

INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS OF CALCIUM SULPHATE (PHOSPHOHEMIHYDRATE) UNDERGOING SLOW HYDRATION

I. INVESTIGATION OF THE HYDRATION PROCESS IN ALKALINE MEDIA

G. H. GRIGORIAN, L. G. BAGINOVA, A. P. ZAKHAROVA and G. A. PARONIAN

The hydration process of calcium sulphate (phosphohemihydrate) undergoing slow hydration has been studied in the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and NaOH .

It has been established that the mentioned bases may become accelerators or decelerators of the hydration process depending on the amount of the alkali used and the quantity of P_2O_5 present in the calcium sulphate.

The optimal concentrations of calcium and sodium hydroxides, the quantities of water added and $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, as well as the time and intensity of stirring have been found, rendering possible the formation of solutions which can be pumped and used as binding agents in mines and building processes where no use of binding material with very quick hardening properties is needed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1974.
2. Cumulative alphabetical and Grouped numerical index of X-ray diffraction data ASTM. Including the 11th set of cards, 1953.
3. П. П. Будников, Гипс и его исследования, Изд. «Химия», Л., 1933.
4. Р. Э. Симановская, Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс, в кн. «Гипс и фосфогипс», Тр. НИУИФ, М., 1958, вып. 160.
5. Fuciya Kisaku, Ishic Satoru, Kinno Shinichiro, Gypsum and Lime, 119, 152 (1972).
6. В. И. Божко, Г. О. Григорян, М. В. Мардашвили, Н. И. Мельников, Науч.-тех. реф. сб. ISSN 0136—0574, «Добыча угля подземным способом», № 6, 22 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 549—554 (1985 г.)

УДК 661.482.546.33

ПОЛУЧЕНИЕ ОСОБО ЧИСТОГО ФТОРИДА НАТРИЯ И БЕЛОЙ САЖИ ИЗ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ

С. С. КАРАХАНИЯН, С. А. САГАРУНЯН и З. А. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VII 1984

Разработан двухстадийный способ получения фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия, по которому на первой стадии разложение кремнефторида натрия проводят раствором каустической соды концентрации 200—250 г/л с целью получения фторида натрия в твердой фазе с дальнейшим отделением жидкой фазы от твердой фильтрованием и промывкой. На второй стадии фильтрат и промывные воды нейтрализуют новой порцией кремнефторида натрия, полученный раствор фторида натрия и кремниевой кислоты перерабатывают на белую сажу.

Установлено, что способ обеспечивает высокую степень разделения компонентов и позволяет получить фторид натрия марки «ос. » и белую сажу по безотходной технологии.

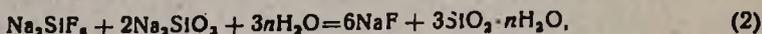
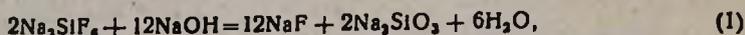
Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 8.

При абсорбции промышленных фторсодержащих газов растворами щелочей, где фтор выделяется в виде HF и SiF₄, в конечном счете получается кремнефторид натрия, который в настоящее время находит ограниченное применение [1, 2]. Поэтому его перерабатывают в другие фтористые соли, в основном, во фторид натрия [1—7].

Однако в существующих способах получения фторида натрия из кремнефторида натрия, в которых, в основном, разложение проводят кальцинированной содой, чистота целевого продукта не превышает 96%, что ограничивает его применение.

Целью настоящей работы является разработка метода получения из кремнефторида натрия фторида натрия высокой чистоты, удовлетворяющего требованиям ТУ-6—09—3322—78, который найдет широкое применение в производстве алюминия, особо чистых материалов, белой сажи, в которой будут сконцентрированы примеси, содержащиеся в исходном кремнефториде натрия.

В основу получения особо чистого фторида натрия и белой сажи из кремнефторида натрия положены реакции:



осуществление которых позволяет получить целевые продукты без дополнительных расходов на переработку образующегося раствора метасиликата натрия.

Экспериментальная часть

К навеске кремнефторида натрия марки «х. ч.», помещенной во фторопластовый реактор, добавляли раствор каустической соды концентрации 200 г/л, приготовленный из едкого натра марки «ч.д.а.» в количестве 110% от стехиометрически необходимого по реакции (1). Процесс вели при непрерывном перемешивании, различных температурах и временах выдержки. Получающийся при этом фторид натрия осаждался, а кремнезем в виде метасиликата натрия оставался в растворе.

После отделения жидкой фазы (ж) от твердой (т) фильтрованием, дальнейшей промывки осадка насыщенным раствором фторида натрия при соотношении Ж:Т=4:1 и сушки при 100° в полученном продукте определяли содержание NaF, SiO₂, Na₂O. Общее содержание примесей в сухом продукте определяли спектральным анализом.

