

546
3-96

Учреждение образования
"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ"

УДК 546.311'284'161:546.40'284'161

Зык Наталья Владимировна

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 2004

Работа выполнена в учреждении образования "Белорусский государственный технологический университет"

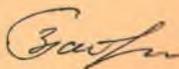
Научный руководитель	заслуженный деятель науки Республики Беларусь, доктор химических наук, профессор Новиков Г.И.
Официальные оппоненты:	зав. кафедрой химии БНТУ доктор химических наук, профессор Яглов В.Н.;
	зав. кафедрой химии МГУП доктор химических наук, профессор Поляченко О.Г.
Оппонирующая организация	Объединенный институт энергетических и ядерных исследований ИАНБ (лаборатория физико-химических методов исследования)

Защита состоится 14 мая 2004 г. в 14.00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при учреждении образования "Белорусский государственный технологический университет" (220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.: 227-43-08).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования "Белорусский государственный технологический университет".

Автореферат разослан "12" апреля 2004 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



С.А. Гайлсвич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Постоянный интерес к изучению гексакоординационных фторокомплексов кремния, являющихся основными составляющими кремнефтористоводородной кислоты и ее солей - гексафторосиликатов, характерен для современного этапа развития химии, что связано с широким практическим применением гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов в различных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве.

В первую очередь дальнейшее развитие исследований в этой области и практические приложения результатов определяются разработкой высокоэффективных методов получения гексафторосиликатов и освоением новых технологических схем их синтеза. Успешное решение отмеченных задач возможно только при наличии достаточно полных сведений о физико-химических свойствах этих соединений и условиях их синтеза.

До последнего времени основное внимание исследователей было сосредоточено преимущественно на изучении процессов термического разложения и гидролиза гексафторосиликатов, а также на получении этих соединений в виде побочных продуктов при производстве фосфорной кислоты и фосфатных удобрений. Между тем, для получения наиболее важных фундаментальных характеристик, прежде всего термодинамических, определяющих процессы синтеза, растворимости, гидролитической устойчивости и др. (особенно для гексафторосиликатов лития, рубидия, цезия, стронция) необходимы дополнительные исследования.

В настоящей работе исследованы равновесия и энергетика растворимости гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов в воде (при трех температурах), а также предложены и обоснованы методы целенаправленного синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом (содержанием основного вещества).

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научными темами республиканского значения БС 97-010 "Разработать и внедрить технологию регенерации растворов для химической полировки изделий из стекла" (№ госрегистрации 19971623, 1997-1998 г.) и ГБ 24-124 "Получение гексафторосиликатов реактивной квалификации из отходов производства стекла" (2004-2005 г.) по заданию Министерства образования Республики Беларусь.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы была разработка методов целенаправленного синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом на основе полученных данных по растворимости и энергетике гексафторосиликатов.



Из поставленной цели вытекает необходимость решения следующих задач:

1. Отработать методику синтеза и синтезировать гексафторосиликаты щелочных, щелочноземельных элементов и аммония реактивной квалификации не ниже марки "ЧДА".

2. Разработать на базе имеющихся литературных данных методические подходы к изучению растворимости гексафторосиликатов в воде.

3. Определить химический состав растворов и твердых фаз равновесных систем $\text{Э}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba}$ и $(\text{NH}_4)^+$).

4. Изучить растворимость исследуемых гексафторосиликатов при температурах 25, 38 и 50 °С. Определить константы равновесия с учетом коэффициентов активности ионов процессов растворения и гидролиза в насыщенных растворах гексафторосиликатов.

5. Калориметрическим методом получить значения ΔH^*_T растворения и на их основе рассчитать численные значения $\Delta H^*_f, 298$ исследуемых соединений.

6. Оценить значения теплот дегидратации кристаллогидратов $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_5\text{SiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, стандартных теплоемкостей $C_p, 298$, значения $\Delta G^*_f, 298$ и энтропии гексафторосиликатов.

7. Провести термодинамический анализ процессов синтеза гексафторосиликатов из оксидов, гидроксидов, карбонатов, хлоридов и сульфатов щелочных, щелочноземельных элементов и аммония.

8. На основе полученных термодинамических характеристик разработать методы синтеза и экспериментально провести синтез гексафторосиликатов с заданным составом из жидкофазных отходов процесса химического полирования стеклоизделий, а также определить математическую полиномиальную модель указанных процессов.

Объект и предмет исследования. Основными объектами исследования были гексафторосиликаты щелочных и щелочноземельных элементов. Предметом исследования являлась взаимосвязь условий синтеза гексафторосиликатов при заданном химическом составе с их растворимостью и термодинамическими характеристиками.

Методология и методы поведенного исследования. При выполнении работы использовали стандартные методы исследования равновесий растворимости и калориметрии, а также стандартные и усовершенствованные методы химического, потенциометрического, микроскопического, ИК - спектроскопического, рентгенофазового и термogrавиметрического анализов.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Определена растворимость гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов в воде при температурах 25, 38 и 50 °С,

впервые – для гексафторосиликатов лития, рубидия, цезия и стронция во всем диапазоне исследуемых температур, в случае гексафторосиликата кальция – при 38 и 50 °С.

Усовершенствована методика определения растворимости гексафторосиликатов в воде, а также определения содержания гексафторосиликатов и фторидов в растворах при их совместном присутствии.

Используя коэффициенты активности ионов впервые определены константы равновесия и степени гидролиза в насыщенных растворах исследуемых соединений при указанных выше температурах; впервые получены значения констант равновесия процесса растворения для гексафторосиликатов лития, натрия, калия, магния и бария – при 25 °С и для всех исследуемых соединений – при 38 и 50 °С.

Методом калориметрии определены значения теплот растворения в воде исследуемых гексафторосиликатов при температурах 25, 38, 50 °С, впервые – для гексафторосиликатов рубидия, цезия, магния, кальция и стронция, а также для всех исследуемых солей при 38 и 50 °С. Впервые двумя независимыми методами оценены величины $\Delta G^{\circ}_{f, 298}$ и абсолютная энтропия гексафторосиликатов лития, рубидия, цезия, магния, стронция и бария; оценены термодинамические характеристики гипотетических в кристаллическом состоянии гексафторосиликатов бериллия и магния (безводного). Проведен термодинамический анализ процессов синтеза гексафторосиликатов из оксидов, гидроксидов, карбонатов, хлоридов и сульфатов щелочных, щелочноземельных элементов и аммония.

