

Процесс НФ ввиду происходящих физико-химических взаимодействий в системе «мембрана–раствор» достаточно сложен и его характеристики зависят от множества параметров как технологических, так и физико-химических.

По-нашему мнению, применение НФ оптимально в следующих областях: очистка сточных вод от солей тяжелых металлов; опреснение солоноватых вод; умягчение воды, как альтернатива процессам коагуляции–флокуляции и реагентно-усиленной ультрафильтрации в качестве подготовки воды перед стадией обратного осмоса; решение специфических задач фракционирования и разделения многокомпонентных растворов; подготовка воды питьевой из поверхностных или подземных источников, а также доочистка водопроводной; предварительное обессоливание соленых вод.

Литература

1. Qdais H. A., Moussa H. // Desalination. – 2004. N 164. – P. 105–110.
2. Hall M. S., Starov V. M., Loyd D. R. // J. of Membrane Science. – 1997. N 128. – P. 23–27.
3. Lauren F. Greenlee, Desmond F. Lawler, Benny D. Freeman, Benoit Marrot, Philippe Moulin // Water Research. – 2009. № 43. – P. 2317–2348.
4. Царьков С. Е. Наночистка разбавленных растворов красителей в спиртах через мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2012. – 26 с.
5. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛипринт, 2007. – 208 с.
6. Саббатовский К. Г. // Сер. Критические технологии. Мембраны. – 2001. № 11. – С. 38–44.
7. Фарносова Е. Н., Каграманов Г. Г., Канделаки Г. Г. // Перспективные материалы. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. Спец. вып. – 2010. № 9. – С. 272–276.
8. Волчек К. А., Каграманов Г. Г., Фарносова Е. Н. // Хим. пром-сть сегодня. – 2010. № 7. – С. 43–50.
9. Kagramanov G. G., Farnosova E. N., Kandelaki G. I. // Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants. Springer. – 2010. – P. 177–182.
10. Саббатовский К. Г., Соболев В. Д., Чураев Н. В. // Коллоид. журн. – 1991. – Т. 53, № 1. – С. 74.

E. N. FARNOSOVA, G. G. KAGRAMANOV, N. V. GOLOVANEVA

FEATURES OF THE MECHANISM OF NANOFILTRATION AT SEWAGE TREATMENT

Summary

The features of the mechanism of nanofiltration were explained. The influence of the sign and the charge quantity of the membrane surface on their selectivity was shown. The point of zero charge and isoelectric point of piperazine amide nanofiltration membrane were determined at sewage treatment with heavy metals.

УДК 661.488

О. Е. ХОТЯНОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА ЦИНКА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь возрос спрос на соли щелочноземельных металлов гексафторкремниевой кислоты, которые являются основными компонентами для производства пропиточных составов, предназначенных для улучшения эксплуатационных свойств бетонных и железобетонных изделий и конструкций. Однако указанные продукты в странах СНГ, в том числе и в нашей республике, в промышленном масштабе не производятся. Существующая потребность в них восполняется 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 малоизученных соединений. Имеющиеся публикации [1–13] носят не полный, а порой и противоречивый характер.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета ранее разработан способ получения гексафторсиликата магния [14, 15]. Следует отметить, что одним из сырьевых материалов для получения гексафторсиликата магния является каустический магнезит марки ПМК–75, полученный в результате улавливания пыли, образующейся при производстве спеченного периклазового порошка на ОАО «Комбинат Магнезит» (Россия), стоимость которого в настоящее время составляет ~ 330 у. е. за тонну без учета транспортных расходов.

