

УДК 661.488

Н. В. ОРОБЕЙ, А. Н. ТРЕТЬЯК, Г. И. НОВИКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНЕФТОРИДОВ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА

Кремнефтористые соли широко используются в различных отраслях народного хозяйства.

Расширение ассортимента используемых фтористых соединений и непрерывное увеличение объемов потребления уже ставших традиционными кремнефтористых продуктов требуют особого внимания к вопросам, касающимся технологии их производства и качества.

Цель настоящей работы — изучение возможности улучшения качества кремнефторидов (гексафторосиликатов) в промышленных условиях на основании имеющихся литературных и собственных экспериментальных данных. Объектами исследований служили производимые в промышленных масштабах кремнефториды щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония.

Номенклатура неорганических фторсоединений, выпускаемых за рубежом, включает в себя свыше 200 наименований. Их производством занимается более 200 фирм в 25 странах. Кремнефториды выпускают около 80 фирм, их ведущими производителями являются США и Япония [1].

В настоящее время наиболее распространены способы получения кремнефторидов в виде побочных продуктов при дефторировании фосфорной кислоты и из кремнефтористоводородной кислоты. Образование последней происходит при абсорбции фторсоединений из газов производства фосфатных удобрений.

Около 90% общего объема производства кремнефтористых солей приходится на кремнефториды натрия, калия, аммония, получаемые преимущественно из кремнефтористоводородной кислоты [1—3].

На суперфосфатных заводах образование Na_2SiF_6 происходит по реакции [4]:



Образующийся фильтрат из-за наличия в нем ионов хлора обладает высокой коррозионной активностью, поэтому перспективным направлением при получении Na_2SiF_6 следует считать замену хлорида натрия на сульфат или карбонат (гидроксид).

При осаждении Na_2SiF_6 сульфатом натрия реакция обменного разложения протекает по следующей схеме [5]:



Образующаяся серная кислота может быть возвращена в процесс и использована на стадиях получения H_2SiF_6 при кислотном разложении апатита.

Кремнефторид калия получают аналогичными способами [3, 6].

Промышленное получение кремнефторида аммония основано на непосредственной абсорбции фторсодержащих газов (SiF_4 и HF) — отходов производства фосфатных удобрений растворами солей аммония [5]:



и в взаимодействии кремнефтористоводородной кислоты с гидроксидом аммония [3—5, 7]:



Описанные способы обеспечивают получение технических продуктов, содержащих не более 90 мас.% основного вещества.

Анализ статистических данных о качестве полученных кремнефторидов показывает, что параметрами, не соответствующими требованиям потребителей и действующих стандартов, являются содержания основного вещества и нерастворимого остатка в продукте.

Незначительное улучшение качества кремнефторидов, полученных при дефторировании фосфорной кислоты, достигается при их мокрой классификации (для отделения кальция) [8], перекристаллизации или обработке раствором хлористого натрия или магния (при осаждении из неочищенной фосфорной кислоты); при использовании в качестве осадителей раствора гидроксида натрия, содержащего небольшое количество силиката натрия, раствора фосфата натрия, раствора хлорида натрия (при осаждении из очищенной фосфорной кислоты) [9].

Для получения кремнефторидов реактивной квалификации из кремнефтористоводородной кислоты необходима очистка последней от примесей фосфора и кремнегеля.

Нами изучена в лабораторных условиях и проверена на ползаводской установке технология процесса получения кремнефторидов лития, натрия, калия, аммония, магния, кальция, бария, имеющих реактивную квалификацию.