Впервые предложены способы получения гексафторосиликатов с заданным химическим составом из SiF_6^{2-} -содержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий и определена математическая полиномиальная модель указанных процессов.

Полученные экспериментальным путем характеристики могут быть использованы при составлении справочников термодинамических констант, таблиц растворимости, а также для уточнения химических процессов, связанных с получением и использованием исследуемых соединений.

Практическая значимость полученных результатов.

Проведенные укрупненные лабораторные испытания и производственная проверка предложенных методов синтеза гексафторосиликатов щелочных, щелочноземельных элементов и аммония с заданным химическим составом из SiF_6^{2-} -содержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий (сточных вод из абсорберов цеха химического полирования стеклоизделий Борисовского хрустального завода) подтвердили возможность выпуска в Республике Беларусь широкого ассортимента гексафторосиликатов реактивной квалификации, которые могут быть использованы и в лабораторной практике, и для производственных целей.

Разработаны и утверждены технические условия на получение кремнефтористоводородной кислоты и гексафторосиликатов натрия, аммония, калия из отходов производства стеклоизделий.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- 1 Разработка условий синтеза гексафторосиликатов состава $\text{Э}_x\text{SiF}_6$ ($\text{Э}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba}$ и $(\text{NH}_4)^+$) реактивной квалификации обменным разложением гидроксидов, хлоридов, карбонатов соответствующих элементов и кремнефтористоводородной кислоты с использованием водно-солевых методов.
- 2 Экспериментально полученные результаты исследования равновесия растворимости гексафторосиликатов в воде при трех температурах (25, 38 и 50 °С), которые использованы для расчета констант равновесия с учетом коэффициентов активности, а также тепловых эффектов, полученных калориметрическим методом, процессов растворения, необходимых для разработки методов синтеза гексафторосиликатов с заданным содержанием основного вещества.
- 3 Комплекс термодинамических характеристик процессов растворения и синтеза гексафторосиликатов, а также характеристик индивидуальных соединений (стандартные значения энтальпии образования, энергии Гиббса и абсолютной энтропии), рассчитанных с использованием экспериментальных данных по изучению термохимии и растворимости гексафторосиликатов в воде.
- 4 Математическая полиномиальная модель процессов синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом из жидкофазных отходов производства стеклоизделий Борисовского хрустального завода, позволяющая вести целенаправленный синтез гексафторосиликатов реактивной квалификации.
- 5 Производственная апробация предложенных методов синтеза гексафторосиликатов из промышленных отходов, в результате которой разработана научно-техническая документация (технические условия) на гексафторосиликаты натрия, аммония и калия реактивной квалификации.

Личный вклад соискателя заключается в получении основных экспериментальных данных, их интерпретация и обсуждении.

Апробация результатов диссертации. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной научно-практической конференции "Экология и молодежь" (г.Гомель, 1998); III научно-технической конференции "Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии" (г.Гродно, 1998); Республиканской научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов "НИРС-98" (г.Гродно); Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и

производстве строительных материалов" (г. Минск, 2000); на ежегодных научно-технических конференциях БГТУ (г. Минск, 1997, 1999, 2004).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемом научном журнале; 4 тезисов докладов и материалов конференций (3 из них - международные); 4 технических условий на кремнефтористоводородную кислоту (1) и гексафторосиликаты (3) реактивной квалификации, полученные из отходов производства стеклоизделий. Общее количество страниц опубликованных материалов – 77 с.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Общий объем диссертации составляет 164 страницы, в том числе 17 рисунков (12 страниц), 27 таблиц (28), 3 приложения (20). Список использованных источников включает 144 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена обзору литературных данных по изучению взаимосвязи физико-химических свойств гексафторосиликатов с условиями их синтеза. Приведены данные о кристаллической структуре, плотности, термической устойчивости и оптических свойствах гексафторосиликатов. Рассмотрены равновесные процессы в растворах кремнефтористоводородной кислоты и гексафторосиликатов. Приведены данные о растворимости гексафторосиликатов, преимущественно гексафторосиликатов натрия, калия, аммония, магния и бария, в различных средах, в частности в воде и в водно-спиртовых смесях. Показана необходимость проведения дополнительных исследований как по изучению растворимости гексафторосиликатов в воде, так и по определению их термодинамических характеристик. Проанализированы основные способы получения реактивных и технических гексафторосиликатов, показаны их области применения. Исходя из вышеизложенного, сформулирована цель и определены задачи исследования.

Во второй главе диссертационной работы приведена методическая часть, описаны объекты и методы их исследования. В качестве объектов исследования использовали синтезированные нами гексафторосиликаты Li_2SiF_6 , $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, CaSiF_6 , $\text{CaSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, SrSiF_6 , $\text{SrSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, BaSiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ и покупной Na_2SiF_6 марки " ЧДА ". Исследуемые соли были получены растворением хлоридов, карбонатов или гидроксидов соответствующих элементов в 10-30 %-ном избытке H_2SiF_6 (при использовании карбонатов или гидроксидов); безводные Li_2SiF_6 , CaSiF_6 и SrSiF_6 - путем термической

дегидратации кристаллогидратов соответствующих солей при 100°C. Все исходные реактивы имели квалификацию не ниже марки "ЧДА". При проведении эксперимента использовали полиэтиленовую посуду и мешалки.

Полученные соединения идентифицировали методами ИК-спектроскопии (однолучевой ИК-Фурье спектрофотометр "FTIR-8601 PC" фирмы "SHIMADZU" с алмазной кюветой, анализ индивидуальных веществ без предварительного смешения с KBr) и рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3 с медным K_{α} -излучением), а также для кристаллогидратов $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соответствующих безводных солей - методом комплексного термогравиметрического анализа (дериватограф типа ОД-103 системы "Паулик, Паулик, Эрдей" фирмы "МОМ", стационарная воздушная атмосфера, скорость подъема температуры 5°C/мин). Кроме того, идентификацию выделенных твердых фаз в системах $\text{Э}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ проводили оптическим микроскопическим методом (микроскоп типа Полам Л-213, проходящий поляризованный свет), в основу которого было положено сопоставление показателей преломления и дисперсии у исследуемых образцов в соответствующих иммерсионных жидкостях.

