

УДК 546.16.32

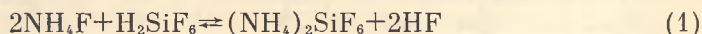
© 1990 г.

*МУРАШКЕВИЧ А. Н., ГРОМОВА И. Н., ПОЛОЙКО В. И., ПИНАЕВ Г. Ф., ПРОХОРЕНКО М. Д., КАЛИНИНА В. Н.***ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ФТОРИДОМ АММОНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Методом изотермической растворимости (остаточных концентраций) изучено взаимодействие в системе  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при суммарных содержаниях  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (масс. %) 17–22,5 и мольных отношениях  $[\text{NH}_4^+] : [\text{SiF}_6^{2-}] = 0,6 - 10,3$  в интервале температур 10–45° С. Установлено, что в указанных условиях образуется единственная твердая фаза  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . При повышении температуры растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в указанной системе возрастает незначительно, а избыток  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{HF}$  приводит к некоторому высаливанию  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , которое возрастает при увеличении мольного отношения  $\text{NH}_4\text{F} : \text{HF}$ . Отмечено увеличение растворимости  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в системе, состоящей из технических продуктов по сравнению с системой, состоящей из соединений «реактивной» чистоты вследствие более низкой остаточной кислотности данной системы.

При переработке гексафторкремниевой кислоты на фторид-бифторид аммония и высокодисперсный диоксид кремния, а также при абсорбции фторсодержащих газов растворами фторида аммония имеют место гетерогенные равновесия на основе химической системы  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ .

Взаимодействие водных растворов фторида аммония и гексафторкремниевой кислоты протекает по следующему суммарному уравнению:



Растворимость в системах  $\text{NH}_4\text{F} - (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{F} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  и диаграмма состояния системы  $\text{HF} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  изучены ранее [1, 2]. Известно также, что присутствие в растворе гексафторкремниевой кислоты существенно снижает растворимость гексафторсиликата аммония. Сведения о состоянии гетерогенных равновесий на основе системы  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  ограничены.

Цель настоящей работы — исследование взаимодействия водных растворов фторида аммония и гексафторкремниевой кислоты при различных соотношениях, изучение равновесного состава образующихся фторсодержащих систем в интервале 10–45° С.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходных веществ использовали гексафторкремниевую кислоту квалификации «ч. д. а.», фторид аммония «х. ч.», а также пробы производственных растворов фторида аммония с массовой долей  $\text{NH}_4\text{F}$  — 20,63 и 21,30%, гексафторкремниевую кислоту техническую по ТУ-113-08-555-84 состава (%):  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  — 21,23;  $\text{HF}$  — 0,14;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,12;  $\text{SO}_3$  — 0,02;  $\text{SiO}_2$  — 1,67. Взаимодействие фторида аммония с гексафторкремниевой кислотой изучали методом изотермической растворимости (остаточных концентраций) с использованием термостата ТПС по ТУ 64-1-13/7-80. Использовали полиэтиленовые фторпластовые посуду, мешалки, чехлы для термометров.

Для определения массовых долей компонентов систем применяли в основном титриметрические методы. Содержание в растворе  $\text{HF}$  определяли титрованием навески пробы на холоду (0° С) щелочью в присут-

ствии хлористого калия и смешанного индикатора бромкрезолового пурпурового и бромтимолового синего [3]. Титрованием навески пробы щелочью в присутствии хлористого кальция и смешанного индикатора бромкрезолового зеленого и метилового оранжевого определяли суммарное содержание гексафторсиликата аммония и фтористоводородной кислоты [3]. Вышеуказанные методики использовали в случае наличия в растворе избытка фторида аммония по сравнению со стехиометрией реакции (1). Суммарное содержание гексафторсиликата аммония и гексафторкремниевой кислоты в растворе контролировали фотоколориметрически [4]. При соотношении исходных компонентов, соответствующем недостатку фторида аммония и стехиометрии реакции (1), концентрацию гексафторсиликата аммония определяли по азоту аммония хлораминовым методом [4]. Идентификацию состава твердых фаз проводили химически, а также на приборе ДРОН-3 с использованием фильтрованного медного излучения.

