

**Н. В. Зык, В. О. Шункевич, И. В. Зык, О. В. Малашенко**

*Белорусский национальный технический университет*

*г. Минск, Беларусь*

*E-mail: oup@bntu.by*

## **СИНТЕЗ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

*Аннотация.* Был разработан метод целенаправленного синтеза гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов с заданными химическими свойствами. Проведены лабораторные испытания и производственная проверка предложенного метода синтеза гексафторосиликатов из гексафторосиликатсодержащих ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) жидкофазных отходов производства стеклоизделий (сточных вод из адсорберов цеха химического полирования стеклоизделий Борисовского хрустального завода), которые подтвердили возможность выпуска в Республике Беларусь широкого ассортимента гексафторосиликатов реактивной квалификации.

*Ключевые слова:* щелочные элементы, щелочноземельные элементы, гексафторосиликат, растворение, химический состав.

**N. V. Zyk, V. O. Shunkevich, I. V. Zyk, O. V. Malashenko**

*Belarusian National Technical University*

*Minsk, Belarus*

*E-mail: oup@bntu.by*

## **SYNTHESIS AND THERMOCHEMICAL STUDY OF HEXAFLUOROSILICATES OF ALKALI AND ALKALINE EARTH ELEMENTS**

*Abstract.* A method was developed for the targeted synthesis of hexafluorosilicates of alkali and alkaline earth metals with desired chemical properties. Laboratory tests and production verification of the proposed method for the synthesis of hexafluorosilicates from hexafluorosilicate-containing ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) liquid-phase waste from the production of glassware (wastewater from adsorbers of the chemical polishing shop of glassware of the Borisov Crystal Plant) were carried out, which confirmed the possibility of producing a wide range of reactive grade hexafluorosilicates in the Republic of Belarus.

*Keywords:* alkaline elements, alkaline earth elements, hexafluorosilicate, dissolution, chemical composition.

### **Введение**

Проблема разработки высокоэффективных методов получения и освоение новых технологических схем синтеза гексафторосиликатов, так же, как и интенсификация существующих технологических процессов в промышленности актуальны в настоящее время, так как эти соединения применяют в различных отраслях народного хозяйства, например в пищевой промышленности (кремнефтористоводородная кислота, гексафторосиликаты натрия и калия) и в сельском хозяйстве (гексафторосиликаты натрия, калия, кальция, стронция и бария). Исследования в этой области могут проводиться только при наличии данных о физико-химических свойствах указанных соединений. На гексафторосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов приходится около 90 % общего объема производства кремнефтористых солей. В большинстве литературных источников основой исследования процессов синтеза указанных соединений является разработка технологических схем получения технических гексафторосиликатов в виде побочных продуктов при производстве фосфорной кислоты и фосфатных удобрений, при этом товарные продукты содержат не более 90 массовых % основного вещества.

## Основная часть

В пищевой промышленности в качестве антиферментационных агентов и ингибиторов брожения может быть использована кремнефтористоводородная кислота (образуется при химическом полировании стеклоизделий как побочный продукт), которую применяют для дезинфекции аппаратуры и трубопроводов на пивоваренных заводах и табачных фабриках, гексафторосиликат натрия – для фторирования воды.

В сельском хозяйстве гексафторосиликаты нашли применение преимущественно в качестве инсектицидов и фунгицидов, что является важнейшей областью их применения. Хорошо растворимые гексафторосиликаты повышают кислотность почвы. В настоящее время преимущественно используют гексафторосиликаты натрия и бария.

Полученные соединения могут быть использованы и в лабораторной практике, и для производственных целей. В ходе лабораторных испытаний получено 300–500 г каждого из исследуемых гексафторосиликатов, в ходе производственной проверки – 410 кг гексафторосиликата натрия реактивной квалификации «Ч» (в том числе из карбоната натрия – 230 кг, остальное – из хлорида натрия, как наиболее дешевых и доступных сырьевых источников). Полученный продукт может быть использован в сельском хозяйстве в качестве гербицида и дефолианта. На техническом совете Борисовского хрустального завода принято решение о принятии предложенной схемы в качестве промышленного метода.

