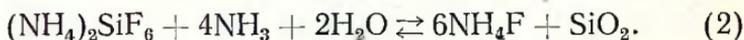
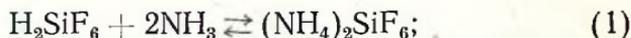


И. Н. Громова, В. В. Печковский, А. Н. Мурашкевич,
Н. И. Воробьев, С. В. Нутрихина, В. И. Полойко,
Д. Д. Успенский

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КРЕМНЕФТОРИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Изучению условий осаждения высокодисперсного диоксида кремния из кремнефторсодержащих растворов посвящены ряд работ [1—5], однако проблема получения продукта высокого качества продолжает оставаться актуальной.

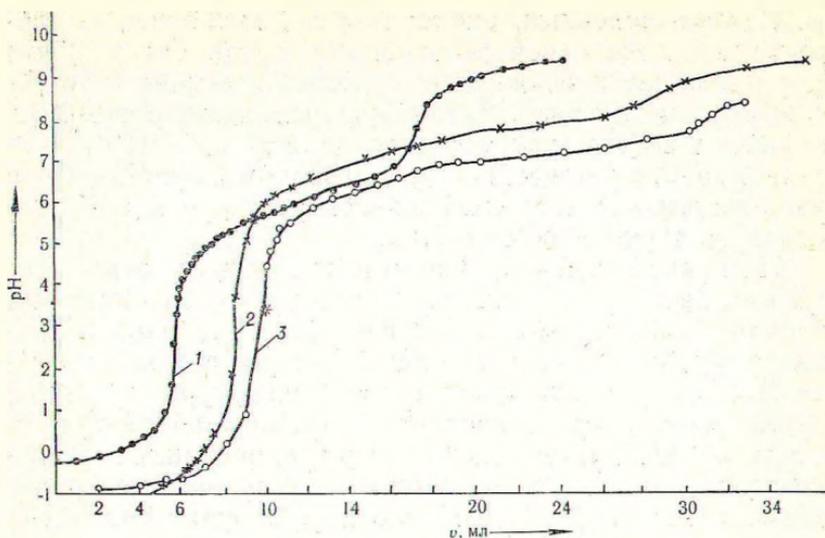
В качестве объекта исследования использована кремнефтористоводородная кислота (КФВК) Череповецкого ПО «Аммофос». Массовая доля H_2SiF_6 в ней составляет 5—20 %. Кислота получена водной абсорбцией фторсодержащих газов. В кислоту входит 0,5—1,1 % SiO_2 в коллоидно-растворенном виде. Потенциометрическое титрование КФВК осуществляли аммиачной водой реактивной квалификации с массовой долей NH_3 10—25 %. Одновременно с регистрацией изменения рН системы вели визуальное наблюдение за появлением геля SiO_2 . Процессы, происходящие при титровании КФВК раствором гидроксида аммония, можно представить следующими суммарными уравнениями:



В разбавленных растворах КФВК ион гексафторсиликата гидролизует с последовательным отщеплением фтора [6]:



Как видно из рисунка (кривая 1), титрование разбавленной КФВК аммиачной водой характеризуется на кривой титрования двумя резкими изменениями значений рН — 3,34 и 7,82. В первом случае имеет место нейтрализация кислоты по уравнению (1), во втором — процесс гидролиза кремнефторида аммония по уравнению (2). Образование геля визуально отмечено при рН 5,64. Объем V аммиачной воды, израсходованной на титрование

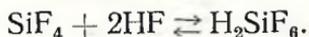


Кривые потенциметрического титрования растворов кремнефтористоводородной кислоты растворами гидроксида аммония:

1 — 4,9 % H_2SiF_6 , 10,0 % NH_3 ; 2 — 19,5 % H_2SiF_6 , 25,0 % NH_3 ; 3 — 19,5 % H_2SiF_6 , 25,0 % NH_3 , 1,0 % HF . * — образование геля SiO_2

КФВК до pH 3,34, несколько меньше теоретически необходимого по уравнению (1), что свидетельствует о ступенчатом характере процесса гидролиза иона SiF_6^{2-} .

