

УДК 661.488

О. Е. ТРАХИМЧИК, М. И. КУЗЬМЕНКОВ

СИНТЕЗ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА МАГНИЯ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 14.03.2006)

В настоящее время в Республике Беларусь возрос спрос на гексафторсиликат магния, который является основным компонентом для производства пропиточных составов, предназначенных для повышения долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Однако указанный продукт в странах СНГ, в том числе и в нашей республике, в промышленном масштабе не производился. Существующая потребность в нем восполнялась за счет импорта из США, Германии, Италии и других стран.

Обзор литературных и патентных источников показал, что в отличие от других фторсодержащих солей гексафторсиликаты двухвалентных металлов, в частности гексафторсиликаты магния, кальция и цинка, относятся к числу мало изученных соединений. Имеющиеся публикации [1–13] носят не полный, а порой и противоречивый характер, до сих пор нет единого мнения относительно оптимальных технологических параметров получения гексафторсиликатов двухвалентных металлов. Поэтому цель настоящего исследования – разработка технологического процесса получения гексафторсиликата магния из технического сырья.

В работе использовали гексафторкремниевую кислоту, которая является побочным продуктом производства экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «Гомельский химический завод». Авторы работ [1–8] для синтеза гексафторсиликата магния применяли гексафторкремниевую кислоту концентрацией 8–15 мас.%, полученный раствор в дальнейшем необходимо было выпаривать с целью выделения $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$. В этой связи использование концентрированной кислоты (до 33 мас.% H_2SiF_6) было бы предпочтительнее [10], так как в процессе синтеза сразу образуется суспензия кристаллов гексафторсиликата магния в его насыщенном растворе. Однако на ОАО «Гомельский химический завод» при производстве экстракционной фосфорной кислоты в результате абсорбции фтористых газов водой образуется гексафторкремниевая кислота с концентрацией 12–14 мас.%. Увеличить ее концентрацию технически сложно, так как концентрирование кислоты сопряжено с резким ростом ее агрессивного воздействия на материал выпарного аппарата. Поэтому для исследований использовали 14%-ную гексафторкремниевую кислоту. В качестве нейтрализующего агента применяли каустический магнезит марки ПМК-75 (ГОСТ 1216-87) состава (мас.%): MgO – 75–80; CaO – 2,5–3,0; SiO₂ – 2,0–2,5.

Разработка режима синтеза гексафторсиликата магния велась, варьируя следующими технологическими параметрами: концентрациями реагентов и их соотношением, температурой синтеза и выпаривания раствора, порядком сливания реагентов – суспензии каустического магнезита и раствора гексафторкремниевой кислоты. Синтез гексафторсиликата магния проводили в трехгорлой колбе, помещенной в термостат, что обеспечивало постоянство заданных температурных параметров. Последовательность операций синтеза была следующей: в реакционный сосуд заливали расчетное количество гексафторкремниевой кислоты, взятой с избытком против стехиометрии. При постоянном перемешивании в кислоту в один прием вводили каустический магнезит. Полученную суспензию разделяли фильтрованием, после чего фильтрат упаривали на водяной бане. Кристаллический продукт подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 50 °С до постоянной массы.

Идентификацию целевого продукта производили химическим (комплексометрический метод) и рентгенофазовым анализами (дифрактометр ДРОН-3 с излучением $\text{CuK}\alpha$) и ИК-спектроскопией (спектрограф SPEKORD-751R).

На первом этапе ставили задачу выяснить роль порядка сливания исходных реагентов на выход гексафторсиликата магния. Температура синтеза 50°C , концентрация гексафторкремниевой кислоты 14 мас.% и ее избыток против стехиометрического количества 2 мас.% поддерживались постоянными. Для получения гексафторсиликата магния использовали суспензию магнезита различной концентрации. Реагент вводили в реактор в один прием. Результаты изучения порядка сливания исходных компонентов на выход гексафторсиликата магния представлены в табл. 1, из которой видно, что при одинаковых концентрационных параметрах синтеза применение порядка сливания компонентов, предусматривающего введение гексафторкремниевой кислоты в суспензию каустического магнезита, в большинстве случаев приводит к снижению выхода $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, это связано с протеканием процесса образования гексафторсиликата магния в две стадии. В начальный момент времени раствор пересыщен ионами Mg^{2+} по отношению к ионам SiF_6^{2-} в результате чего образуется фторид магния [14]. Впоследствии раствор пересыщается ионами SiF_6^{2-} , что приводит к растворению фторида магния и образованию гексафторсиликата магния. Однако до 4% фторида магния остается в виде осадка, что снижает выход кристаллического гексафторсиликата магния и загрязняет его продуктами синтеза. При обратном порядке сливания реагентов образование гексафторсиликата магния протекает в одну стадию.