Объекты нашего исследования получены растворением хлоридов, карбонатов и гидроксидов соответствующих элементов в 10–30 %-ном избытке кремнефтористоводородной кислоты (при использовании карбонатов и гидроксидов). Осадки малорастворимых в воде гексафторосиликатов натрия, калия, рубидия, цезия и бария отделяли от маточного раствора фильтрованием и далее промывали холодной дистиллированной водой. Хорошо растворимые в воде гексафторосиликаты лития, кальция, стронция выделены из фильтрата выпариванием соответствующих растворов при нагревании. Затем синтезированные гексафторосиликаты сушили при температуре 65–155 °С и измельчали. Температура из сушки подбиралась индивидуально для каждого соединения согласно данным термического анализа для того, чтобы предотвратить термическое разложение синтезированных солей. Она составила 70 °С для гексафторосиликатов лития и кальция, 65 °С – для гексафторосиликата магния, 155 °С – для остальных гексафторосиликатов. Полученные соединения идентифицировали методами рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов, для кристаллогидратов и их безводных солей – методом комплексного термогравиметрического анализа [1].

Для определения химического состава продукты синтеза анализировали на содержание гексафторосиликат- и фторид- ионов (в пересчете на HF), общий фтор и кремний. Все использованные методики известны из литературы, их применимость в каждом отдельном случае установлена в предварительных опытах.

Кроме того, содержание гексафторосиликат- и фторид- ионов контролировали алкалиметрически. Анализ на общий фтор проводили потенциометрическим методом с использованием ионоселективного электрода с мембраной из монокристалла фторида лантана. Содержание общего кремния контролировали методом электронного микроскопического анализа. Микрофотографии выделенных твердых фаз в системах гексафторосиликат – вода проводили оптическим методом с использованием микроскопа типа Полам Л-213 (видимый проходящий поляризованный свет), в основу которого было положено сопоставление показателей преломления и дисперсии у исследуемых образцов и соответствующих иммерсионных жидкостей (рис. 1 – гексафторосиликат натрия, 540X, в 1 см 20 мкм, рис. 2 – гексафторосиликат кальция, 400X, в 1 см 25 мкм).



Рис. 1. Гексафторосиликат натрия

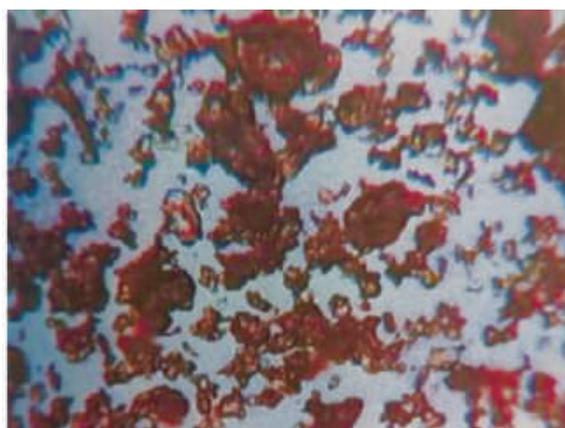


Рис. 2. Гексафторосиликат кальция

Количество кристаллизационной воды определяли по потере массы при нагревании выше температуры разложения соответствующего гексафторосиликата. Полученные значения анализируемых величин приведены в таблице.

#### Химический состав синтезированных гексафторосиликатов (ГФС)

Соединение	Исходный реагент	Содержание в ГФС, мас.%				
		SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	HF	F <sub>общ.</sub>	Si	Основного вещества
Li <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	81,32±0,02	0,060±0,006	57,28±0,03	14,10±1,20	99,53±0,03
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	NaCl	84,61±0,02	0,050±0,005	59,91±0,02	14,75±1,20	99,76±0,03
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	KCl	73,84±0,02	0,060±0,006	51,28±0,02	12,62±1,20	99,98±0,03
Rb <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	RbCl	54,74±0,01	0,050±0,005	35,94±0,01	8,84±0,080	99,56±0,03
Cs <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	CsCl	44,38±0,01	0,050±0,005	27,63±0,02	6,80±0,80	99,71±0,03
MgSiF <sub>6</sub>	MgCO <sub>3</sub>	58,71±0,02	0,080±0,006	39,16±0,02	9,60±1,00	99,51±0,03
CaSiF <sub>6</sub>	CaCO <sub>3</sub>	72,90±0,02	0,100±0,001	50,56±0,02	12,44±1,40	99,50±0,03
SrSiF <sub>6</sub>	SrCO <sub>3</sub>	61,83±0,02	0,100±0,005	41,68±0,02	10,25±1,20	99,92±0,03
BaSiF <sub>6</sub>	BaCl <sub>2</sub>	60,30±0,02	0,050±0,005	40,40±0,02	9,90±1,00	99,25±0,03

Выбранная нами методика определения состава кремнефтористоводородной кислоты является наиболее надежной из имеющихся в литературе [2], так как применима к кислоте любого состава и обеспечивает получение точных и воспроизводимых данных, что установлено нами в предварительных опытах. Применительно к исследуемым нами кислотам она состоит в следующем.

