

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЕКСАФТОРСИЛИКАТА МАГНИЯ**

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

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 покрывалась 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 в литературе публикации [1–8] носят не полный и порой противоречивый характер, до сих пор нет единого мнения относительно оптимальных технологических параметров получения гексафторсиликагов двухвалентных металлов.

Поэтому целью настоящего исследования явилась 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 [1–5] 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 [6], 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;  $SiO_2$  – 2,0–2,5.

Разработка режима синтеза гексафторсиликата магния велась при варьировании следующих технологических параметров: концентрации реагентов и их соотношения, температуры синтеза и выпаривания раствора, порядка 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°C до постоянной массы.

Идентификация целевого продукта производилась химическим (комплексометрический метод) и рентгенофазовым анализами (дифрактометр ДРОН-3 с излучением  $Cu_{K\alpha}$ ) и ИК-спектроскопией (спектрограф SPEKORD-751R).

На первом этапе ставили задачу выяснить влияние 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 вводился в реактор в один прием. Результаты изучения влияния 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  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ .

Влияние порядка сливания реагентов на выход гексафторсиликата магния

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

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 [9]. 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 приводит к снижению выхода кристаллического гексафторсиликата магния и загрязнению его продуктами синтеза. При обратном порядке сливания реагентов образование гексафторсиликата магния протекает в одну стадию.

Осуществление обратного порядка сливания реагентов, а именно введение в раствор кислоты суспензии каустического магнезита, затрудняет равномерное дозирование последней. Исходя из вышеизложенного, 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 увеличивается. Объяснить это можно тем, что в системе  $MgSiF_6 - H_2SiF_6 - H_2O$  при повышении содержания свободной гексафторкремниевой кислоты в маточном растворе снижается растворимость гексафторсиликата магния [6], а это, в свою очередь, положительно сказывается на выходе  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ .

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 450–750, 1600–1700 и 3200–3600  $cm^{-1}$ , которые характерны для  $MgSiF_6 \times 6H_2O$  и  $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$ .

Таблица 2

Влияние технологических параметров на выход гексафторсиликата магния

Избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества, мас.%	Выход гексафторсиликата магния (%) при температуре синтеза, °С			
	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



Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с [10]. 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, полученное экспериментально, хорошо согласуется с расчетным.

При изучении влияния температуры реакционной смеси на выход кристаллов гексафторсиликата магния варьировали температуру в диапазоне от 20 до 70°C. При температуре выше 70°C синтез не проводился, так как начинается протекать гидролиз гексафторсиликата магния с образованием фторида магния и кремневой кислоты [1, 2].

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°C и сохранении неизменными всех остальных параметров синтеза выход гексафторсиликата магния увеличивается, при дальнейшем же повышении температуры наблюдается его снижение. Это связано с тем, что повышение температуры от 20 до 40°C приводит к увеличению выхода гексафторсиликата магния, поскольку температурный фактор при синтезе хорошо растворимых веществ играет значительную роль [11], вследствие того, что скорость образования малорастворимых веществ пропорциональна величине  $e^{-1/T}$ , в то время как для систем хорошо растворимых веществ эта величина пропорциональна  $e^{-1/T}$ .

При дальнейшем повышении температуры до 50°C и выше, несмотря на уменьшение вязкости и снижение диффузионных торможений на пути проникновения кислоты вглубь частичек магнезита, наблюдается снижение выхода гексафторсиликата магния. Объяснить это можно тем, что при температурах выше 50°C гексафторсиликат магния подвергается гидролитическому разложению с образованием аморфного оксида кремния и фторида магния, наличие последнего регистрируется рентгенографически. Кроме того, содержащиеся в растворе ионы  $\text{SiF}_6^{2-}$  также неустойчивы и склонны к гидролизу по реакции:  $\text{SiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{F}^-$ .

В образце, полученном при температуре 50°C, на рентгенограмме присутствуют пики, соответствующие гексафторсиликату магния ( $d = 6,40; 4,79; 4,22; 2,98; 2,64; 1,92; 1,67$ ), фториду магния ( $d = 3,27; 2,55; 2,07; 1,71; 1,64; 1,38$  Å) и фториду кальция ( $d = 3,15; 1,93; 1,65; 1,37; 1,12$  Å), что свидетельствует о протекании процесса гидролиза. Полученные экспериментальные данные коррелируют с [10]. На рентге-

нограмме образца, полученного при температуре 30°C, видно, что основной фазой является гексафторсиликат магния ( $d = 6,40; 4,79; 4,22; 2,98; 2,64; 1,92; 1,67$  Å) и в качестве примесной фазы содержится гексафторсиликат кальция ( $d = 5,30; 4,85; 4,25; 3,44; 3,31; 2,70; 1,99; 1,89$  Å).

Таким образом, оптимальной температурой синтеза гексафторсиликата магния является 30–40°C, при которой при прочих равных условиях достигается максимальный выход (до 98 мас.%) гексафторсиликата магния.

При выделении кристаллического гексафторсиликата магния из раствора исследовали влияние температуры кристаллизации на его выход.

Известны два способа кристаллизации, применяемых в случае хорошо растворимых веществ, – изогидрический и изотермический. Выбор того или иного метода создания пересыщения зависит в первую очередь от характера изменения растворимости вещества при различной температуре. Для солей, растворимость которых резко уменьшается с понижением температуры, целесообразной является изогидрическая кристаллизация. Растворимость гексафторсиликата магния в интервале температур от 0 до 60°C изменяется всего лишь на ~10%, по этой причине кристаллизация охлаждением для данного случая является неэффективной. С учетом вышесказанного пересыщение в системе создавалось за счет частичного удаления растворителя при выпаривании раствора.