Определение химического состава синтезированных соединений, растворов и твердых фаз равновесных (по содержанию SiF_6^{2-}) систем $\text{Э}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ проводили комплексно по известным и усовершенствованным методикам с использованием химического (алкалометрического) метода анализа (определение содержания гексафторосиликатов, фторидов, кремнекислоты); потенциометрического метода (определение содержания гексафторосиликатов и фторидов, pH и содержания общего фтора ионоселективным электродом типа ЭФ-VI с мембраной из монокристалла фторида лантана), микроскопического метода (определение общего кремния растворяемым электронным микроскопом с микрозондом LEO 1420 и кристаллографические определения).

Состав твердых и жидких фаз систем $\text{Э}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ был определен в растворах исследуемых гексафторосиликатов, которые находились в соприкосновении с твердыми солями в течение 4,5-6 часов при непрерывном перемешивании в термостате (ТЛ-150), после чего в течение получаса (при 50° - в течение часа) давали выпасть твердой фазе. Постановка эксперимента таким образом обеспечивала достижение равновесия по содержанию SiF_6^{2-} в анализируемых системах.

Теплоты (энтальпии) растворения гексафторосиликатов в воде определяли методом калориметрии растворения в калориметре с изотермической оболочкой (ОХ-12 К) по стандартной методике. Навеску кристаллического гексафторосиликата вводили в калориметрический полиэтиленовый стакан с помощью медицинского одноразового шприца с

отрезанным носиком так, чтобы содержимое шприца и поршень были ниже уровня воды в стакане. Температуру в калориметрическом стакане измеряли метастатическим термометром Бекмана в ходе предварительного и заключительного периодов – через каждые 60 с, а в главном периоде – через каждые 20 с. Калибровку калориметра проводили по эталонной теплоте растворения KCl в воде.

В качестве результирующего значения определяемых экспериментально величин принимали среднее арифметическое трех-шести параллельных определений, абсолютное значение расхождения между которыми не превышало суммарной погрешности данного определения, которую принимали за допускаемую при доверительной вероятности 0,95.

Исследование процессов синтеза указанных соединений из отходов производства стеклоизделий проводили с применением известного метода планирования факторного эксперимента.

Все приведенные в работе численные значения анализируемых величин получены в результате их статистической обработки (при параллельных экспериментальных определениях) и вычислений с использованием стандартных программных пакетов в ОС "Windows'2000" и программного пакета Statistica.

Третья глава диссертационной работы содержит результаты исследования растворимости в системах $\text{ЭхSiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$ при трех температурах (25, 38 и 50 °С). С использованием указанных выше методов анализа был определен состав жидких и твердых фаз исследуемых равновесных (по содержанию SiF_6^{2-}) систем, который характеризовался содержанием отдельных компонентов (SiF_6^{2-} , F^- , SiO_2), общего фтора и общего кремния. На основании полученных данных рассчитывали константы равновесия процессов растворения (с учетом коэффициентов активности ионов) и гидролиза в насыщенных растворах ЭхSiF_6 . Известно, что гидролиз SiF_6^{2-} придает заметную кислотность растворам гексафторосиликатов: $\text{SiF}_6^{2-} + (2+n) \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + 6\text{F}^-$, поэтому попутно с анализом состава жидких фаз в исследуемых системах определялись pH и плотность насыщенных растворов гексафторосиликатов. Результаты наших определений растворимости гексафторосиликатов в воде (по суммарному содержанию ионов SiF_6^{2-} и F^- в соответствующих равновесных растворах) приведены в табл.1 (растворимость выражена в граммах безводного вещества, приходящихся на 100 г насыщенного раствора). Полученные значения частично не согласуются с имеющимися соответствующими отрывочными литературными данными, приведенными для технических образцов, что можно объяснить содержанием в них примесей соответствующих фторидов.

Четвертая глава посвящена изучению термодинамики

Растворимость гексафторосиликатов в воде при различных температурах

Соединение	Растворимость, мас. %					
	25 °С		38 °С		50 °С	
	Наши данные	Литература	Наши данные	Литература	Наши данные	Литература
$\text{Li}_2\text{SiF}_6^*$ *2 H_2O	28,88± ±0,03	(33,53, 17°C)	30,91± ±0,03	-	32,92± ±0,03	-
Na_2SiF_6	0,79± ±0,02	0,72 ; 0,78	1,06± ±0,02	0,95*; 1,02*	1,33± ±0,02	1,20; 1,33*
K_2SiF_6	0,18± ±0,01	0,14*; 0,18	0,23± ±0,01	0,21*; 0,25*	0,33± ±0,01	0,28; 0,30*
Rb_2SiF_6	0,23± ±0,02	(0,16, 20°C)	0,46± ±0,02	-	0,66± ±0,02	(1,34, 100°C)
Cs_2SiF_6	0,70± ±0,04	(0,60, 17°C)	0,94± ±0,04	-	1,18± ±0,04	-
MgSiF_6^* *6 H_2O	20,28± ±0,03	24,11*; 25,07*	22,39± ±0,03	25,63*; 26,81*	24,58± ±0,03	28,26*; 28,54
CaSiF_6^* *2 H_2O	12,78± ±0,04	15,20*	13,78± ±0,04	15,58*	14,29± ±0,04	15,94*
SrSiF_6^* *2 H_2O	4,01± ±0,02	14,9, (3,12, 15°C)	4,40± ±0,02	-	4,59± ±0,02	-
BaSiF_6	0,026± ±0,003	0,025; 0,033*	0,031± ±0,003	0,029*; 0,042*	0,037± ±0,003	0,033*; 0,050*

гексафторосиликатов. Теплоты растворения указанных гексафторосиликатов определяли с использованием жидкостного калориметра с изотермической оболочкой при атмосферном давлении и температурах 298,0, 311,0 и 323,0 К. Полученные результаты с учетом суммарной ошибки определения (не более 6 % из шести параллельных опытов) представлены в табл. 2. Все полученные экспериментально кривые калориметрических опытов для процессов растворения исследуемых солей в воде имеют четко регистрируемый скачок температуры, определяемой по термометру Бекмана, ($\Delta t_{\text{соли}}$) в узком диапазоне времени, что позволило определить значения ΔH_T^* (раств.) и использовать их для дальнейших термодинамических расчетов.