Около 0,45 г кислоты, а в случае использования в качестве кислоты кремнефторсодержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий около 2,00 г, взвешивали с погрешностью не более 0,0002 г в плотно закрывающемся бюксе из полиэтилена и количественно переносили в полиэтиленовый стакан емкостью 300–400 мл. К раствору прибавляли 3–4 капли насыщенного раствора фторида калия, перемешивали и охлаждали в бане с тающим льдом 15 минут. При этом, как следует из литературных данных, все низкофторированные комплексы, входящие в состав кислоты (SiF<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)-, SiF<sub>4</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) переходят в K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Затем в раствор вводили около 7 г хлорида калия, тщательно перемешивали и выдерживали в бане с тающим льдом еще 15 минут. К смеси прибавляли 2–3 капли 1,0 мас.-%-ого раствора фенолфталеина и титровали 0,25 н. раствором гидроксида натрия NaOH до исчезающей в течение 10–15 с малиновой окраски (гексафторосиликат при этом не титруется). Затем к раствору прибавляли 200 мл горячей дистиллированной воды, добавляли 1 мл 1 мас.-%-ого фенолфталеина и титровали тем же раствором NaOH до постоянного слабо-розового окрашивания. В качестве результирующего значения анализируемого параметра принимали среднее арифметическое из шести параллельных определений, абсолютное

значение расхождения между которыми не превышало суммарной погрешности данного определения (0,20 отн. % для  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ), которая принималась за допускаемую.

Определение массовой доли гексафторосиликатов и фторидов в синтезированных кристаллических соединениях, жидких и твердых фазах равновесных систем состава  $\text{X}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) проводили по единой методике, усовершенствованной нами на основании анализа имеющихся соответствующих литературных данных [3]. Целесообразность использования разработанной методики была подтверждена нами в предварительных опытах при определении химического состава раствора и твердой фазы в равновесной системе  $\text{K}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  при 25 и 50 °С, результаты которого совпадают в пределах погрешности используемых методов анализа с результатами аналогичных определений, проведенных А.А. Васильевым и Н.Н. Мартыновой для той же системы [2]. Определение искомых величин проводили методами химического (алкалометрического) объемного анализа и (для сравнения) потенциометрического титрования следующим образом.

**Алкалометрический анализ.** При анализе кристаллических соединений на содержание гексафторосиликат-ионов и фторидов в полиэтиленовый (фторлон-4) химический стакан емкостью 500 мл вводили навеску анализируемого препарата, взвешенного с погрешностью не более 0,0002 г и 150 мл дистиллированной воды, свободной от углекислоты [4]. Затем к раствору гексафторосиликата добавляли избыток  $\text{KCl}$  и после тщательного перемешивания и стояния в течение часа к раствору добавляли спирт (1:1), причем на 100 мл 50 %-ого спирта прибавляли около 2 г  $\text{KCl}$ . Раствор тщательно перемешивали и дополнительно охлаждали в бане с тающим льдом. Через 30 минут к смеси прибавляли 2–3 капли 1 %-ого фенолфталеина и титровали 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  из микробюретки до исчезающей в течение 10–15 с малиновой окраски. Взвесь разбавляли 200 мл горячей ( $\sim 80$  °С) дистиллированной воды, вводили 1 мл 1 %-ого фенолфталеина и титровали тем же раствором  $\text{NaOH}$  до появления слабо-розовой окраски.

При определении состава жидких фаз в исследуемых системах  $\text{X}_x\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  маточный раствор, отделенный путем декантации от твердой фазы, отфильтровывали через сложенный вдвое бумажный фильтр «синяя лента» (ТУ 6-09-1678-77).

Отфильтрованной жидкостью наполняли пикнометры емкостью 100 мл каждый и взвешивали их на аналитических весах. Если полученные при трех параллельных опытах удельные веса одних и тех же растворов различались больше, чем на четыре единицы в четвертом знаке, то эксперименты повторяли. Затем в анализируемый раствор вводили 150 мл дистиллированной воды, свободной от углекислоты, избыток  $\text{KCl}$  и далее анализ проводили аналогично описанному выше для кристаллических соединений.

## Заключение

В результате проведенного исследования был разработан метод целенаправленного синтеза гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов с заданными химическими свойствами. Проведены лабораторные испытания и производственная проверка предложенного метода синтеза гексафторосиликатов из гексафторосиликатсодержащих жидкофазных отходов производства стеклоизделий (сточных вод из адсорберов цеха химического полирования стеклоизделий Борисовского хрустального завода), которые подтвердили возможность выпуска в Республике Беларусь широкого ассортимента гексафторосиликатов реактивной квалификации.

