

Научная статья
УДК 542.65
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕЛЕЙ

Анастасия Дмитриевна Николаева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия
nkvitova@list.ru

Аннотация

Предложен низкотемпературный энергоэффективный способ синтеза волластонита из побочного продукта аммиачного производства соды — дистиллерной жидкости, содержащей CaCl_2 и NaCl . Показано, что ключевым фактором является силикатный модуль жидкого стекла. Предложенная методика обеспечивает одновременную утилизацию отходов и получение ценного наполнителя для керамики, полимеров и огнеупоров.

Ключевые слова:

волластонит, дистиллерная жидкость, жидкое стекло, силикатный модуль, низкотемпературный синтез

Для цитирования:

Николаева А. Д. Способ получения волластонита для промышленных целей // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 4. С. 105–108. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019.

Original article

A METHOD FOR PRODUCING WOLLASTONITE FOR INDUSTRIAL PURPOSES

Anastasia Dmitrievna Nikolaeva

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University)", Saint Petersburg, Russia
nkvitova@list.ru

Abstract

A low-temperature, energy-efficient method for the synthesis of wollastonite from a by-product of the ammonia production of soda, distillery liquid containing CaCl_2 and NaCl , is proposed. It is shown that the silicate module of liquid glass is a key factor: The proposed technique ensures simultaneous waste disposal and the production of valuable filler for ceramics, polymers and refractories.

Keywords:

wollastonite, distillery liquid, liquid glass, silicate module, low-temperature synthesis

For citation:

Nikolaeva A.D. A method for producing wollastonite for industrial purposes // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 4. P. 105–108. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.4.019.

Введение

В современной промышленности аммиачный способ производства кальцинированной соды приводит к накоплению огромного количества жидких отходов — дистиллерной жидкости, в которой содержится до 120 г/л CaCl_2 и 65 г/л NaCl с примесями $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 и CaCO_3 . Ежегодно на российских предприятиях накапливается сотни миллионов кубометров этой опасной для окружающей среды жидкости [1, 2]. Традиционные подходы к ее утилизации сводятся к размещению в шламонакопителях («белых морях»), периодическим сбросам в водоемы и частичному выделению карбоната кальция химическим осаждением, после чего обессоленный остаток часто возвращают в производство соды [3]. Однако накопленные объемы и высокие концентрации хлорид-ионов не приводят к удовлетворительным результатам: минерализация водоемов приводит к гибели водных организмов и снижению качества хозяйственно-питьевой воды, а затраты на строительство и обслуживание отстойников растут одновременно с риском аварийных сбросов [2, 4].

Вместе с тем мировая промышленность испытывает дефицит природных минералов, в частности, волластонита — природного метасиликата кальция, востребованного в качестве высокотехнологичного наполнителя в полимерных композициях, керамике, огнеупорах и цветной металлургии. Игольчатая микроструктура синтетического волластонита обеспечивает улучшенные механические, диэлектрические и термостойкие свойства материалов, а его получение из отходов содового производства может одновременно решить две взаимосвязанные задачи — утилизацию «белых морей» и снижение зависимости от природного сырья.

Среди основных направлений промышленного синтеза волластонита можно выделить:

- гидротермальное превращение растворов силиката натрия и хлорида кальция при температурах 70–100 °С и давлениях до 2–3 МПа, после чего образовавшийся гидросиликат прокалывают при 950–1050 °С [5];
- твердофазное смешение смеси кварцевого песка и карбоната кальция с последующим сплавлением при 1380–1390 °С и контролируемым охлаждением расплава [6];
- осаждение из водных растворов жидкого стекла и CaCl_2 с образованием гидросиликата кальция и его прокаливанием при 900–1000 °С [7];
- комбинированные методы с применением технологических добавок (отходов производства фосфорных удобрений или фтористого алюминия) и регламентированным температурным режимом обжига 830–1100 °С [8, 9].

Каждый из этих способов характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, что ограничивает их широкое промышленное применение. В то же время низкотемпературные методы представляют собой наиболее перспективные направления для разработки энергоэффективных и малоотходных технологий синтеза волластонита из дистиллерной жидкости, сочетая решение экологической проблемы утилизации с получением ценного продукта.