*Вычислено интерполяцией

Теплоты растворения гексафторосиликатов в воде
 ΔH_T° (раств.), кДж/моль

Соединение	С, моль H ₂ O/моль вещества	Калориметрическое определение			Граф. по $\ln K_a = f\left(\frac{1}{T}\right)$
		298,0 К	311,0 К	323,0 К	
Li ₂ SiF ₆	4300	4,7±0,2	4,8±0,3	5,5±0,3	5,5
Na ₂ SiF ₆	5200	39,6±1,4	40,2±1,4	40,6±1,4	41,1
K ₂ SiF ₆	12200	42,8±1,5	43,3±1,5	43,8±1,6	47,3
Rb ₂ SiF ₆	17300	77,6±2,7	78,3±2,8	79,0±2,8	85,6
Cs ₂ SiF ₆	5700	91,3±2,8	91,6±2,7	92,0±2,7	100
Li ₂ SiF ₆ *2H ₂ O	10900	21,4±0,9	20,4±0,9	19,5±0,9	22,3
CaSiF ₆	5100	-35,1±0,5	-34,3±0,5	-33,9±0,4	-34,0
SrSiF ₆	6400	-12,0±0,2	-11,2±0,2	-10,2±0,3	-12,2
BaSiF ₆	7800	15,5±1,0	16,1±1,02	16,9±1,0	17,7
MgSiF ₆ *6H ₂ O	32000	1738±48	1736±47	1732±48	1762
CaSiF ₆ *2H ₂ O	12300	543±14	542±15	542±16	593
SrSiF ₆ *2H ₂ O	15000	591±15	589±16	589±16	645

Приведенные в табл. 2 экспериментальные значения ΔH_T° (раств.) согласуются с известным положением о том, что растворимость солей с одинаковым анионом в водном растворе тем больше, чем сильнее поляризующее действие катиона или чем меньше его радиус при одинаковой структуре внешней электронной оболочки и равном заряде иона. Таким образом в нашем случае наблюдаются закономерное уменьшение растворимости (моль/л) и, следовательно, увеличение значения величины ΔH_T° (раств.) у исследуемых гексафторосиликатов щелочных элементов в ряду от лития к цезию, в ряду безводных солей щелочноземельных элементов – от кальция к барию, а также большие значения теплот растворения у кристаллогидратов исследуемых гексафторосиликатов по сравнению с соответствующими безводными солями.

Незначительное увеличение значений ΔH_T° (раств.) по мере повышения температуры у безводных гексафторосиликатов связано с аналогичным изменением соответствующих значений ΔH_T° для процессов, протекающих при растворении исследуемых солей (например, гидролиз SiF₆²⁻).

Как видно из табл. 2, для исследуемых гексафторосиликатов теплота растворения в воде слабо зависит от температуры (Т), что позволило графически по зависимости $\ln K_a = f(1/T)$ (где K_a – истинная или активная

термодинамическая константа равновесия растворения гексафторосиликатов в воде) рассчитать средние для указанного диапазона температур значения изменения энтальпии ΔH_T (раств.) и энтропии ΔS_T (раств.) растворения исследуемых солей (см. табл. 2, 3).

Таблица 3

Термодинамические характеристики процессов растворения и образования индивидуальных гексафторосиликатов из простых веществ

Соединение	ΔG_{298} (раств.), кДж/моль	$-\Delta H f,_{298} [\text{ЭхSiF}_6],$ кДж/моль		$-\Delta G f,_{298}$ $[\text{ЭхSiF}_6],$ кДж/моль	
		Наши данные	Литература	Наши данные	Литература (для $\{\text{ЭхSiF}_6\}$)
Li_2SiF_6	29,0	2948	2948,05	2823	-
$\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35,8	2969	-	3304	(2793,96)
Na_2SiF_6	30,3	2913	2912,90	2764	2757,12
K_2SiF_6	36,6	2945	-	2811	2811,23
Rb_2SiF_6	39,3	2975	-	2816	(2776,47)
Cs_2SiF_6	30,9	3002	-	2823	(2792,51)
$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	31,5	4579	4579,39	4122	-
CaSiF_6	22,4	2899	2898,68	2785	(2762,14)
$\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,8	3468	3468,12	3263	-
SrSiF_6	23,5	2928	2927,96	2797	(2773,33)
$\text{SrSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	27,7	3519	3518,74	3276	-
BaSiF_6	24,5	2937	2937,17	2781	(2756,21)
Соединение	ΔS_T (раств.), Дж/(моль*К)	Абсолютная $S'_{298} [\text{ЭхSiF}_6],$ Дж/(моль*К)			
		по уравнению (4)	граф. по $\ln K_a = f\left(\frac{1}{T}\right)$	по методу Киреева	
Li_2SiF_6	- 96	176	187	192	
$\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 64	264	280	288	
Na_2SiF_6	14	207	218	(207,066)	
K_2SiF_6	20	238	239	259	
Rb_2SiF_6	116	260	273	283	
Cs_2SiF_6	187	310	326	338	
$\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5721	324	330	353	
CaSiF_6	- 195	70	72	(70,29)	
$\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1724	161	169	175	
SrSiF_6	37	84	86	92	
$\text{SrSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1880	172	182	186	
BaSiF_6	-36	98	104	107	

Значения K_a с учетом коэффициентов активности ионов Э^{n+} и SiF_6^{2-} в растворах исследуемых солей (γ) определяли по уравнению $K_a \text{Э}_x \text{SiF}_6(\kappa) = [\gamma(\text{Э}^{n+}) * C(\text{Э}^{n+})]^2 * [\gamma(\text{SiF}_6^{2-}) * C(\text{SiF}_6^{2-})]$, где $C(\text{Э}^{n+})$ и $C(\text{SiF}_6^{2-})$ - суммарные равновесные концентрации всех форм ионов Э^{n+} и SiF_6^{2-} , находящихся в исследуемых растворах, моль/л. Значения $\gamma(\text{Э}^{n+})$ и $\gamma(\text{SiF}_6^{2-})$ были вычислены по формуле Киланда, которая справедлива для исследуемых растворов, имеющих значения величины ионной силы (I) не превышающие 0,1: $\lg \gamma_i = -0,509 * z_i^2 * I^{1/2} / (1 + z_i * I^{1/2})$.