Таблица 1. Влияние порядка сливания реагентов на выход гексафторсиликата магния

Концентрация суспензии магнезита, мас. %	Выход гексафторсиликата магния при порядке сливания, мас. %	
	прямой (добавление гексафторкремниевой кислоты к суспензии каустического магнезита)	обратный (добавление в гексафторкремниевую кислоту суспензию каустического магнезита)
5	93,6	97,0
10	95,5	97,4
20	96,9	98,1

Осуществление обратного порядка сливания реагентов, а именно введение в раствор кислоты суспензии каустического магнезита, затрудняет равномерное дозирование последней. Исходя из вышесказанного, дальнейшие исследования по изучению режима синтеза гексафторсиликата магния проводились при смешивании исходных компонентов, предполагающем добавление порошкообразного каустического магнезита в раствор гексафторкремниевой кислоты, что обеспечивает максимальный выход целевого продукта и упрощает аппаратное оформление технологического процесса за счет исключения стадии приготовления водной суспензии каустического магнезита.

На следующем этапе работы ставили задачу выяснить влияние соотношения реагентов на выход целевого продукта. Для этого варьировали избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества от 0 до 14 мас.%. Зависимость выхода гексафторсиликата магния от избытка против стехиометрически необходимого количества гексафторкремниевой кислоты приведена в табл. 2.

Видно, что с увеличением избытка кислоты до 7–10 мас.% выход гексафторсиликата магния растет. Объяснить это можно тем, что в системе $\text{MgSiF}_6\text{--H}_2\text{SiF}_6\text{--H}_2\text{O}$ при повышении содержания свободной гексафторкремниевой кислоты в маточном растворе снижается растворимость гексафторсиликата магния [10, 11], а это в свою очередь положительно сказывается на выходе $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Влияние технологических параметров на выход гексафторсиликата магния

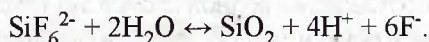
Избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества, мас. %	Выход гексафторсиликата магния (%) при температуре синтеза, $^\circ\text{C}$			
	20	40	60	70
0	92,1	93,8	88,7	87,0
2	92,9	95,5	89,5	87,2
5	92,8	97,2	90,0	87,3
7	93,2	97,9	90,0	87,5
10	93,1	98,1	90,4	87,0
14	93,7	98,0	90,4	88,1

Применение избытка гексафторкремниевой кислоты более 10 мас.% не оказывает существенного влияния на выход гексафторсиликата магния. На основании данных по изучению зависимости выхода продукта реакции от стехиометрии сделан вывод о необходимости применения избытка гексафторкремниевой кислоты при синтезе гексафторсиликата магния, так как в данном случае реакция при прочих равных условиях протекает более полно, в полученном кристаллическом продукте практически не содержится аморфный оксид кремния.