Для синтеза кремнефторидов использовали 10–16%-ную кремнефтористоводородную кислоту, полученную при абсорбции водой фторсодержащих газов (SiF_4 и HF)-отходов производства стеклоизделий [10]. Исследуемые нами кремнефториды получены из фторсодержащих абсорбционных растворов Борисовского хрустального завода путем добавления к ним хлоридов, карбонатов или гидроксидов соответствующих металлов. В случае применения карбонатов (гидроксидов) для осаждения труднорастворимых в воде гексафторосиликатов натрия, калия, бария устраняется необходимость тщательного промывания осадка от Cl , но требуется интенсивное перемешивание и очень осторожное прибавление осадителя особенно в конце процесса, так как при местном избытке щелочи SiF_6^{2-} разлагается с образованием кремнекислоты и фторида. Лучше использовать недостаток щелочи и после конца осаждения продолжать некоторое время перемешивать смесь с целью обратного перехода F^- в SiF_6^{2-} . Недостатки в применении гидроксидов состоят в том, что они обычно содержат большее количество примесей, чем хлориды, и что раствор при нейтрализации значительно разогревается. Для получения кремнефторида аммония в качестве осадителя использовали аммиачную воду. Образовавшиеся при этом осадки гексафторосиликатов отделяли из маточного раствора, затем сушили и измельчали.

Хорошо растворимые в воде кремнефториды лития, магния, кальция были получены растворением карбонатов соответствующих металлов в 10–30%-ном избытке H_2SiF_6 . Избыток кислоты был тем больше, чем менее устойчив гексафторосиликат в растворе. После отделения нерастворимого фторида гексафторосиликат был выделен из фильтрата медленным испарением раствора в эксикаторе над серной кислотой или выпариванием растворов при нагревании.

Полученные соединения идентифицированы методами ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа [11, 12].

Синтезированные нами кремнефториды содержат не менее 98 мас.% основного вещества, которые по качеству удовлетворяют требованиям действующих в Беларуси стандартов на кремнефтористые соединения. Результаты физико-химического анализа полученных кремнефторидов натрия, калия, аммония даны в таблице. Анализ проводился по методикам, приведенным в НТД на соответствующие соединения [13–15].

Показатели качества кремнефторидов

Показатель	Значение для соединения		
	Na_2SiF_6	K_2SiF_6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$
Массовая доля гексафторосиликата, %, в пределах	98–100	98,5–100	99–100
Массовая доля свободной кислотности (HF), %, не более	0,050	0,050	0,2000
Массовая доля потери при высушивании, %, не более	0,200	0,100	Нет данных
Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,050	0,050	0,0100
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,004	0,004	0,0050
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,020	0,020	0,0050
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	Нет данных	0,002	0,0005
(Pb+Cu+Mn), %, не более	0,002	Нет данных	Нет данных

Полученные соединения могут быть использованы как в лабораторной практике, так и для специальных целей (в сельском хозяйстве, в различных отраслях промышленности: химической, металлургической, металлообрабатывающей, стекольной, керамической, пищевой, стройматериалов и др.) [1].

Результаты исследований показывают возможность получения в промышленных условиях кремнефторидов щелочных, щелочно-земельных металлов и аммония реактивной квалификации из кремнефтористоводородной кислоты — отхода производства стеклоизделий.

Summary

A possibility has been shown to produce commercially pure hexafluorosilicates from fluorine-containing waste products of glassware manufacture.

Литература

1. Антошкина Н. Л., Меркулов В. А. // Тр. УНИХИМ. 1982. Вып. 53. С. 9—23.
2. Дворяжнина А. Н., Цыбина М. Н., Горюнов Н. А. // Тр. НИУИФ. 1988. Вып. 254. С. 24—30.
3. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., 1982.
4. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. М., 1964.
5. Песина Э. Я. Обзорная инф. Сер. Прикладная химия. Фторсоли. М., 1978.
6. Субботина О. П., Калинин В. А., Вилков С. Д. и др. // Тр. НИУИФ. 1988. Вып. 254. С. 74—83.
7. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 2. Л., 1974.
8. Пат. США № 3554694.
9. Антошина Н. Л., Шибнева Т. С. // Тр. УНИХИМ. 1975. Вып. 35/36. С. 9—23.
10. ТУ РБ 28960196.001—98.
11. Давидович Р. Л., Кайдалова Т. А., Левчишина Т. Ф., Сергиенко В. И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенографических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М., 1972.
12. Зинюк Р. Ю. и др. ИК-спектроскопия в неорганической технологии. Л., 1983.
13. ТУ РБ 28960196.002—98.
14. ТУ РБ 28960196.003—98.
15. ТУ РБ 28960196.004—98.

Белорусский государственный технологический университет

Поступила в редакцию
03.03.99