Результаты графического расчета средних значений ΔH_T (раств.) сходны с результатами расчета этих же величин по данным калориметрического исследования (см. табл. 2) в пределах погрешности используемых методов расчета (не более 10 отн. %).

Необходимость прямого термодимического определения теплот растворения исследуемых солей в воде связана с тем, что определение растворимости гексафторосиликатов (глава 3) проводили в узком температурном интервале (25-50 °C) и средние значения ΔH_T (раств.) и ΔS_T (раств.), определенные графическим методом по наклону и положению прямой $\ln K_a = f(1/T)$, из-за этого недостаточно надежны.

Обработкой первичных данных (константы равновесия растворения, тепловые эффекты растворимости) по изучению растворимости $\text{Э}_x \text{SiF}_6(n\text{H}_2\text{O})$ в воде был рассчитан комплекс термодинамических характеристик процессов растворения и синтеза гексафторосиликатов, а также термодинамических характеристик индивидуальных соединений (стандартные значения ΔH_f° , ΔG_f° , а также значения абсолютной энтропии соединений).

На основании полученных экспериментальных значений ΔH_{298}° (раств.), а также литературных данных по величинам стандартных энтальпий образования ΔH_f° , ΔH_{298}° соответствующих катионов Э^{n+} , аниона SiF_6^{2-} и ΔH_{298}° реакции гидролиза исследуемых гексафторосиликатов по закону Гесса были определены стандартные энтальпии образования ΔH_f° , ΔH_{298}° $\text{Э}_x \text{SiF}_6(n\text{H}_2\text{O})$ соответствующих солей (1). Полученные характеристики сравнимы с соответствующим литературными значениям (см. табл. 3).

Базовой реакцией для определения величины ΔH_f° , ΔH_{298}° $\text{Э}_x \text{SiF}_6(n\text{H}_2\text{O})$ была реакция растворения (с учетом гидролиза) исследуемых соединений в воде.

$$\Delta H_f^\circ, \Delta H_{298}^\circ [\text{Э}_x \text{SiF}_6] = x * \Delta H_f^\circ, \Delta H_{298}^\circ \{\text{Э}^{n+}\} + \Delta H_f^\circ, \Delta H_{298}^\circ \{\text{SiF}_6^{2-}\} - \Delta H_{298}^\circ (\text{раств.}) [\text{Э}_x \text{SiF}_6] \quad (1)$$

Для исследуемых безводных гексафторосиликатов установлено незначительное уменьшение растворимости и значения ΔH_f° , ΔH_{298}° $[\text{Э}_x \text{SiF}_6]$ по мере возрастания заряда ядра элемента катиона (Zэ). Похожий вид

взаимосвязи $\Delta H^{\circ} f_{,298}$ и $Z\epsilon$ наблюдается у сульфатов, обратный - у фторидов того же ряда элементов, что связано с электронным строением соответствующих ионов в рассматриваемых соединениях.

Основной термохимической реакцией для определения изменения энергии Гиббса при образовании исследуемых солей в стандартных условиях $\Delta G^{\circ} f_{,298}$, как и при расчете значения $\Delta H^{\circ} f_{,298}$, была реакция растворения $[\text{Э}_x\text{SiF}_6]$ в воде; значение ΔG°_{298} (раств.) было вычислено по уравнению изотермы соответствующей химической реакции:

$$\Delta G^{\circ}_{298} (\text{раств.}) = -R^*T^* \ln K_a. \quad (2)$$

Таким образом, при сопоставлении выражений (1) и (2) было получено суммарное уравнение (3), позволяющее оценить величину $\Delta G^{\circ} f_{,298}$ (см. табл. 3):

$$\Delta G^{\circ} f_{,298} [\text{Э}_x\text{SiF}_6] = x^* \Delta G^{\circ} f_{,298} \{\text{Э}^{n+}\} + \Delta G^{\circ} f_{,298} \{\text{SiF}_6^{2-}\} + R^*T^* \ln K_a [\text{Э}_x\text{SiF}_6] \quad (3)$$

Используя правило термохимической корреляции величин - $\Delta H^{\circ} f_{,298} [\text{Э}^{n+}_x\text{SiF}_6]/n^+$ и $\lg Z\epsilon$ (правило А.Ф.Капустинского), - $\Delta H^{\circ} f_{,298}$ и ΔH°_{298} (раств.), - $\Delta G^{\circ} f_{,298}$ и - $\Delta H^{\circ} f_{,298} [\text{Э}_x\text{SiF}_6]$, а также метод сравнительного расчета физико-химических свойств в рядах сходных веществ, были оценены значения $\Delta H^{\circ} f_{,298}$, ΔH°_{298} (раств.), $\Delta G^{\circ} f_{,298}$ для гипотетических $[\text{BeSiF}_6]$, $[\text{MgSiF}_6]$ и теплоты дегидратации кристаллогидратов исследуемых солей. Изменение энтропии при образовании исследуемых $\text{Э}_x\text{SiF}_6 \Delta S^{\circ}_{298}$, Дж/(моль*К), определяли по уравнению:

$$\Delta S^{\circ}_{298} = (\Delta H^{\circ} f_{,298} - \Delta G^{\circ} f_{,298}) / 298. \quad (4)$$

По величинам ΔS°_{298} были рассчитаны значения стандартных абсолютных энтропий указанных соединений S°_{298} , Дж/(моль*К).

Кроме того, стандартные энтропии исследуемых солей были оценены по методу Киреева (за основу взята реакция (SiF_4) и соответствующего фторида $[\text{ЭF}_x]$), согласно которому в однотипных реакциях для однотипных соединений изменение энтропии варьируется в узких пределах. Тот же метод расчета энтропии был применен и в отношении кристаллогидратов солей ($\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SrSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), энтропии которых, согласно исследованиям Киреева, мало отличаются от суммы энтропий соответствующей безводной соли и льда.

Значения $S^{\circ}_{298} [\text{Э}_x\text{SiF}_6]$, оцененные нами тремя различными методами, совпадают в пределах погрешности вычислений между собой (см. табл. 3).