Рентгенографический анализ образца, полученного по оптимальному режиму, показал, что основной фазой является гексафторсиликат магния ($d = 6,40; 4,79; 4,22; 2,98; 2,64; 1,92; 1,67 \text{ \AA}$), а в качестве примесной фазы содержится гексафторсиликат кальция ($d = 5,30; 4,85; 4,25; 3,44; 3,31; 2,70; 1,99; 1,89 \text{ \AA}$). На ИК спектре наблюдаются полосы поглощения в интервалах $450\text{--}750 \text{ см}^{-1}$, $1600\text{--}1700 \text{ см}^{-1}$ и $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, которые характерны для $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными [15]. По данным химического анализа полученный продукт имеет следующий состав: $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 96–98%, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 2,0–2,5%, остальное – примеси аморфного кремнезема. Значение содержания основного вещества хорошо согласуется с расчетным.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на выход кристаллов гексафторсиликата магния варьировали температурой в диапазоне от 20 до 70 °С. При температуре выше 70 °С синтез не проводился, так как начинает протекать гидролиз гексафторсиликата магния с образованием фторида магния и кремневой кислоты [1, 3, 16–18]. Было установлено, что в ходе синтеза при различных температурах выход гексафторсиликата магния изменяется (табл. 2). Как видно из представленных данных, при повышении температуры реакционной смеси до 30–40 °С и сохранении неизменными всех остальных параметров синтеза выход гексафторсиликата магния увеличивается, при дальнейшем же росте температуры наблюдается его снижение. Это связано с тем, что повышение температуры от 20 до 40 °С приводит к увеличению выхода гексафторсиликата магния, поскольку температурный фактор при синтезе хорошо растворимых веществ играет весьма значительную роль [19], вследствие того что скорость образования малорастворимых веществ пропорциональна величине e^{-T} , в то время как для систем хорошо растворимых веществ эта величина пропорциональна $e^{-1/T}$ [20].

При дальнейшем повышении температуры до 50 °С и выше, несмотря на уменьшение вязкости и снижение диффузионных торможений на пути проникновения кислоты в глубь частичек магнезита, наблюдается снижение выхода гексафторсиликата магния. Объяснить это можно тем, что при температурах выше 50 °С гексафторсиликат магния подвергается гидролитическому разложению с образованием аморфного оксида кремния и фторида магния, наличие последнего регистрируется рентгенографически. Кроме того, содержащиеся в растворе ионы SiF_6^{2-} также неустойчивы и склонны к гидролизу по реакции:



В образце, полученном при температуре 50 °С, на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие гексафторсиликату магния ($d = 6,40; 4,79; 4,22; 2,98; 2,64; 1,92; 1,67$), фториду магния ($d = 3,27; 2,55; 2,07; 1,71; 1,64; 1,38 \text{ \AA}$) и фториду кальция ($d = 3,15; 1,93; 1,65; 1,37; 1,12 \text{ \AA}$), что свидетельствует о протекании процесса гидролиза. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами работы [15]. На рентгенограмме образца, полученного при температуре 30 °С, видно, что основной фазой является гексафторсиликат магния ($d = 6,40; 4,79; 4,22; 2,98; 2,64; 1,92; 1,67$) и в качестве примесной фазы содержится гексафторсиликат кальция ($d = 5,30; 4,85; 4,25; 3,44; 3,31; 2,70; 1,99; 1,89$). Таким образом, оптимальная температура синтеза гексафторсиликата магния – 30–40 °С, при которой при прочих равных условиях достигается максимальный выход (до 98 мас.%) гексафторсиликата магния.

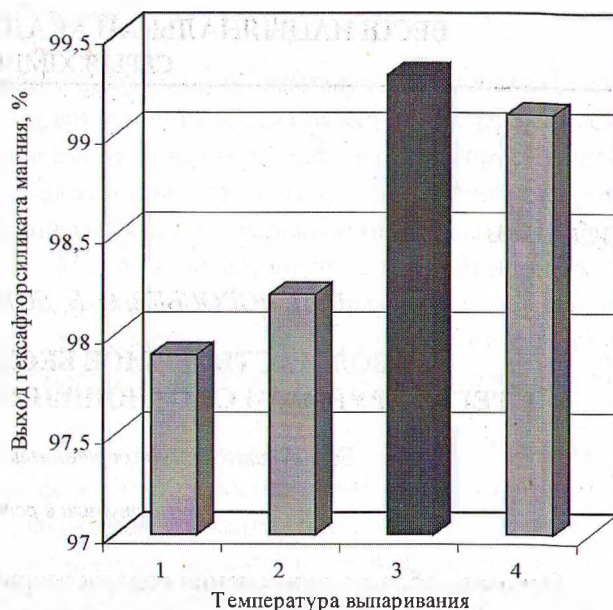
При выделении кристаллического гексафторсиликата магния из раствора исследовали влияние температуры выпаривания на его выход. Как было отмечено выше, при температуре более 50 °С гексафторсиликат магния подвергается гидролитическому разложению, поэтому для выделения продукта в кристаллическом виде процесс выпаривания осуществляется при температуре ниже указанной.