Для оценки скорости взаимодействия в исследуемой системе и продолжительности установления гетерогенного равновесия проводили отбор проб жидкой фазы непосредственно после смешения компонентов, по истечении 5–60 мин, 1–10 сут, отдельные пробы выдерживали в течение 1–2 мес.

Как видно из табл. 1, взаимодействие растворов фторида аммония с гексафторкремниевой кислотой протекает достаточно быстро, и последующее длительное изотермическое выдерживание проб свидетельствует о сохранении установившегося гетерогенного равновесия. Однако это равновесие носит метастабильный характер, система первоначально перенасыщена, поскольку при разделении твердой и жидкой фаз и последующем повторном изотермическом выдерживании фильтрата наблюдается выпадение вторичных осадков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2–4 приведены экспериментальные исследования взаимодействия гексафторкремниевой кислоты «ч. д. а.» с фторидом аммония «х. ч.» в водных растворах при 10–29° С. По плану эксперимента исходные смеси готовили так, чтобы фигуративные точки лежали в двух плоскостях при широком варьировании соотношений между реагентами, что позволяет делать корректные заключения о влиянии температуры и сверхстехиометрического избытка реагентов на растворимость  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  в системе  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+/\text{F}^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  без знания полной поверхности насыщения  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Установлено, что единственной донной фазой в исследованных условиях является гексафторсиликат аммония. Для всех изученных изотерм характерна общая тенденция уменьшения растворимости гексафторсиликата аммония с возрастанием концентрации фторида аммония. Заметно более сильное высаливающее влияние фторида аммония по отношению к гексафторсиликату аммония в сравнении с гексафторкремниевой кислотой.

Изменение температуры раствора от 10 до 18° С практически не изменяет поле кристаллизации гексафторсиликата аммония. С возрастанием температуры до 29° С растворимость гексафторсиликата аммония несколько увеличивается. При использовании исходного раствора фторида аммония концентрацией 15 масс. % в исследованном интервале соотношений  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{F}$  образование донных фаз при 29° С не установлено.

В табл. 5, 6 представлены результаты изучения взаимодействия раствора фторида аммония (производственная проба) с гексафторкремниевой кислотой квалификации «ч. д. а.» и технической в интервале температур 15–45° С.

Как видно из табл. 5, 6, наблюдается существенное различие в растворимости гексафторсиликата аммония при изменении температуры от 15 до 25° С. При 35–45° С в исследованном интервале массовых соотношений  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6=0,67$ –2,5 состояние насыщения по какому-либо

## Изменение концентрации отдельных компонентов системы во времени

Время отбора проб, мин	Массовая доля HF, %	Время отбора проб, сут	Массовая доля $\text{SiF}_6^{-2}$ , %
5	3,60	3	4,98
10	3,56	4	6,48
15	3,60	5	6,41
20	3,57	7	6,67
30	3,59		
40	3,53		
60	3,51		

Таблица 2

Система  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при  $10^\circ\text{C}$ 

Состав исходного раствора, %			Состав равновесной жидкой фазы, %				
$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	HF	$\text{H}_2\text{O}$
2,97	18,76	78,27	—	12,98	7,13	1,60	78,29
4,16	18,75	77,09	—	10,69	10,00	2,24	77,07
5,00	15,59	79,41	—	5,86	11,12	2,70	80,32
6,97	15,54	77,49	—	1,98	13,75	3,92	80,35
6,38	13,41	80,21	—	1,00	12,89	3,45	82,66
7,49	11,67	80,84	1,49	—	12,76	3,24	82,51
8,99	13,25	77,76	2,18	—	12,00	3,68	81,52
9,04	9,20	81,76	4,32	—	10,21	2,56	82,91
10,40	11,64	77,96	4,42	—	9,66	3,23	82,69
9,88	7,90	82,22	5,82	—	8,45	2,20	83,53
12,47	9,29	78,24	7,69	—	8,13	2,58	81,60
11,21	5,82	82,97	8,22	—	7,19	1,60	82,99
13,76	7,83	78,41	9,73	—	7,58	2,18	80,51
15,45	5,93	78,62	12,38	—	7,33	1,65	78,64