Полученные значения S_{298}° находятся в линейной корреляционной взаимосвязи с величинами $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ [$\text{Э}_x\text{SiF}_6$], что позволило оценить стандартную энтропию [BeSiF_6] и [MgSiF_6].

На основании экспериментально определенных и оцененных термодинамических характеристик исследуемых гексафторосиликатов рассчитаны значения ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° процессов синтеза исследуемых гексафторосиликатов из H_2SiF_6 и оксидов, гидроксидов, карбонатов, хлоридов и сульфатов.

Установлено, что все рассматриваемые процессы синтеза заметно экзотергичны, следовательно их осуществимость термодинамически вероятна уже при стандартных условиях. Таким образом, исследуемые гексафторосиликаты могут быть синтезированы всеми рассмотренными способами.

В пятой главе определена математическая полиномиальная модель процесса синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом (содержанием основного вещества) из SiF_6^{2-} -содержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий, позволяющая вести целенаправленный синтез гексафторосиликатов реактивной квалификации.

Полученные нами результаты изучения растворимости и термодинамических свойств исследуемых гексафторосиликатов (главы 3, 4) были подтверждены экспериментально при синтезе указанных соединений в лабораторных условиях.

Для синтеза исследуемых солей в качестве исходных реагентов применяли кремнефтористоводородную кислоту, полученную в процессе абсорбции фторсодержащих газов (SiF_4 и HF) при химическом полировании стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе, и гидроксиды (карбонаты) соответствующих элементов, а при синтезе малорастворимых в воде Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , BaSiF_6 – также соответствующие хлориды.

Опыты проводили с применением метода планирования факторного эксперимента. В качестве плана эксперимента была использована полная респика 2^3 .

В процессе изучения условий синтеза исследуемых гексафторосиликатов определено влияние ряда факторов на контролируемые при синтезе исследуемых гексафторосиликатов массовую долю основного вещества в синтезированном продукте y_1 , мас.% и практический выход гексафторосиликата в мас.% от стехиометрически возможного (y_2).

Исследуемыми факторами были:

1 серия опытов – для Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, BaSiF_6 , исходный реагент $\text{Э}(\text{OH})_x$ – 1. pH реакционной смеси, x_1 (2 (уровень –1), 3 (уровень 0), 4 (уровень +1)). 2. Температура процесса x_2 , °C

(25, 60, 95). 3. Продолжительность взаимодействия реагентов x_3 , мин (60, 120, 180);

II серия опытов – для Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 , BaSiF_6 , исходный реагент ЭCl_x -1. Соотношение реагентов (избыток ЭCl_x) x_1 , мас. % (-10, 0, +10), 2,3 факторы как в I серии опытов;

III серия опытов – для $\text{Li}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrSiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSiF}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, исходный реагент $\text{Э}_x\text{CO}_3$ – 1. pH реакционной смеси, x_1 (1, 2, 3). 2. Температура процесса x_2 , °C (55, 75, 95). 3. Продолжительность взаимодействия реагентов x_3 , мин (60, 120, 180).

За ошибку воспроизводимости приняты взаимодействия выше первого порядка. По результатам экспериментов была определена адекватная математическая полиномиальная модель исследуемых процессов.

Установлено, что основное влияние на степень чистоты и выход исследуемых гексафторосиликатов оказывают pH реакционной смеси и температура процесса; существенное влияние на выход гексафторосиликатов (функция y_2) оказывает наличие в схеме синтеза стадии промывки полученного осадка, что в случае исходного реагента ЭCl_x (II серия опытов) приводит к потере продукта и, как следствие, к уменьшению его выхода.

Аналогичные результаты получены во время проведения крупненных лабораторных испытаний и производственной проверки предложенных методов синтеза гексафторосиликатов из указанных отходов непосредственно в производственных условиях (в цехе химического полирования стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе). В ходе крупненных лабораторных испытаний было получено 300-500 г каждого из исследуемых гексафторосиликатов, в ходе производственной проверки - 409,9 кг Na_2SiF_6 реактивной квалификации "Ч" (в том числе из Na_2CO_3 – 230,3 кг, из NaCl – 179,6 кг).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Используются методы химического (алкалиметрического), потенциометрического, микроскопического анализов, ИК-спектроскопии, рентгенофазового и термогравиметрического анализов для определения химического состава растворов и твердых фаз равновесных (по гексафторосиликату) систем гексафторосиликат-вода. Сочетание этих методов обеспечило возможность установления широкого спектра достаточного точных и взаимосогласованных экспериментальных данных при анализе растворимости указанных гексафторосиликатов в воде, на основе которых была достигнута цель исследования [1, 4, 5].

2. Получены экспериментальные данные по растворимости гексафторосиликатов в воде при температурах 25, 38 и 50 °C (впервые -

для гексафторосиликатов лития, рубидия, цезия и стронция во всем диапазоне исследуемых температур, для гексафторосиликата кальция – при 38 и 50 °С). На их основе определены закономерности растворимости гексафторосиликатов в воде, установлена корреляционная взаимосвязь растворимости и электронного строения катионов исследуемых соединений. Определены константы равновесия процессов растворения и гидролиза в насыщенных растворах гексафторосиликатов [5].

3. Методом калориметрии растворения для всех исследуемых гексафторосиликатов определены значения энтальпии растворения в воде при температурах 25, 38 и 50 °С, причем впервые – для гексафторосиликатов рубидия, цезия, магния, кальция, стронция при 25 °С, а для всех исследуемых соединений при 38 и 50 °С. На основании полученных экспериментальных и имеющихся литературных данных определены теплоты гидратации, значения энергии Гиббса и энтропии исследуемых солей. Используя правило термодинамической корреляции величин - $\Delta H_f^{\circ},_{298}$ [$\sum^n \chi \text{SiF}_6/n^+$ и $\lg Z\epsilon$ (правило А.Ф.Капустинского) и метод сравнительного расчета физико-химических свойств в рядах сходных веществ, были оценены значения термодинамических параметров для гипотетических в кристаллическом состоянии гексафторосиликатов бериллия и магния (безводного). На основе результатов экспериментальных исследований и оценочных термодинамических расчетов проведен термодинамический анализ возможности получения всех исследуемых солей из гидроксидов и карбонатов соответствующих элементов, а также для малорастворимых Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , Rb_2SiF_6 , Cs_2SiF_6 и BaSiF_6 – из хлоридов и сульфатов соответствующих, для хорошо растворимых MgSiF_6 , CaSiF_6 и SrSiF_6 – из их оксидов [3, 4].