Результаты исследований

Для полученных из дистиллерной жидкости силикатов кальция проведено исследование по взаимодействию жидкого стекла с растворами хлорида кальция. По виду катиона жидкие стекла подразделяют на калиевые, натриевые, литиевые и силикаты органических оснований. Синтезируют также смешанные жидкие стекла внутри этих четырех групп [10].

Было предположено, что такие свойства, как кристалличность, химический и фазовый состав, длина иголок и размер частиц синтезируемого образца, могут зависеть от наличия определенных анионов кремния в исходном жидком стекле. В ходе экспериментов было определено, что уменьшение силикатного модуля $\eta = \text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ приводит к резкому возрастанию деполимеризации и соответствующему повышению концентрации низкополимерных фрагментов Q^0 – Q^2 в жидком стекле.

В связи с этим предположением в ходе работы проверена возможность взаимодействия жидкого стекла с различным модулем и различным содержанием катионов (калия и натрия) с 10 %-м раствором хлорида кальция.

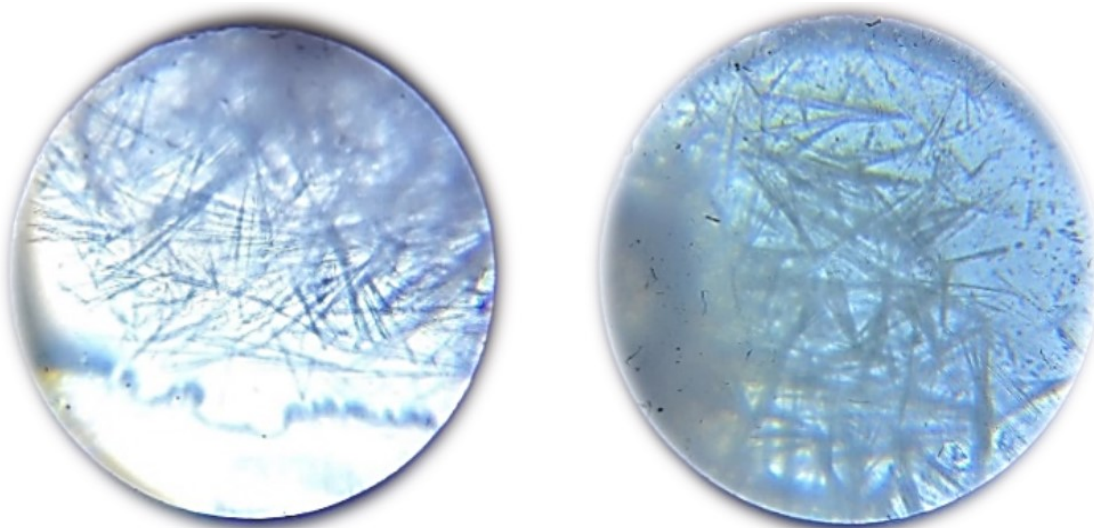
Стекла с модулями $\eta \leq 1,44$ обладали наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с 10 %-м раствором CaCl_2 . При порядке смешения «стекло → раствор» и мольном соотношении $\text{SiO}_2:\text{CaCl}_2 = 1:1$ моментально по всему объему образовывались длинные игольчатые кристаллы: их формирование завершалось за несколько секунд, а дальнейшая выдержка в течение 5 мин лишь увеличивало длину игл без изменения формы сечения (рис.).

Интенсивное встряхивание суспензии приводило к объединению игл в рыхлые агломераты неправильного очертания, однако основная морфология проявлялась в одиночных иглах длиной до 50–80 мкм и диаметром 1–2 мкм. Если же проводить смешение в обратной последовательности («раствор → стекло»), кристаллизация концентрировалась на границе фаз, образуя покровный слой иголок толщиной около 10–15 мкм и практически не затрагивая объем раствора.