Результаты опытов приведены в табл. 1, из которой видно, что при температуре разложения кремнефторида натрия 60° и временах выдержки 60 мин и выше получается фторид натрия, соответствующий марке «ос. ч.». Из таблицы следует также, что с повышением температуры реакции и времени выдержки размеры кристаллов полученного фторида натрия уменьшаются, вследствие чего увеличивается влажность отфильтрованного продукта.

После отделения фторида натрия фильтрат и промывные воды с содержанием Na₂SiO₃—66,2, NaOH—13, NaF—31 г/л использовали для

разложения новой порции кремнефторида натрия по реакции (2). С этой целью указанный раствор разбавляли водой из расчета, чтобы при разложении им кремнефторида натрия весь полученный фторид натрия находился в растворенном виде [8].

Таблица 1

Состав и средние размеры кристаллов фторида натрия в зависимости от температуры и времени выдержки*

Температура, °С	Время выдержки, мин	Состав сухого продукта, %		Средний размер кристаллов NaF, мкм	Влажность NaF после промывки, %
		NaF	SiO ₂		
45	20	96,60	3,30	120,3	5,80
	30	99,60	0,30	106,4	5,88
	60	99,80	0,13	100,8	5,98
	90	99,90	0,07	95,2	6,60
60	20	98,60	1,30	67,0	7,35
	30	99,70	0,25	56,4	8,43
	60	99,95	0,04	56,0	9,08
	90	99,97	0,02	56,0	10,01
65	20	98,70	1,2	60,0	7,30
	30	99,70	0,21	59,0	9,62
	60	99,99	не обн.	50,0	11,80
	90	99,99	не обн.	50,0	11,60
70	20	99,99	не обн.	44,8	9,66
	30	99,99	не обн.	44,8	10,32
	60	99,99	не обн.	44,8	11,25
	90	99,99	не обн.	44,8	12,26
75	20	99,99	не обн.	33,6	10,28
	30	99,99	не обн.	33,6	11,32
	60	99,99	не обн.	33,6	11,54

* Общее содержание Na₂O, Al⁺³, Fe⁺², Mg⁺² в сухом осадке не превышало 0,001%.

Таблица 2

Содержание фтористого натрия в кремниевой кислоте в зависимости от соотношения Ж:Т при промывке*

Соотношение жидкой фазы к твердой (Ж:Т) при промывке	Содержание компонентов в сухом осадке, %	
	SiO ₂	NaF
2:1	89,0	11,0
5:1	92,3	7,7
10:1	94,5	5,5
20:1	97,5	2,5
30:1	98,6	1,4
40:1	99,8	0,2
50:1	99,82	0,18

* Общее содержание Al, F, Mg не превышало 0,001%.

Разложение проводили непрерывным перемешиванием при температуре 50° , времени выдержки 45 мин и рН 6—7. После отделения жидкой фазы от твердой полученный гель кремниевой кислоты промывали водой при различных соотношениях жидкой и твердой фаз.

Результаты приведены в табл. 2, из которой видно, что промывка геля кремниевой кислоты при соотношении Ж : Т = 40 : 1 позволяет получать белую сажу с содержанием основного вещества более 98%.

Проведено электронно-микроскопическое исследование белой сажи, на рис. 1 представленной областями рыхлоупакованных агрегатов размером от 6000 до 12000 Å, состоящих из частиц 100—300 Å. Промежутки между агрегатами (транспортные поры) от 600 до 14000 Å.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки белой сажи.

На рис. 2 видны области более плотно упакованной мелкодисперсной структуры, в которых размеры агрегированных образований составляют 1000—4500 Å. Размер первичных элементов структуры тот же, т. е. 100—300 Å. Наряду с этим встречаются локально-сосредоточенные «страттовые» образования и плотнослоистые бесструктурные образования (отмечены стрелкой).



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки белой сажи.

Удельная поверхность по низкотемпературной адсорбции Кг составляет $420 \text{ м}^2/\text{г}$.

Разложение кремнефторида натрия проводили при концентрациях раствора каустической соды 200—250 г/л. Опыты показали, что при концентрациях каустической соды выше 250 г/л затрудняются процессы фильтрования и промывки полученного осадка фторида натрия. При концентрациях же ниже 200 г/л увеличивается количество фторида натрия в растворе, что приводит к его уменьшению в осадке. Поэтому оптимальными концентрациями раствора каустической соды для разложения Na_2SiF_6 можно считать 200—250 г/л.

