

ВЛИЯНИЕ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПРИМЕСИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Ширинова Д.Б. Email: Shirinova630@scientifictext.ru

Ширинова Дурдана Бакир кызы - доцент,
кафедра нефтехимической технологии и промышленной экологии, химико-технологический факультет,
Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
г. Баку, Азербайджанская Республика

Аннотация: исследован процесс получения фтористого алюминия с кремнефтористоводородной кислотой, содержащей примеси соляной кислоты-ионы хлора. Изучено влияние иона хлора на кинетику процесса взаимодействия гидроокиси алюминия с кремнифтористоводородной кислотой. В лабораторных условиях получены аналитические данные фтористого алюминия, полученного кремнефтористоводородной кислотой с примесью соляной кислоты. Определено, что наличие иона хлора в кремнефтористоводородной кислоте не оказывает существенного влияния на кинетику процесса. Расходный коэффициент гидроокиси алюминия получается завышенным 5-7%, против расчетного.

Ключевые слова: фтористый алюминий, кремнефтористоводородная кислота, примеси соляной кислоты, остаточная кислотность.

INFLUENCE ON KINETICS OF PROCESS OF RECEIVING FLUORIC ALUMINIUM OF IMPURITY OF HYDROCHLORIC ACID

Shirinova D.B.

Shirinova Durdana Bakir kzy - Associate Professor,
CHAIR OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY AND INDUSTRIAL ECOLOGY,
CHEMISTRY-TECHNOLOGICAL FACULTY,
AZERBAIJAN STATE UNIVERSITY OF OIL AND THE INDUSTRY,
BAKU, REPUBLIC OF AZERBAIJAN

Abstract: the process of obtaining aluminium fluoride catalyst with the acid contained the impurities of hydrochloric acid-chlorine ions. The influence of chlorine ions on the process kinetics of interaction of aluminium hydroxide with kremenftoristogo acid. In laboratory conditions, the obtained analytical data of aluminium fluoride obtained by acid catalyst is mixed with hydrochloric acid. Determined that the presence of chlorine ions in the acid catalyst has no significant effect on the kinetics of the process. The expenditure ratio of the aluminum hydroxide obtained inflated 5-7%, against the estimated.

Keywords: fluoric aluminum, kremenftoristovodorodny acid, impurity of solyany acid, residual acidity.

УДК 661.482.631.808

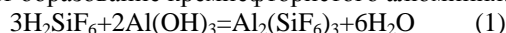
Взаимодействие кремнефтористоводородной кислоты с гидратом окиси алюминия протекает аналогично взаимодействию кремнефтористо-водородной кислоты с едкими щелочами описанному работами Хельдстона, Рысса и другие [1].

Однако при разложении апатита смесью кислот ($H_2SO_4 + HCl$) на ряду тетрафторидом кремния в газовую фазу переходит хлористый водород, которые при абсорбции поглощается водой и получаемая кремнефтористоводородная кислота содержит примеси соляной кислоты [2]. Изучения влияния примесей соляной кислоты процесс получения фтористого алюминия представляет научный и практической интерес.

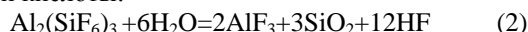
Процесс протекает в две стадии: причём на первой сравнительно быстрее идёт нейтрализация свободных H^+ ионов, присутствующих в водном растворе кремнефтористоводородной кислоты за счет резкого смещения вправо электролитической диссоциации фтористоводородный кислоты вызванного связыванием ионов F^- в относительно прочный комплексный ион SiF_6^-

Во второй стадии происходит нейтрализация H^+ ионов, образующихся в растворе за счет медленного молекулярного процесса разложения SiF_6^- ионов. Таким образом, процесс взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с гидратом окиси алюминия протекает в две стадии, аналогично описанному выше процессу.

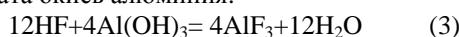
На первой стадии происходит образование кремнефтористого алюминия:



Во второй стадии его разложение сопровождается образованием фтористого алюминия, двуокиси кремния и фтористоводородной кислоты:



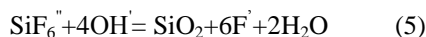
Фтористоводородной кислоты выделяемая в результате разложения кремнефтористого алюминия взаимодействует с избытком гидрата окись алюминия:



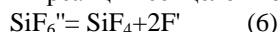
Суммарный процесс взаимодействия кремнефтористоводородной кислоты с гидратом окиси алюминия можно записать следующим образом:



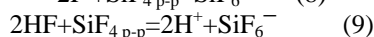
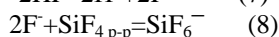
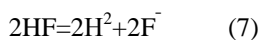
Рассмотрим влияние введения HCl на процессе получения AlF₃ разложения SiF₆ в щелочном растворе. Скорость реакции не зависит от концентрации щелочи и прямо пропорциональна первой степени заряда SiF₆.