Как было отмечено выше, при температуре более 50°C гексафторсиликат магния подвергается гидролитическому разложению, поэтому для выделения продукта в кристаллическом виде процесс выпаривания осуществлялся при температуре ниже указанной.

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

Видно, что с повышением температуры выпаривания увеличивается выход кристаллического гексафторсиликата магния. Можно предположить, что повышение температуры увеличивает скорость образования зародышей кристаллов не только вследствие уменьшения их критического размера, но также 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 [11].

На основании проведенных исследований оптимизирован режим синтеза гексафторсиликата магния из каустического магнезита и гексафторкремниевой кислоты.

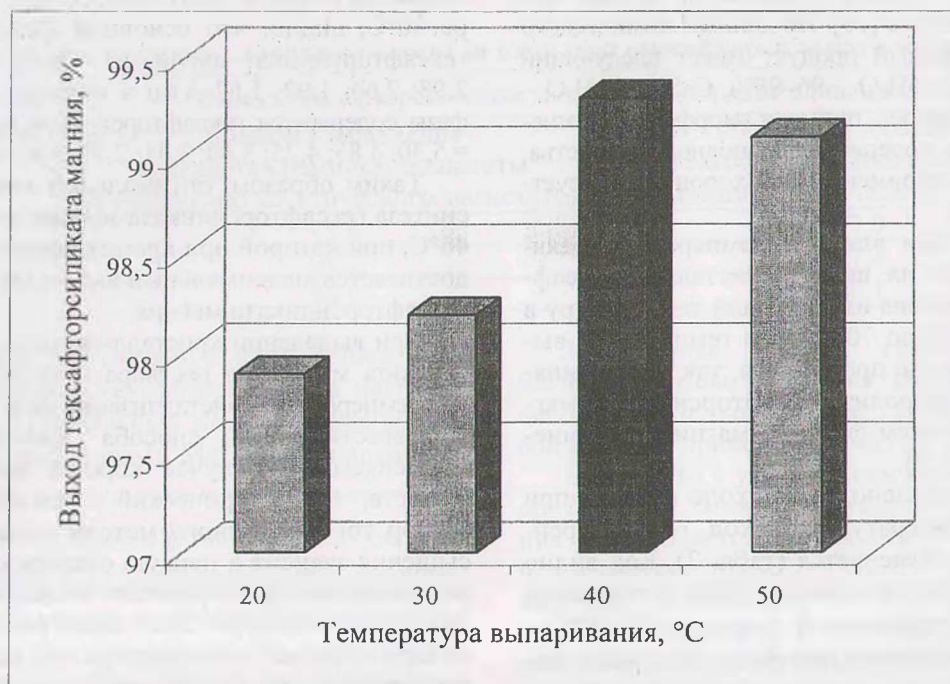


Рисунок. Влияние температуры выпаривания раствора гексафторсиликата магния на выход кристаллического продукта

Установлено, что оптимальными параметрами синтеза являются: концентрация гексафторкремниевой кислоты – 14 мас.%; избыток гексафторкремниевой кислоты против стехиометрического количества – 7–10 мас.%; температура синтеза – 35–45°C; температура выпаривания – 40–50°C [12].

Разработанный технологический режим синтеза 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 100354659.058–2006 показал возможность организации промышленного производства гексафторсиликата магния.

#### Литература

1. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит., 1956. – 719 с.
2. Позин М. Е. Технология минеральных солей. – Л.: Химия, 1961. – 407 с.
3. Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
4. Габриелова М. Г. Кремнефториды магния, кальция и цинка // Исследования по прикладной химии: Сб. ст. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 244–248.
5. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н. Получение чистых кремнефторидов магния и цинка // Журн. прикладной химии. – 1969. – № 3. – С. 684–686.
6. Лопаткина Г. А., Колосова Т. Н., Грозных М. А. Получение технического кремнефторида магния из концентрированной кремнефтористоводородной кислоты // Журн. прикладной химии. – 1968. – № 7. – С. 1608–1611.
7. А. с. 224496 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 01b 33/10. Способ получения кремнефторидов магния и цинка / Г. А. Лопаткина, Т. Н. Колосова, Т. А. Грозных, П. В. Вандышева. – № 1096893/23-26; Заявл. 11.08.66; Оpubл. 12.08.68, Бюл. № 26. – 2 с.
8. А. с. 538983 СССР, МКИ<sup>5</sup> С 01b 9/08, 33/10. Способ получения фтористых и кремнефтористых солей / В. С. Калач, Н. С. Богданова, Т. К. Михалева и др. – № 2029805/26; Заявл. 03.06.74; Оpubл. 15.12.76, Бюл. № 46. – 2 с.
9. Мурашкевич А. Н., Куницкая О. М., Жарский И. М. Взаимодействие карбоната кальция с фторкремниевой кислотой // Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 5–11.
10. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп / Р. Л. Давидович, Т. А. Кайдалова, Т. Ф. Левчишина, В. И. Сергиенко. – М.: Наука, 1972. – 252 с.
11. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
12. Пат. 7658 С1 ВУ, МПК<sup>7</sup> С 01b 33/10. Способ получения гексафторсиликата магния / М. И. Кузьменков, О. Е. Трахимчик, А. А. Лютков и др. – № а 20030011; Заявл. 08.01.2003; Оpubл. 13.09.2005, Бюл. № 2. – 2005.