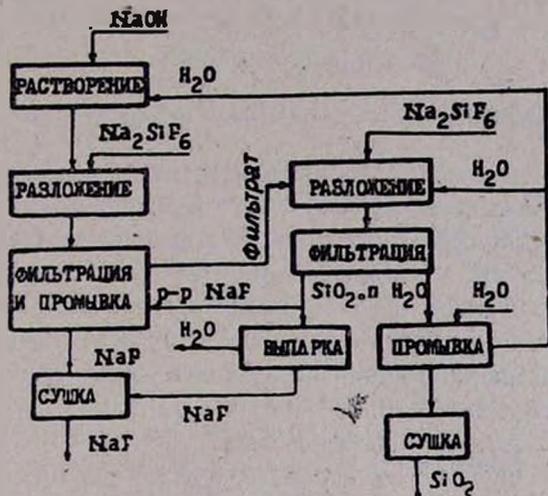


Рис. 3. Принципиальная схема переработки кремнефторида натрия с получением особо чистого фторида натрия и белой сажи,

По вышеуказанной схеме в оптимальных условиях проводили разложение технического кремнефторида натрия, содержащего (в %): основного вещества—93, SiO_2 —5,7; HCl —0,15; влаги—1; остальных примесей—0,05.

Полученный фторид натрия содержал до 99,57% основного вещества.

На основании проведенных исследований предлагается принципиальная технологическая схема переработки кремнефторида натрия с получением особо чистого фторида натрия и белой сажи (рис. 3).

ՀԱՏՈՒԿ ՄԱՔՐՈՒԹՅԱՆ ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՅՏՈՐԻԴԻ ԵՎ ՍՊԻՏԱԿ ՄՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ, ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՀԵՔՍԱՅՏՈՐՍԻԼԿԱՏԻՑ

Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՍԱՀԱՐՈՒՆՅԱՆ և Զ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Մշակված է նատրիումի ֆտորիդի և սպիտակ մրի ստացման նոր երկփուլ եղանակ, ըստ որի առաջին փուլում նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատը քայքայում են 200—300 գ/լ կոնցենտրացիայի կաուստիկ հիմքի լուծույթի այնպիսի քանակով, որպեսզի ստացվի նատրիումի ֆտորիդ և մետասիլիկատներ կրորդ փուլում ստացված նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթն անջատում են նատրիումի ֆտորիդի լուծույթից և այն շեղորացնում նոր բաժին

նատրիումի հեքսաֆտորսիլիկատով՝ ստանալով նատրիումի ֆտորիդի լուծույթ և սիլիկաթթվի նստվածք, որի հետագա մշակումից և սպիտակ մուր: Հաստատված է, որ առաջարկված եղանակն ապահովում է բաղադրամասերի բաժանման բարձր աստիճան և թույլատրում է առանց թափոնների տեխնոլոգիայով ստանալ հատուկ մաքրության նատրիումի ֆտորիդ և սպիտակ մուր:

PREPARATION OF SODIUM FLUORIDE OF SPECIAL GRADE PURITY AND SILICA FILLERS FROM SODIUM HEXAFLUOROSILICATE

S. S. KARAKHANIAN, S. A. SAHARUNIAN and Z. A. GUEVORKIAN

A new two-step method for preparing sodium fluoride and silica fillers has been developed, at the first stage of which, sodium hexafluorosilicate is decomposed by a solution of caustic soda of such a concentration (200—300 g/l) that sodium fluoride and metasilicate are obtained. At the second stage the metasilicate solution thus obtained is separated from the sodium fluoride solution and neutralized with a fresh portion of sodium hexafluorosilicate. As a result a solution of sodium fluoride and a precipitate of silicic acid are obtained. A further treatment of the latter yields silica fillers. It has been established that the proposed method provides a high degree separation of components and allows to obtain sodium fluoride of high grade purity and silica fillers without any waste products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Изд. «Химия», Л., 1970, стр. 1110.
2. Л. Н. Архипова, В. М. Рамм, И. М. Мальцева, ЖВХО, 4, 415 (1969).
3. Л. Н. Архипова, Распределение фтористых соединений в производстве фосфорных удобрений, Тр. НИУИФ, вып. 215, стр. 69 (1971).
4. Авт. свид. СССР № 163594 (1964); Бюлл. изобр. № 13 (1964).
5. Авт. свид. СССР № 502844 (1973); Бюлл. изобр. № 6 (1976).
6. Д. Ф. Ризе, А. С. Коробицын, Хим. пром., 2, 47 (1969).
7. Ю. А. Козлов, Г. Н. Богачев, ЖПХ, 39, 1183 (1966).
8. С. С. Караханян, С. А. Сагарунян, С. В. Закарян, Э. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 905 (1977).