С увеличением массовой доли КФВК до 20 % (кривая 2) кривая титрования скачкообразно изменяется при pH 3,75 и 7,58. Однако видимое образование геля диоксида кремния отмечено уже при pH -0,5. Сравнение расчетных и экспериментальных значений объема израсходованной аммиачной воды до pH 3,75 говорит о том, что в данном случае одновременно с нейтрализацией КФВК осуществляются гидролиз и укрупнение коллоидных частиц SiO_2 с последующим выпадением их в осадок. Таким образом создаются предпосылки для осаждения SiO_2 с менее развитой удельной поверхностью, поскольку в системе на протяжении всего процесса нейтрализации и гидролиза присутствуют зародыши образования глобул SiO_2 . Предварительная обработка 20 %-ной КФВК раствором плавиковой кислоты позволяет сместить начало осаждения SiO_2 в область более высоких значений pH (кривая 3) вследствие протекания реакций (4) и



Из установленных закономерностей гидролиза раствора КФВК в щелочной (аммиачной) среде следует, что формирование и осаждение диоксида кремния при использовании низкоконцентрированных растворов КФВК протекает в более узком интервале значений рН и более равномерно. Не менее важным фактором является также наличие или отсутствие в исходном растворе КФВК коллоидного диоксида кремния.

На процесс нейтрализации и гидролиза кремнефторидных растворов кроме названных условий влияют ряд дополнительных факторов, в частности: порядок и продолжительность смешения исходных реагентов, определяющих рН стадии осаждения; температура процесса; интенсивность перемешивания нейтрализованной пульпы и т. д. [4, 5]. Введение элементов планирования эксперимента позволило изучить влияние на процесс нейтрализации и гидролиза КФВК следующих факторов: X_1 — массовая доля H_2SiF_6 ω , %; X_2 — температура первой стадии нейтрализации t_1 , °С; X_3 — продолжительность созревания кремнегеля после второй стадии нейтрализации τ , мин; X_4 — наличие (+) или отсутствие (-) в КФВК диоксида кремния в виде взвесей (см. таблицу).

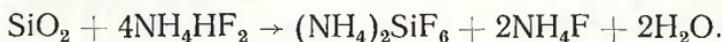
Т а б л и ц а

Значения уровней факторов и шагов варьирования
при исследовании процесса осаждения диоксида кремния
из растворов КФВК

Фактор	Кодовое обозначение фактора	Значения уровней			Шаг варьирования
		-1	0	+1	
ω	X_1	6	13	20	7
t_1	X_2	25	45	65	20
τ	X_3	40	70	100	30
+ или -	X_4	-1	0	+1	1

Исследование процесса нейтрализации и гидролиза КФВК аммиачной водой проводили на лабораторной установке, включающей делительные воронки для дозировки КФВК и аммиачной воды, смеситель, реактор гидролиза, а также лабораторный фильтропресс для раз-

деления и отмывки получаемой суспензии. Постоянными параметрами в процессе получения проб являлись: рН первой стадии нейтрализации $pH_1 = 7,0 \div 7,5$; рН второй стадии нейтрализации $pH_2 = 8,5 \div 9,0$; наличие смесителя на первой стадии; интенсивное перемешивание при созревании кремнегеля (400 об/мин). Интервалы варьирования влияющих факторов выбирали в соответствии с данными работ [4, 5]. Варьирование фактора X_4 осуществляли введением в КФВК бифторида аммония в соответствии с уравнением



В качестве параметра отклика принято значение удельной поверхности $SiO_2 - Y$, определяемое согласно [7].

Эксперимент осуществляли с помощью плана матрицы, составляющего 1/2 реплики от полного факторного эксперимента 2^4 .