4. Показана возможность использования фторсодержащих отходов производства стеклоизделий (сточных вод из абсорберов цеха химического полирования стеклоизделий Борисовского хрустального завода) в качестве исходного сырья для получения исследуемых гексафторосиликатов из гидроксидов, оксидов, хлоридов, карбонатов.* При исследовании условий синтеза гексафторосиликатов с применением метода планирования факторного эксперимента изучено влияние ряда факторов (рН реакционной смеси или соотношения реагентов, температуры процесса, продолжительности взаимодействия реагентов) на контролируемые при синтезе исследуемых солей показатели (функции отклика) – массовую

* Предварительные исследования по определению принципиальной возможности синтеза Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 , MgSiF_6 , CaSiF_6 , SrSiF_6 , BaSiF_6 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ реактивной квалификации из указанных промышленных отходов проводились совместно со старшим научным сотрудником БГТУ (до 1999 г.), к.х.н. Третьяком А.Н.

долю основного вещества в синтезированном продукте и практический выход гексафторосиликата от стехиометрически возможного. Определена математическая модель исследуемых процессов, которая выражена в виде полиномиальной взаимосвязи факторов и контролируемых характеристик [2, 6, 7].

5. Проведена производственная проверка предложенных методов синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом из отходов процесса химического полирования стеклоизделий на Борисовском хрустальном заводе. Определены условия (значения факторов), при которых содержание основного вещества в синтезированных гексафторосиликатах составляет не менее 98,5 мас.%, что соответствует требованиям действующих в Республике Беларусь стандартов на гексафторосиликаты реактивной квалификации не ниже марки "Ч" по составу. Кроме того, достигнут выход исследуемых соединений, соответствующий практическому промышленному (не менее 52 мас.%). На техническом совете Борисовского хрустального завода от 12 мая 2003 года было принято решение о принятии предложенной схемы в качестве промышленного метода. Разработана и утверждена нормативно-техническая документация (технические условия), регламентирующая методы получения (из указанных промышленных отходов) и химический состав гексафторосиликатов натрия, аммония и калия [8, 9-13].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ЗЫК (ОРОБЕЙ) Н.В. ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. ИК спектроскопический и рентгенофазовый анализ гексафторосиликатов / Н.В.Оробей, А.Н.Третьяк, Г.И.Новиков // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.-1999.-№ 4.-С. 5-8.
2. Получение кремнефторидов из отходов производства стекла / Н.В.Оробей, А.Н.Третьяк, Г.И.Новиков // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.-2000.-№ 1.-С. 113-115.
3. Определение теплот растворения гексафторосиликатов в воде / Н.В.Оробей, Б.А.Бутылин, Г.И.Новиков // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.-2000.-№ 4.-С. 41-43.
4. Особенности процесса растворения гексафторосиликатов в воде / Оробей Н.В., Новиков Г.И. // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.-2003.-№ 4.-С. 77-79.
5. Растворимость гексафторосиликатов в воде / Оробей Н.В., Новиков Г.И. // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук.-2004.-№ 1.-С. 5-7.
6. Оробей Н.В., Третьяк А.Н. Получение кремнефторида натрия при производстве стеклоизделий // Техника и технология экологически чистых

производств: Тез. докл. II междуна. симп. мол. уч., асп. и студ. / МГУИЭ.- М., 1998.-С. 75.

7. Оробей Н.В., Третьяк А.Н. Получение кремнефторида калия из абсорбционных растворов при производстве стеклоизделий // Экология и молодежь: Материалы МНПК / Мин. обр. РБ. ГГУ.-Гомель, 1998.-С. 172.

8. Оробей Н.В., Новиков Г.И. Исследования в области промышленного получения кремнефторидов высокого качества // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: Материалы МНПК / Мин. обр. РБ. Концерн "Белнефтехим". БГТУ.-Минск, 2000.-С. 51-53.

9. Оробей Н.В., Третьяк А.Н. Получение кремнефторидов калия и натрия при химическом полировании стеклоизделий // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: Тез. докл. III науч.-техн. конф., Гродно, 25-26 июня 1998 г. / Нац. Акад. наук РБ. Мин. прир. рес. и охр. окр. среды. -Гродно, 1998.-С. 96.

10. Оробей Н.В., Новиков Г.И. ТУ РБ 28960196.001-98. Кислота кремнефтористоводородная 10 %-ная.-Вводятся впервые; Введ. 10.12.1998.-Минск: Белстандарт, 1998.-11 с.

11. Оробей Н.В., Новиков Г.И. ТУ РБ 28960196.002-98. Натрий гексафторосиликат.-Вводятся впервые; Введ. 10.12.1998.-Минск: Белстандарт, 1998.-18 с.

12. Оробей Н.В., Новиков Г.И. ТУ РБ 28960196.003-98. Аммоний гексафторосиликат.-Вводятся впервые; Введ. 10.12.1998.-Минск: Белстандарт, 1998.-17 с.

13. Оробей Н.В., Новиков Г.И. ТУ РБ 28960196.004-98. Калий гексафторосиликат.-Вводятся впервые; Введ. 10.12.1998.-Минск: Белстандарт, 1998.-15 с.



РЭЗІЮМЭ

Зык Наталля Уладзіміраўна

**СІНТЭЗ І ТЭРМАДЫНАМІЧНАЕ ДАСЛЕДАВАННЕ
ГЕКСАФТОРАСІЛКАТАЎ ШЧОЛАЧНЫХ
І ШЧОЛАЧНАЗЯМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАЎ**

ГЕКСАФТОРАСІЛКАТЫ, МЕТАДЫЧНЫЯ ПАДХОДЫ, ХІМІЧНЫ
САСТАЎ, РАЎНАВАГА, РАСТВОРАЛЬНАСЦЬ, ЭНТАЛЬПІ
РАСТВОРАЭННЯ, ТЭРМАДЫНАМІЧНЫЯ ХАРАКТАРЫСТЫКІ, УМОВЫ
СІНТЭЗУ, МАТЭМАТЫЧНАЯ МАДЭЛЬ.