Анализ литературных данных показал, что наряду с гексафторсиликатом магния для поверхностной обработки бетона успешно применяется гексафторсиликат цинка. Для получения указанного материала может быть использована пыль газоочистки ОАО «Белорусский металлургический завод» управляющая компания холдинга «Белорусская металлургическая компания», которая характеризуется постоянством химического состава и содержит около 40% оксида цинка, и гексафторкремниевая кислота с концентрацией 40–45 мас.%, образующаяся на ОАО «Стеклозавод «Неман». В настоящее время пыль газоочистки Белорусского металлургического завода применяется в производстве портландцементного клинкера в ОАО «Белорусский цементный завод» в качестве железосодержащей корректирующей добавки. Однако вследствие высокого содержания оксида цинка в пыли качество цемента является крайне нестабильным.

Таким образом, цель настоящего исследования – разработка технологического процесса получения гексафторсиликата цинка из техногенного сырья.

Результаты исследований и их обсуждение. Разработку режима синтеза гексафторсиликата цинка вели, варьируя следующими технологическими параметрами: концентрациями реагентов и их соотношением, температурой синтеза и выпаривания раствора, порядком сливания реагентов – водной суспензии пыли газоочистки и раствора гексафторкремниевой кислоты. Синтез гексафторсиликата цинка проводили в трехгорлой колбе, помещенной в термостат, что обеспечивало постоянство заданных температурных параметров. Последовательность операций синтеза следующая: в реакционный сосуд заливали расчетное количество гексафторкремниевой кислоты, взятой с избытком против стехиометрии. При постоянном перемешивании в кислоту в один прием вводили пыль газоочистки. Полученную суспензию разделяли фильтрованием, после чего фильтрат упаривали на водяной бане. Кристаллический продукт подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 90°C до постоянной массы.

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

На первом этапе ставили задачу выяснить роль концентрации гексафторкремниевой кислоты на выход гексафторсиликата цинка. Температура синтеза 25 °C и избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества 2 мас.% поддерживались постоянными. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Влияние концентрации гексафторкремниевой кислоты на выход гексафторсиликата цинка

Концентрация H_2SiF_6 , мас.%	Выход гексафторсиликата цинка, мас.%	Примечание
5	93,9	Выпадение кристаллов $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из его раствора не обнаружено
10	95,1	То же
15	96,7	–//–
20	97,2	–//–
25	–	Высокая вязкость суспензии. Перемешивание затруднительно. Наблюдается выпадение кристаллов $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
30	–	То же
35	–	–//–
40	–	–//–
45	–	–//–

Из представленных результатов видно, что наиболее предпочтительна концентрация гексафторкремниевой кислоты – 18–22 мас.%. При ее увеличении свыше 25 мас.% в процессе синтеза образуется суспензия кристаллов гексафторсиликата цинка в его насыщенном растворе, что затрудняет разделение целевого продукта от нерастворимого в кислоте остатка.

Следующий этап работы позволял выяснить влияние порядка сливания исходных реагентов на выход гексафторсиликата цинка. Температура синтеза 25 °С, концентрация гексафторкремниевой кислоты 20 мас.% и ее избыток против стехиометрического количества 2 мас.% поддерживались постоянными. Для получения гексафторсиликата цинка использовали суспензию пыли газоочистки различной концентрации. Реагент вводили в реактор в один прием. Результаты изучения порядка сливания исходных компонентов на выход гексафторсиликата цинка представлены в табл. 2. Откуда видно, что при одинаковых концентрационных параметрах синтеза применение порядка сливания компонентов, предусматривающего введение гексафторкремниевой кислоты в водную суспензию пыли газоочистки, в большинстве случаев приводит к снижению выхода $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Очевидно, это связано с протеканием процесса образования гексафторсиликата цинка в две стадии. В начальный момент времени раствор пересыщен ионами Zn^{2+} по отношению к ионам SiF_6^{2-} , в результате чего образуется фторид цинка. Впоследствии раствор пересыщается ионами SiF_6^{2-} , что приводит к образованию гексафторсиликата цинка. Однако до 3 % фторида цинка остается, что снижает выход кристаллического гексафторсиликата цинка и загрязняет его продуктами синтеза. При обратном порядке сливания реагентов образование гексафторсиликата цинка протекает в одну стадию.