По мере увеличения η от 1,0 до 2,0 наблюдался переход от ярко выраженного игольчатого строения к формированию складчатых пленок и агрегатов мелких частиц без отчетливой кристаллической формы. При $\eta \approx 2,5$ –2,8 в системе доминировала аморфная фаза, связанная с высоким содержанием коллоидного SiO_2 , и выделение кристаллов практически не происходило независимо от способа смешивания или интенсивности перемешивания.

Результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов подтвердили морфологические наблюдения. Образцы из натриевых стекол при модулях $\eta = 0,5$ –1,0 содержали основную фазу

волластонита CaSiO_3 , а при $\eta = 0,5$ дополнительно отмечалось содержание фазы пломбьерита $\text{Ca}_5\text{H}_2[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соответствующая дифрактограмма показывала характерные пики для обоих соединений. В образцах с $\eta = 1,44$ присутствовали исключительно пики волластонита, что свидетельствовало о высокой селективности осаждения чистого CaSiO_3 . При увеличении η до 1,90 доля аморфного вещества начинала возрастать, а при $\eta = 2,26\text{--}2,80$ аморфный компонент занимал более 90 % всего осадка, что подтверждалось широким фоном на дифрактограмме в диапазоне $2\theta = 15\text{--}35^\circ$.



Кристаллические фазы, образующиеся при взаимодействии калиево-натриевого стекла с мольным соотношением $\text{SiO}_2\text{:Me}_2\text{O}$ 1:0,67 с 10 %-м раствором хлорида кальция, увеличение 100х

Рентгенофлуоресцентный анализ образцов с $\eta = 1,44$ показал, что полученный силикат кальция содержит около 51 % SiO_2 и 48 % CaO , примеси TiO_2 (0,02 %), Fe_2O_3 (0,04 %) и следовые количества CuO , SrO , ZnO (по 0,01 %). Белизна и светорассеивающая способность осадков оставалась на высоком уровне из-за малого количества примесей.

Морфологическая взаимосвязь силикатного модуля и фазового состава в двух системах представлена в табл.

Таблица

Взаимосвязь силикатного модуля и фазового состава

η ($\text{SiO}_2\text{:M}_2\text{O}$)	Тип стекла	Основная фаза	Вспомогательные фазы	Доля аморфного осадка, %
0,5	Na	CaSiO_3	$\text{Ca}_5\text{H}_2[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Менее 5
1,0	Na	CaSiO_3	—	Менее 2
1,44	Na	CaSiO_3	—	Отсутствует
2,26–2,80	Na	Кристаллы отсутствуют	—	Более 90
0,72–1,00	K/Na	CaSiO_3	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Менее 3
2,50–2,80	K/Na	Кристаллы отсутствуют	—	Более 95

Эксперименты показали, что силикатный модуль жидкого стекла является ключевым параметром, определяющим не только кинетику и морфологию кристаллизации при взаимодействии жидкого стекла с 10 %-м раствором хлорида кальция, но и фазовый состав конечного продукта. Таким образом, для промышленного производства волластонита оптимальны натриевые жидкие стекла с модулями около единицы, обеспечивающие быстрый рост игольчатых кристаллов и высокую чистоту продукта.