Асноўнымі аб'ектамі даследавання былі гексафторасілікаты шчолачных, шчолачназямельных элементаў, прадметам даследавання – узасмасувязь умоў сінтэзу гексафторасілікатаў пры дадзеным хімічным саставе з іх растваральнасцю і тэрмадынамічнымі характарыстыкамі.

Мэтай сапраўднай працы была распрацоўка метадаў сінтэзу гексафторасілікатаў з дадзеным хімічным саставам на аснове атрыманых даных па растваральнасці і энергетыцы гексафторасілікатаў.

Даследаваны працэсы сінтэзу гексафторасілікатаў рэактыўнай кваліфікацыі па рэакцыі абменнага раскладання гідраксидаў, хларыдаў, карбанатаў адпаведных элементаў і крэменефторыставадароднай кіслаты з выкарыстаннем водна-саявых метадаў.

Праведзена даследаванне працэсаў растваральнасці гексафторасілікатаў у вадзе пры трох тэмпературах (25, 38 і 50°C), у выніку якога вызначаны канстанты раўнавагі з улікам каэфіцыентаў актыўнасці і цеплавых эфекты (каларыметрычным метадам) растваральнасці, неабходныя для распрацоўкі метадаў сінтэзу гексафторасілікатаў з дадзеным змесцівам асноўнага рэчыва.

Разлічаны комплекс тэрмадынамічных характарыстык працэсаў растваральнасці і сінтэзу гексафторасілікатаў, а таксама індывідуальных злучэнняў (стандартныя значэнні энталпіі ўтварэння, энергіі Гібса і абсалютнай энтрапіі). Распрацавана матэматычная полінаміяльная мадэль працэсаў сінтэзу гексафторасілікатаў з дадзеным хімічным саставам з SiF_6^{2-} -складаючых вадкафазных адходаў вытворчасці шклавырабаў Барысаўскага крыштальнага завода, якая дазваляе праводзіць мэтанакіраваны сінтэз гексафторасілікатаў рэактыўнай кваліфікацыі, праведзена яе апрабаванне на УП "Барысаўскі крыштальны завод".

РЕЗЮМЕ

Зык Наталья Владимировна

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТЫ, МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ,
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, РАВНОВЕСИЕ, РАСТВОРИМОСТЬ,
ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ, УСЛОВИЯ СИНТЕЗА, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ
МОДЕЛЬ.

Основными объектами исследования были гексафторосиликаты щелочных, щелочноземельных элементов, предметом исследования - взаимосвязь условий синтеза гексафторосиликатов при заданном химическом составе с их растворимостью и термодинамическими характеристиками.

Целью настоящей работы была разработка методов синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом на основе полученных данных по растворимости и энергетике гексафторосиликатов.

Исследованы процессы синтеза гексафторосиликатов реактивной квалификации по реакции обменного разложения гидроксидов, хлоридов, карбонатов соответствующих элементов и кремнефтористоводородной кислоты с использованием водно - солевых методов.

Проведено исследование процессов растворимости гексафторосиликатов воде при трех температурах (25, 38 и 50 °С), в результате которого определены константы равновесия с учетом коэффициентов активности и тепловые эффекты (калориметрическим методом) растворимости, необходимые для разработки методов синтеза гексафторосиликатов с заданным содержанием основного вещества.

Рассчитан комплекс термодинамических характеристик процессов растворения и синтеза гексафторосиликатов, а также индивидуальных соединений (стандартные значения энтальпии образования, энергии Гиббса и абсолютной энтропии). Разработана математическая полиномиальная модель процессов синтеза гексафторосиликатов с заданным химическим составом из SiF_6^{2-} -содержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий Борисовского хрустального завода, позволяющая вести целенаправленный синтез гексафторосиликатов реактивной квалификации, проведена ее апробация на УП "Борисовский хрустальный завод".

SUMMARY

Zyk Natalya Vladimirovna

**SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC INVESTIGATION
OF ALKALI AND ALKALINE-EARTH ELEMENTS
HEXAFLUOROSILICATES**

HEXAFLUOROSILICATES, METHODOLOGICAL APPROACHES, CHEMICAL COMPOSITION, EQUILIBRIUM, SOLUBILITY, SOLVATION ENTHALPIES, THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS, SYNTHESIS CONDITIONS, MATHEMATICAL MODEL.

The main objects of the investigation were alkali and alkaline-earth metals hexafluorosilicates, the subject of the investigation was the correlation between conditions of the synthesis of hexafluorosilicates with specified chemical composition, and their solubility and thermodynamic characteristics.

The purpose of this work consisted in development of methods for synthesis of hexafluorosilicates with specified chemical composition on the basis of data obtained on their solubility and thermochemical characteristics.

The processes of synthesis of reagent-grade hexafluorosilicates by means of reaction between hexafluorosilicic acid and corresponding elements' hydroxides, chlorides and carbonates have been studied using water-salt methods.

Dissolution processes of hexafluorosilicates in water at three temperatures (25, 38 and 50°C) were investigated. As the result of this investigation, activity-corrected equilibrium constants and dissolution heat effects (primary data, obtained by calorimetric method), necessary for development of methods for synthesis of hexafluorosilicates with specified main compound content, were determined.

The complex of thermodynamic characteristics for processes of hexafluorosilicates' dissolution and synthesis, as well as for individual compounds (standard values for formation enthalpy, Gibbs energy and absolute entropy) was calculated. Mathematical polynomial model for processes of synthesis of hexafluorosilicates with specified chemical composition from SiF_6^{2-} -containing liquid waste of Borisov Crystal Plant glassware production, was developed and tested at Borisov Crystal Plant. This model allows to perform the controlled synthesis of reagent grade hexafluorosilicates.

Зык Наталья Владимировна

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Подписано в печать 2.04.2004. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 110 экз. Заказ *181*.

Учреждение образования

"Белорусский государственный технологический университет"

220050. Минск, Свердлова, 13а. Лицензия ЛВ № 276 от 15.04.2003.

Отпечатано на ротапринте учреждения образования

"Белорусский государственный технологический университет".

220050. Минск, Свердлова, 13.



575ар