Таблица 3

Система  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при  $18^\circ\text{C}$ 

Состав исходного раствора, %			Состав равновесной жидкой фазы, %				
$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	HF	$\text{H}_2\text{O}$
2,98	18,75	78,27	—	12,93	7,18	1,60	78,29
4,14	18,74	77,12	—	10,86	9,98	2,24	76,92
4,95	15,66	79,39	—	6,03	11,91	2,68	79,39
6,89	15,64	77,47	—	2,24	13,77	3,72	80,27
6,38	13,41	80,21	—	0,99	14,17	3,45	81,39
7,47	11,71	80,82	1,45	—	12,55	3,25	82,75
8,84	13,41	77,75	1,97	—	11,45	3,71	82,87
8,94	9,40	81,66	4,14	—	9,70	2,59	83,57
10,32	11,74	77,91	4,31	—	9,53	3,25	82,91
9,92	7,84	82,24	5,88	—	8,97	2,17	82,98
12,40	9,38	78,22	7,61	—	7,97	2,59	81,83
11,18	5,86	82,96	8,17	—	7,24	1,63	82,96
13,80	7,78	78,42	9,77	—	7,53	2,18	80,52
15,49	5,87	78,64	12,52	—	6,89	1,63	78,96

Система  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при  $29^\circ \text{C}$ 

Состав исходного раствора, %			Состав равновесной жидкой фазы, %				
$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{HF}$	$\text{H}_2\text{O}$
2,96	18,78	78,26	—	13,05	7,09	1,59	78,27
4,18	18,70	77,12	—	10,57	10,04	2,25	77,14
5,10	15,39	79,51	—	5,47	12,27	2,76	79,50
6,90	15,61	77,49	—	2,18	15,07	3,73	79,02
6,47	13,26	80,27	—	0,68	15,57	3,50	80,25
7,44	11,74	80,82	1,40	—	14,50	3,26	80,84
8,86	13,40	77,74	1,97	—	12,53	3,72	81,78
10,33	11,73	77,94	4,30	—	10,00	3,26	82,44
9,07	9,17	81,76	4,34	—	11,34	2,55	81,77
9,94	7,79	82,27	5,93	—	9,63	2,16	82,28
12,41	9,38	78,21	7,60	—	8,37	2,58	81,45
11,14	5,92	82,94	8,10	—	7,32	1,65	82,93
13,76	7,84	78,40	9,76	—	8,36	2,18	79,70
15,50	5,88	78,62	12,48	—	7,26	1,63	78,63

Таблица 5

Растворимость в системе  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при  $15-45^\circ \text{C}$ 

Состав исходного раствора, %			Состав равновесной жидкой фазы, %			
$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{HF}$	$\text{H}_2\text{O}$
Изотерма $15^\circ \text{C}$						
8,52	13,03	78,45	1,82	11,77	3,70	82,71
9,47	12,06	78,47	3,27	10,04	3,49	83,00
10,65	10,86	78,49	5,07	8,90	3,08	82,95
12,78	8,68	78,54	8,32	7,38	2,46	81,84
14,20	7,08	78,72	10,48	7,03	2,01	80,48
15,21	6,07	78,72	12,03	6,78	1,72	79,47
Изотерма $25^\circ \text{C}$						
8,52	13,03	78,45	1,82	15,21	3,58	79,39
9,47	12,06	78,47	3,27	13,23	3,26	80,24
10,65	10,86	78,49	5,07	10,93	3,05	80,95
12,78	8,68	78,54	8,32	9,66	2,31	79,71
14,20	7,08	78,72	10,48	8,91	1,98	78,63
15,21	6,07	78,72	12,03	8,08	1,69	78,20
Изотерма $35^\circ \text{C}$						
8,52	13,03	78,45	1,82	16,10	3,51	78,57
9,47	12,06	78,47	3,27	13,63	3,22	79,88
10,65	10,86	78,49	5,07	13,39	2,97	78,57
12,78	8,68	78,54	8,32	11,35	2,37	77,96
14,20	7,08	78,72	10,48	8,86	1,94	78,72
15,21	6,07	78,72	12,03	7,93	1,74	78,30
Изотерма $45^\circ \text{C}$						
8,52	13,03	78,45	1,82	16,01	3,48	78,69
9,47	12,06	78,47	3,27	14,48	3,58	78,67
10,65	10,86	78,49	5,07	13,61	3,01	78,31
12,78	8,68	78,54	8,32	10,55	2,46	78,67
14,20	7,08	78,72	10,48	8,85	1,99	78,68
15,21	6,07	78,72	12,03	7,99	1,73	21,75