Т а б л и ц а 2. Влияние порядка сливания реагентов на выход гексафторсиликата цинка

Концентрация суспензии пыли газоочистки, мас.%	Выход гексафторсиликата цинка при порядке сливания, мас.%	
	прямой (добавление гексафторкремниевой кислоты к суспензии пыли газоочистки)	обратный (добавление в гексафторкремниевую кислоту суспензию пыли газоочистки)
5	92,8	97,0
10	94,0	97,3
20	96,1	98,3

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

Из литературных и патентных источников известно, что на выход солей щелочноземельных металлов гексафторкремниевой кислоты оказывает влияние соотношение реагентов. Таким образом, следующим этапом работы явилось изучение влияния соотношения реагентов на выход целевого продукта. Для этого варьировали избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества от 0 до 8 мас.%. Зависимость выхода гексафторсиликата цинка от избытка против стехиометрически необходимого количества гексафторкремниевой кислоты приведена в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Влияние технологических параметров на выход гексафторсиликата цинка

Избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества, мас.%	Выход гексафторсиликата цинка (%) при температуре синтеза, °С				
	30	50	70	90	110
0	78,6	88,3	93,7	90,4	87,1
2	82,4	89,5	97,2	93,3	88,2
4	83,6	90,7	97,6	92,8	88,5
6	83,8	91,9	97,7	93,0	90,3
8	83,9	91,7	97,6	92,4	90,1

Видно, что с увеличением избытка кислоты до 4–6 мас.% выход гексафторсиликата цинка растет. Объяснить это можно тем, что в системе $ZnSiF_6-H_2SiF_6-H_2O$ при повышении содержания свободной гексафторкремниевой кислоты в маточном растворе снижается растворимость гексафторсиликата цинка [10, 11], а это в свою очередь положительно сказывается на выходе $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$.

Применение избытка гексафторкремниевой кислоты более 6 мас.% не оказывает существенного влияния на выход гексафторсиликата цинка. На основании данных по изучению зависимости выхода продукта реакции от стехиометрии сделан вывод о необходимости применения избытка гексафторкремниевой кислоты при синтезе гексафторсиликата цинка, так как в данном случае реакция при прочих равных условиях протекает более полно и согласуется с литературными данными [10, 11].

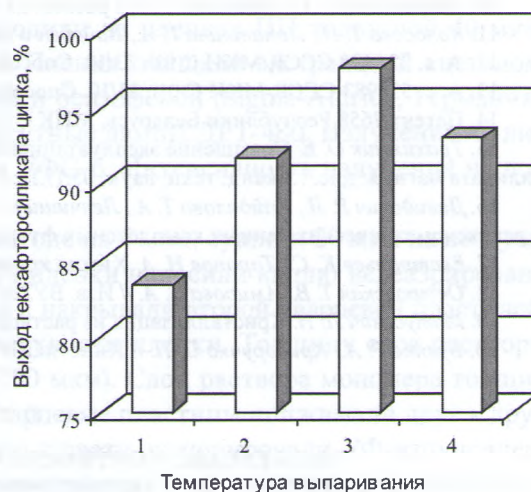
Рентгенографический анализ образца, полученного по оптимальному режиму, показал, что основной фазой является гексафторсиликат цинка ($d = 4,67; 4,13; 2,92; 2,60; 1,89; 1,73 \text{ \AA}$). На ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в интервалах 450–770, 1600–1700 и 3400–3600 cm^{-1} , которые характерны для $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [16]. По данным химического анализа полученный продукт содержит $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$ – 96–98%. Значение содержания основного вещества хорошо согласуется с расчетным.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на выход гексафторсиликата цинка варьировали температурой в диапазоне от 30 до 110 °С. При температуре выше 110 °С синтез не проводился, так как начинает протекать гидролиз гексафторсиликата цинка с образованием фторида цинка и кремниевой кислоты [1, 3, 17, 18]. Было установлено, что в ходе синтеза при различных температурах выход гексафторсиликата цинка изменяется (табл. 3). Как видно из представленных данных, при повышении температуры реакционной смеси до 70–80 °С и сохранении неизменными всех остальных параметров синтеза выход гексафторсиликата цинка увеличивается, при дальнейшем же росте температуры наблюдается его снижение. Это связано с тем, что повышение температуры от 30 до 70 °С приводит к увеличению выхода гексафторсиликата цинка, 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 90 °С и выше, несмотря на уменьшение вязкости и снижение диффузионных торможений на пути проникновения кислоты в глубь частичек цинк-содержащего компонента, наблюдается снижение выхода гексафторсиликата цинка. Объяснить это можно тем, что при температурах выше 90 °С гексафторсиликат цинка подвергается гидролитическому разложению с образованием аморфного оксида кремния и фторида цинка, наличие последнего регистрируется рентгенографически. Кроме того, содержащиеся в растворе ионы SiF_6^{2-} также неустойчивы и склонны к гидролизу по следующей реакции:



В образце, полученном при температуре 90 °С, на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие гексафторсиликату цинка и фториду цинка, что свидетельствует о протекании процесса гидролиза. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с результатами работы [16]. На рентгенограмме образца, полученного при температуре 70 °С, видно, что основной фазой является гексафторсиликат цинка ($d = 4,67; 4,13; 2,92; 2,60; 1,89; 1,73 \text{ \AA}$). Таким образом, оптимальная температура синтеза гексафторсиликата цинка – 70–80 °С, при которой



Влияние температуры выпаривания раствора гексафторсиликата цинка на выход кристаллического продукта. Температура выпаривания, °С: 1 – 30; 2 – 50; 3 – 70; 4 – 90

при прочих равных условиях достигается максимальный выход (до 98 мас.%) гексафторсиликата цинка.

При выделении кристаллического гексафторсиликата цинка из раствора исследовали влияние температуры выпаривания на его выход. Как было отмечено выше, при температуре более 90 °С гексафторсиликат цинка подвергается гидролитическому разложению, поэтому для выделения продукта в кристаллическом виде процесс выпаривания осуществляется при температуре ниже указанной.

При изучении влияния температуры выпаривания раствора гексафторсиликата цинка на выход кристаллов гексафторсиликата цинка варьировали температурой выпаривания в диапазоне от 30 до 90 °С (рисунок).

Видно, что с повышением температуры выпаривания увеличивается выход кристаллического гексафторсиликата цинка. 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].

Выводы. На основании проведенных исследований оптимизирован режим синтеза гексафторсиликата цинка из техногенного сырья. Установлено, что оптимальными параметрами синтеза являются концентрация гексафторкремниевой кислоты – 18–22 мас.%; избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества – 3,0–5,0 мас.%; температура синтеза – 70–80 °С; температура выпаривания – 60–80 °С.

Разработанный технологический режим получения гексафторсиликата цинка позволяет получить продукт по качеству не уступающий отечественным и импортным аналогам.

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 кремнефторидов магния и цинка.
13. А. с. 538983 СССР, МКИ С 01b 33/10. Способ получения фтористых и кремнефтористых солей.
14. Патент 7658 Республики Беларусь, МПК С 01В 33/10. Способ получения гексафторсиликата магния.
15. Трахимчик О. Е. Повышение эксплуатационных свойств бетона обработкой растворами на основе гексафторсиликата магния: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11; 05.17.01. – Минск, 2006. – 261 с.
16. 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.
17. Евстропьев К. С., Торопов Н. А. Химия кремния и физическая химия силикатов. – М., 1956.
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.

О. Е. HOTYANOVICH

THE RESEARCH OF PROCESS OF RECEPTION ZINC FLUOROSILICATE OF TECHNOGENIC RAW MATERIALS

Summary

On the basis of system research of parameters of technological process of reception zinc fluorosilicate from of technogenic raw material, are revealed their optimum values providing the maximal exit of a target product.