При изучении влияния температуры выпаривания раствора гексафторсиликата магния на выход кристаллов гексафторсиликата магния варьировали температурой выпаривания в диапазоне от 20 до 50 °С (рисунок).

Видно, что с повышением температуры выпаривания увеличивается выход кристаллического гексафторсиликата магния. Можно предположить, что рост температуры увеличивает скорость образования зародышей кристаллов не только вследствие уменьшения их критического размера, но и в результате уменьшения гидратации ионов, что облегчает их объединение в зародыш. Кроме того, с повышением температуры снижается поверхностное натяжение на границе между раствором и образующимися зародышами, а следовательно, уменьшается и работа, необходимая для их образования [19].

На основании проведенных исследований оптимизирован режим синтеза гексафторсиликата магния из каустического магнезита и гексафторкремниевой кислоты. Установлено, что оптимальными параметрами синтеза являются: концентрация гексафторкремниевой кислоты – 14 мас.%; избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества – 7–10 мас.%; температура синтеза – 35–45 °С; температура выпаривания – 40–50 °С [21].

Разработанный технологический режим получения гексафторсиликата магния позволил получить продукт по качеству не уступающий импортным аналогам («Burke-O-Lith», США). Выпуск опытных партий на ОАО «Гомельский химический завод» по ТУ ВУ 100354659.058–2005 дает возможность организовать промышленное производство гексафторсиликата магния.



Влияние температуры выпаривания раствора гексафторсиликата магния на выход кристаллического продукта. Температура выпаривания, °С: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50

Литература

1. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., 1956.
2. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М., 1964.
3. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., 1974. Ч. 2.
4. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., 1982.
5. Габриелова М. Г. // Исследования по прикладной химии. 1955. С. 244–248.
6. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н. // Журн. прикл. химии. 1969. № 3. С. 684–686.
7. Песина Э. Я. Обзор информ. Сер. Прикл. химия. Фторсоли. М., 1978.
8. Патент США № 3369863, МКИ С 01b 33/10. Process for preparing fluosilicates of magnesium and calcium.
9. Исикава Н., Кобаяси Ё. Фтор. Химия и применение. М., 1982.
10. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н., Грозных М. А. // Журн. прикл. химии. 1968. № 7. С. 1608–1611.
11. Колосова Т. Н., Лопаткина Г. А., Вайзбен и др. // Труды УНИХИМ. 1982. № 8. С. 52–56.
12. А. с. 224496 СССР, МКИ С 01b 33/10. Способ получения кремне-фторидов магния и цинка.
13. А. с. 538983 СССР МКИ С 01b 33/10. Способ получения фтористых и кремнефтористых солей.
14. Мурашкевич А. Н., Куницкая О. М., Жарский И. М. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2001. № 1. С. 5–11.
15. Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М., 1972.
16. Евстропьев К. С., Торопов Н. А. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1956.
17. Фреэманн Е. С., Ноген В. Д. // Analyt. Chem. 1964. № 36.
18. Островская Т. В., Амирова С. А. // Изв. ВУЗов СССР. Сер. Химия и хим. технология. 1967. № 4. С. 371–374.
19. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., 1968.
20. Буянов Р. А., Криворучко О. П. // Кинетика и катализ. 1976. № 3. С. 765–775.
21. Патент № 7658, МКИ С 01b 33/10. Способ получения гексафторсиликата магния.

TRAKHIMCHIK O. E., KUZ'MENKOV M. I.

HEXAFLUOROSILICATE MAGNUM SYNTHESIS FROM TECHNICAL MATERIALS

Summary

On the basis of a system research of parameters of the technological process of magnesium fluorosilicate preparation from fluorosilicic acids and magnesia usta, their optimum values providing maximal yield of the target product are revealed.