В результате обработки экспериментальных данных в соответствии с методикой, изложенной в работе [8], получено уравнение регрессии в кодированном виде

$$Y = 135,44 - 12,889X_1 - 6,204X_2 + 9,081X_4.$$

Проверка адекватности полученной модели позволила установить, что поверхность отклика в выбранных интервалах влияющих факторов не является линейной. Однако обнаруженная зависимость свидетельствует о том, что для повышения удельной поверхности SiO_2 необходимо снижать массовую долю КФВК, не требуется подогревать реакционную пульпу, следует очищать КФВК от взвесей SiO_2 , что подтверждают и результаты потенциометрического титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boršoš A. Paralelna proizvodnja kriolita i amorfno \dot{g} SiO_2 pri neutralizaciji silikofluorovodonične kiseline amonijačnom vodom // Kemija u industriji.— 1971.— № 12.— С. 617—622.

2. А. с. 565011 СССР, МКИ² С 01 В 33/12. Способ получения белой сажи / И. П. Наркевич, В. В. Печковский, В. И. Шестаков, А. Н. Мурашкевич (СССР).— № 2043565/26; Заявлено 11.07.74; Оpubл. 15.07.77, Бюл. № 26.— 2 с.

3. А. с. 1130526 СССР, МКИ³ С 01 В 33/18. Способ получения белой сажи / А. Н. Мурашкевич, И. П. Наркевич, В. В. Печковский, Л. И. Киркач, Т. М. Черевина, В. И. Шестаков, М. К. Чистяков, В. М. Введенская (СССР).— № 3624272/23—26; Заявлено 15.07.83; Оpubл. 23.12.84, Бюл. № 47.— 5 с.

4. Рупчева В. А., Островский С. В., Файнингер Р. А. Влияние ультразвуковых излучений на процесс осаждения белой сажи // VII Всесоюз. симпозиум по химии неорганических фторидов: Тез. докл.— М., 1984.— С. 281.
5. Мурашкевич А. Н. Исследование и разработка способа получения белой сажи из кремнегеля: Дис. ... канд. техн. наук.— Минск, 1978.— 206 с.
6. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья.— М., 1982.— 30 с.
7. ГОСТ 18307—78. Сажа белая. Технические условия.— Взамен ГОСТ 18307—72; Введ. 01.01.79 до 01.01.89.— М., 1984.— 21 с.
8. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии.— М., 1985.— 327 с.

УДК 66.095.115:546.18'17'13

Г. Х. Черчес, С. В. Плышевский, Л. Г. Скуратович

АММОНОЛИЗ МАСЛОБРАЗНЫХ ХЛОРОСФАЗЕНОВ

При получении хлоросфазенов большинством известных способов образуется смесь кристаллического тримера и маслообразного продукта, который представляет собой смесь линейных и циклических олигомеров [1].

При взаимодействии растворов $(\text{NPOCl}_2)_3$ или $(\text{NPOCl}_2)_4$ в эфире либо бензоле с газообразным аммиаком или его водным раствором происходит частичное замещение хлора на аминогруппы [2]. К полному замещению приводит использование жидкого аммиака и проведение реакции в автоклаве в присутствии органического растворителя в течение длительного времени [3]. Таким способом были получены $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$ и $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$, однако продукт аммонолиза $(\text{NPOCl}_2)_4$ содержал от 7 до 15,7 % неидентифицированной фазы и для выделения из него $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_4$ был перекристаллизован из водного раствора путем добавления этанола [4]. Газообразный аммиак взаимодействует также с бензольным раствором высокомолекулярного $(\text{NPOCl}_2)_n$, в результате чего образуется полимерный продукт, растворимый в кипящей воде с удалением аммиака [5].

В данной работе исследованы реакция аммонолиза маслообразной смеси олигомеров хлоросфазенов и свойства образующихся продуктов.

Процесс проводили в автоклаве вместимостью 115 мл из нержавеющей стали при различных соотношениях