## Список использованных источников

1. Оробей, Н. В. 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. Оробей, Н. В. 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. Оробей, Н. В. Определение теплот растворения гексафторосиликатов в воде / Н. В. Оробей, Г. И. Новиков // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2000. – № 4. – С. 41–43.
4. Оробей, Н. В. Особенности процесса растворения гексафторосиликатов в воде / Н. В. Оробей, Б. А. Бутылин, Г. И. Новиков // Весці НАН Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2003. – № 4. – С. 77–79.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Азаренко В. В., Голдыбан В. В., Бегун П. П.</b> Методологические подходы передачи решений от биологии к инженерии . . . . .	3
<b>Комлач Д. И., Антоненко А. Н., Голдыбан В. В.</b> К вопросу утилизации теплоты отработавших газов в двигателях внутреннего сгорания мобильной сельскохозяйственной техники . . . . .	9
<b>Комлач Д. И., Юрин А. Н.</b> Линия сортировки и фасовки яблок ЛСП-4 и результаты её испытаний . . . . .	19
<b>Комлач Д. И., Голдыбан В. В., Бегун П. П.</b> Терминология инженерного проектирования, основанного на биологическом подходе . . . . .	26
<b>Комлач Д. И., Юрин А. Н.</b> Опрыскиватель двухрядный для ягодников ОД-2 и результаты его испытаний . . . . .	30
<b>Перепечаев А. Н., [Кислов Е. В.], Тарима А. И., Колешко С. П.</b> Техническое обеспечение льнозаводов . . . . .	36
<b>Дыба Э. В., Микульский В. В., Трофимович Л. И., Пунько А. И., Свидович А. Ч.</b> Обоснование основных конструктивных и кинематических параметров комбинированного рабочего органа для внесения мелиорантов . . . . .	39
<b>Лепешкин Н. Д., Мижурин В. В.</b> Почвовлагосберегающие машины для основной безотвальной обработки почвы и перспективы их развития (для условий Республики Беларусь) . . . . .	45
<b>Лепешкин Н. Д., Мижурин В. В.</b> Новые технические решения для влагонакопления и влагосбережения на склоновых землях . . . . .	51
<b>Ленский А. В., Жешко А. А.</b> Разработка алгоритма рационального комплектования машинно-тракторных агрегатов для основной обработки почвы . . . . .	56
<b>Паркалов И. В., Жилич Е. Л., Цалко С. А., Екельчик О. Л., Рогальская Ю. Н., Никончук В. В.</b> Экструдированная углеводная добавка в рационах кормления пушных зверей . . . . .	62
<b>Рогальская Ю. Н.</b> Теоретические предпосылки к обоснованию параметров доильного станка . . . . .	66
<b>Рогальская Ю. Н.</b> Современные тенденции развития сосковой резины . . . . .	72
<b>Жилич Е. Л., Рогальская Ю. Н., Никончук В. В., Кошля Г. И.</b> Результаты разработки и применения комплекта оборудования для производства легкоусвояемого концентрата на основе местного зернового сырья для молодняка животных КЛК-0,7 в условиях хозяйства . . . . .	77
<b>Жилич Е. Л., Жешко Н. В., Жешко А. А., Рогальская Ю. Н.</b> Аппаратная и программная реализация автоматизированной системы биометрической идентификации предмаститного состояния . . . . .	82
<b>Константинов В. М., Ткаченко Г. А.</b> Высокопрочный крепеж для работы в условиях абразивного изнашивания . . . . .	88
<b>Константинов В. М., Ткаченко Г. А., Голдыбан В. В.</b> Обеспечение самозатачивания наплавкой плужных лемехов . . . . .	96
<b>Лепешкин Н. Д., Мижурин В. В.</b> Теоретическое обоснование параметров дискового рабочего органа к почвообрабатывающему агрегату для влагонакопления и влагозадержания на склоновых землях . . . . .	101
<b>Лепешкин Н. Д., Мижурин В. В.</b> Теоретическое обоснование параметров прикатывающих рабочих органов к почвообрабатывающему агрегату для влагонакопления и влагозадержания на склоновых землях . . . . .	106

