В. Логинов** — кандидат технических наук, доцент.

#### **Information about the authors**

**A. D. Nikolaeva** — Master's Degree Student, Engineer;

**S. V. Loginov** — PhD (Engineering), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.  
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.