Список источников

1. Худойбердиев Ф. И., Умиров Ф. Э. Изучение химических свойств дистиллерной жидкости-отхода производства кальцинированной соды // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. 2022. № 2. С. 4–8.
2. Насыров Р. Р. Снижение негативного воздействия на окружающую природную среду отходов производства кальцинированной соды: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Уфимский гос. нефтехим. ун-т. Уфа, 2008. 17 с.
3. Балеvская Я. Д. Технология безотходного производства кальцинированной соды с применением мембранной технологии // Молодой ученый. 2018. № 48(234). С. 9–12.
4. Переработка отходов производства кальцинированной соды // Экология. Справочник [сайт]. URL: <https://ru-ecology.info/> (дата обращения: 09.05.2024).
5. Гладун В. Д., Андреева Н. Н., Нилов А. П., Волошкин А. П. и др. Способ получения тонкодисперсного волластонита: пат. РФ № 2090501, МПК C01B 33/24: заявл. 17.01.1996, опубл. 20.10.1997. 7 с.
6. Манакова А. В., Локтюшина А. А., Кутянин Л. И., Богачев Е. В. и др. Синтетический волластонит и способ его получения: пат. РФ № 2181105, МПК C01B 33/24: заявл. 01.09.2000, опубл. 10.04.2002. 4 с.
7. Ярусова С. Б., Панасенко А. Е., Гордиенко П. С., Земнухова Л. А. Способ получения волластонита из кремнийсодержащего растительного сырья: пат. РФ № 2770075, МПК C01B 33/24, C09C 1/28, C09C 1/02, D21C 1/06: заявл. 29.06.2021, опубл. 14.04.2022. 9 с.
8. Гладун В. Д., Андреева Н. Н., Нилов А. П., Волошкин А. П. и др. Способ получения тонкодисперсного волластонита: пат. РФ № 2090501, МПК C01B 33/24: заявл. 17.01.1996, опубл. 20.09.1997. 6 с.
9. Клигер А. Б., Окопная Н. Т., Когос А. Ю., Перес Ф. С. и др. Способ получения волластонита: пат. СССР № 1671614, МПК C01B 33/24: заявл. 11.05.1989, опубл. 23.08.1991. 2 с.
10. Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. СПб.: Стройиздат СПб., 1996. 214 с.

References

1. Umirov F. E. Investigation of the chemical properties of distillery wastewater from soda ash production. International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences, 2022, no. 2, pp. 4–8. (In Russ.).
2. Nasyrov R. R. Reduction of the environmental impact of soda ash production waste: PhD thesis in technical sciences, Ufa State Petroleum Technology University, Ufa, 2008, 17 pp. (In Russ.).
3. Balevskaya Ya. D. Waste-free technology for soda ash production using membrane processes. Molodoy Ucheny, 2018, no. 48 (234), pp. 9–12. (In Russ.).
4. Recycling of soda ash production waste. Ecology Handbook [online]. Available at: <https://ru-ecology.info/> (accessed May 9, 2024). (In Russ.).
5. Gladun V. D., Andreeva N. N., Nilov A. P., Voloshkin A. P. et al. Method for producing fine-grained wollastonite: RF Patent No. 2090501, IPC C01B 33/24; filed Jan. 17, 1996; published Oct. 20, 1997, 7 pp. (In Russ.).
6. Manakova A. V., Loktyushina A. A., Kutyanin L. I., Bogachev E. V. et al. Synthetic wollastonite and method for its production: RF Patent No. 2181105, IPC C01B 33/24; filed Sept. 1, 2000; published Apr. 10, 2002, 4 pp. (In Russ.).
7. Yarusova S. B., Panasencko A. E., Gordienko P. S., Zemnukhova L. A. Method for producing wollastonite from silicon-containing plant raw materials: RF Patent No. 2770075, IPC C01B 33/24, C09C 1/28, C09C 1/02, D21C 1/06; filed June 29, 2021; published Apr. 14, 2022, 9 pp. (In Russ.).
8. Gladun V. D., Andreeva N. N., Nilov A. P., Voloshkin A. P. et al. Method for producing fine-grained wollastonite: RF Patent No. 2090501, IPC C01B 33/24; filed Jan. 17, 1996; published Sept. 20, 1997, 6 pp. (In Russ.).
9. Kliger A. B., Okopnaya N. T., Kogos A. Yu., Peres F. S. et al. Method for producing wollastonite: USSR Patent No. 1671614, IPC C01B 33/24; filed May 11, 1989; published Aug. 23, 1991, 2 pp. (In Russ.).
10. Korneev V. I., Danilov V. V. Liquid and soluble glass. St. Petersburg: Stroizdat SPb., 1996, 214 pp. (In Russ.).

Информация об авторе

А. Д. Николаева — аспирант.

Information about the author

A. D. Nikolaeva — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 19.06.2025; одобрена после рецензирования 25.08.2025; принята к публикации 27.08.2025.
The article was submitted 19.06.2025; approved after reviewing 25.08.2025; accepted for publication 27.08.2025.