<b>Лепешкин Н. Д., Мижурин В. В.</b> Теоретическое обоснование основных параметров рыхлительных рабочих органов к почвообрабатывающему агрегату для влагонакопления и влагозадержания на склоновых землях. . . . .	114
<b>Юрин А. Н.</b> Обоснование модели автоматизированного процесса сортирования плодов . . . . .	122
<b>Юрин А. Н.</b> Исследования физико-механических свойств и размерных характеристик ветвей плодовых деревьев . . . . .	129
<b>Юрин А. Н.</b> Методы идентификации качества плодов . . . . .	134
<b>Юрин А. Н.</b> Автоматизированное деление потока плодов при сортировке системой технического зрения . . . . .	140
<b>Юрин А. Н.</b> Формирование потока при автоматической сортировке плодов. . . . .	144
<b>Юрин А. Н.</b> Создание обучающей выборки для искусственной нейронной сети системы технического зрения. . . . .	148
<b>Юрин А. Н.</b> Обоснование метода осмотра при оптической идентификации качества плодов. . . . .	153
<b>Юрин А. Н.</b> Обоснование производительности средств механизации в садоводстве Беларуси. . . . .	157
<b>Юрин А. Н.</b> Исследование процесса механизированной загрузки яблок в контейнер плодуборочного агрегата. . . . .	168
<b>Юрин А. Н.</b> Обоснование конструктивно-технологической схемы туннельного устройства шапкового опрыскивателя . . . . .	175
<b>Юрин А. Н.</b> Выбор схемы самоходного агрегата для уборки яблок . . . . .	179
<b>Юрин А. Н.</b> Определение параметров платформ агрегата для уборки яблок и обрезки деревьев . . . . .	182
<b>Юрин А. Н.</b> Разработка алгоритма трекинга изображения плодов для их классификации и сортировки . . . . .	184
<b>Микульский В. В., Дыба Э. В., Трофимович Л. И., Яровенко П. В.</b> Обзор и анализ конструкций граблей-валкователей гребенчатого типа . . . . .	188
<b>Кувшинов А. А.</b> Определение потерь давления при пневматическом транспортировании материалов по горизонтальному пневмопроводу. . . . .	197
<b>Жешко А. А., Ленский А. В.</b> Функциональная и информационная модели автоматизированной системы рационального комплектования машинно-тракторных агрегатов . . . . .	202
<b>Сапун Л. Г., Дашков В. Н., Захаров А. В., Захарова И. О.</b> Обоснование номенклатуры изделий для эмалирования оборудования, применяемого на животноводческих фермах . . . . .	208
<b>Воробей А. С.</b> Искусственный интеллект – залог будущего для АПК Республики Беларусь . . . . .	212
<b>Воробей А. С., Голдыбан В. В., Бабак Ю. Н.</b> Пути повышения равномерности посадки картофеля . . . . .	222
<b>Тарасенко В. Е., Жешко А. А., Мухля О. О.</b> Результаты модернизации диагностического стенда для работы с системами «насос-форсунка» и «насос-трубка-форсунка» . . . . .	227
<b>Байметов Р. И., Абдулхаев Х. Г.</b> Перспективы развития и совершенствования комплекса машин для возделывания и уборки картофеля в Республике Узбекистан . . . . .	236
<b>Гедроить Г. И., Занемонский С. В.</b> Совершенствование ходовых систем тракторных прицепов. . . . .	241
<b>Капустин Н. Ф.</b> SWOT-анализ выполнения в Беларуси проекта по приготовлению и применению подстилочного материала на основе навоза крупного рогатого скота . . . . .	247
<b>Клыбик В. К., Пылило И. С.</b> Обоснование параметров вращающихся распылителей для ультрамалообъемного внесения жидких растворов . . . . .	250
<b>Гируцкий И. И., Немирович С. И., Клыбик В. К.</b> Разработка модели оценки эффективности применения доильных роботов . . . . .	255
<b>Гируцкий И. И., Ракевич Ю. А., Клыбик В. К.</b> Совершенствование доильных аппаратов для щадящего доения коров и средства их диагностики . . . . .	261
<b>Садовская А. В., Петренко Е. А.</b> Разработка конструкции деревянной упаковки для транспортирования сложнотехнической продукции. . . . .	267

<b>Селиванова В. П., Карпунин В. И.</b> Инновационный подход в дизайне сельскохозяйственного оборудования на примере пресс-подборщика лент льна самоходного ПЛС-1 . . . . .	273
<b>Юрин А. Н.</b> Разработка графического интерфейса приложения для системы технического зрения линии сортировки плодов . . . . .	276
<b>Дыба Э. В., Ловкис В. Б., Пётух А. В.</b> Обоснование условий безударной подачи жидкости из патрубка в штуцеры роторного распределителя . . . . .	283
<b>Дыба Э. В., Ловкис В. Б., Пётух А. В.</b> Обоснование конструктивных и кинематических параметров роторного распределителя . . . . .	289
<b>Зык Н. В., Шункевич В. О., Зык И. В., Малашенко О. В.</b> Синтез и термохимическое исследование гексафторосиликатов щелочных и щелочноземельных элементов. . . . .	293