Примечание.  $\text{NH}_4\text{F}$  — производственная проба.

компоненту не достигнуто, что свидетельствует о возрастании растворимости гексафторсиликата аммония при повышении температуры.

Анализ состава равновесной жидкой фазы, а также количество и состав осадка свидетельствуют о том, что при взаимодействии технической гексафторкремниевой кислоты с раствором фторида образуется и выде-

Растворимость в системе  $\text{NH}_4\text{F} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при 15–45° С

Состав исходного раствора, %				Состав равновесной жидкой фазы, %			
$\text{NH}_4\text{F}$	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{F}$	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{HF}$	$\text{H}_2\text{O}$
Изотерма 15° С							
8,52	12,73	1,00	77,75	0,74	13,33	2,49	83,44
9,47	11,79	0,93	77,81	2,27	11,34	2,34	84,05
10,65	10,62	0,84	77,89	4,17	9,55	2,08	84,20
12,78	8,49	0,67	78,06	7,60	7,87	1,64	82,89
14,20	7,08	0,56	78,16	9,88	7,54	1,25	81,33
15,21	6,07	0,47	78,25	11,51	7,15	1,16	80,18
Изотерма 25° С							
8,52	12,73	1,00	77,75	0,74	17,05	2,22	79,99
9,47	11,79	0,93	77,81	2,27	14,76	2,16	80,81
10,65	10,62	0,84	77,89	4,17	12,08	2,02	81,73
12,78	8,49	0,67	78,06	7,60	10,68	1,43	80,29
14,20	7,08	0,56	78,16	9,88	10,11	1,32	78,69
15,21	6,07	0,47	78,25	11,51	8,88	1,11	78,50
Изотерма 35° С							
8,52	12,73	1,00	77,75	0,74	18,05	2,35	78,88
9,47	11,79	0,93	77,81	2,27	17,32	2,16	78,25
10,65	10,62	0,84	77,89	4,17	15,20	1,97	78,66
12,78	8,49	0,67	78,06	7,60	11,77	1,58	79,05
14,20	7,08	0,56	78,16	9,88	9,92	1,39	78,81
15,21	6,07	0,47	78,25	11,51	8,82	1,15	78,52
Изотерма 45° С							
8,52	12,73	1,00	77,75	0,74	18,36	2,36	78,54
9,47	11,79	0,93	77,81	2,27	16,88	2,35	78,50
10,65	10,62	0,84	77,89	4,17	15,51	2,00	78,32
12,78	8,49	0,67	78,06	7,60	12,08	1,59	78,73
14,20	7,08	0,56	78,16	9,88	10,06	1,33	78,73
15,21	6,07	0,47	78,25	11,51	8,87	1,14	78,48

Примечание.  $\text{NH}_4\text{F}$  и  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  — технические продукты.

ляется в твердую фазу большее количество гексафторсиликата аммония по сравнению с кислотой «реактивной» квалификации. Перераспределенные состояния гетерогенного равновесия в данном случае обусловлено наличием в технической гексафторкремниевой кислоте кислородсодержащих соединений кремния и уменьшением в этой связи остаточной кислотности системы.

## Список литературы

1. Илларионов В. В., Смирнова З. Г., Князева К. П. // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36. № 2. С. 237.
2. Зайцев В. А., Новиков А. А., В. И. Родин. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. С. 79.
3. Плахотник В. Н., Тульчинский В. Б., Варех В. В. А. с. № 567667 СССР // Б. И. 1977. № 29. С. 65.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М.: Химия, 1975. С. 182.

Белорусский технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
30.03.89