Обладающие одинаковыми зарядами ионы SiF₆^{''} и OH⁻ не реагируют непосредственно и скорость процесса определяется скоростью гидролиза SiF₆^{''} или скоростью расщепления его на SiF₄ + F⁻, меньше чем скорость взаимодействия продуктов этих реакции со щёлочью:



H₂SiF₆ не существует ни в жидком, ни в газообразном состоянии. Естественно что и в водных растворах нет молекулярной формы H₂SiF₆. Высокую концентрации ионов водорода в растворах следует объяснить не электролитической диссоциацией HF, вызванным связыванием ионов фтора в относительно прочный комплексный ион SiF₆^{''}.



Повышения концентрации H⁺ введением сильной кислоты уменьшает устойчивость комплексного иона и смещает положение равновесия влево.

Введение сильных кислот дополнительно подавляет диссоциацию HF, что приводит к снижению концентраций ионов F⁻, HF₄⁻, SiF₆^{''} и повышению концентраций ионы водорода. В процессе взаимодействия H₂SiF₆ и HCl с Al(OH)₃ получается AlF₃ и AlCl₃. Впервые система AlF₃-AlCl₃-H₂O была изучена Эретом и Фрером. Согласно их данным совместная кристаллизационная фаза состава составляет AlCl₃•6H₂O + AlF₃•5AlCl₃ + 3,8H₂O.

Наблюдается при состав раствора 30-37% AlCl₃ и 1,59% AlF₃. Состав данной фазы претерпевает значительное изменения, по мере изменения состава раствора. При содержании AlCl₃ менее 24% и AlF₃ более 6,3% кристаллизуются только кристаллогидраты AlF₃•3H₂O и AlF₃•3,5H₂O.

А растворимость AlCl₃ в воде весьма велика и мало меняется с температурой. На самом деле происходит по видимому не только гидролиз, но и образование комплексных кислот типа H[AlCl₃OH] и другие, которые выводятся из системы после кристаллизации AlF₃•3,5H₂O в виде маточного раствора.

Для получения AlF₃ в химический стакан ёмкостью 1 л. приливали 400 мл смеси кремнефтористоводородной кислоты с примесью HCl с концентрацией соответственно 120-135 г/л 3,5-4,0 %. Смесь этих кислот нагревалась до 85⁰С и добавлялось рассчитанное количество Al(OH)₃ при непрерывном перемешивании в течение 30 минут и подвергали фильтрации.

В отфильтрованном растворе определяли остаточную кислотность. При процессе кристаллизации добавляли заправку в виде кристаллов фторида алюминия, так как введение заправки приводит к практически полному отсутствию скрытого периода кристаллизации и к ускорению этого процесса. Процесс кристаллизации ведут при температуре 90⁰С. При этой температуре удельная поверхностная энергия на границе кристалл-раствор для фторида алюминия характеризует вероятность образования и роста кристаллических зародышей.

Таблица 1. Аналитические данные фтористого алюминия полученная кремнефтористоводородной кислоты с примесью соляной кислоты

№ пп	Конц. кис-ти	Анализ фтористого алюминия					Анализ маточного раствора				
		Ост. кислотность г/л	Cl ⁻ в %	AlCl ₃ %	AlF ₃ %	Уд. вес раствора	Ост. кислотность г/л	Cl ⁻ в %	AlCl ₃ %	AlF ₃ %	Уд.вес
1	125,8/3,31	4,9	3,6	4,5	86	1,182	8,54	5,4	6,75	31	1,123
2	125,8/3,31	4,4	3,56	4,45	88	1,182	7,9	5,46	6,8	31,35	1,122
3	138,8/3,25	2,44	3,4	4,25	99	1,189	3,9	4,89	6,04	29,5	1,120
4	128,3/3,33	1,5	3,42	4,27	93	1,181	2,44	3,1	6,4	30,05	1,121
5	128,3/3,33	1,7	3,9	4,08	96	1,182	2,6	4,9	6,1	29,4	1,122

Время процесса кристаллизации 6 часов. Фильтрацию пульпы фторида алюминия производили при разрежении 500-600 мм рт.ст.

После сушки влажного фтористого алюминия в готовом продукте определяли процент влаги, SiO_2 , Al и F. Ионы фтора в готовом продукте отсутствуют. Результаты анализов получения AlF_3 из H_2SiF_6 с примесью HCl сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что наличие соляной кислоты в кремнефтористо водородной кислоте не оказывает существенную влияния на кинетику процесса получения фтористого алюминия. Полученный фтористый алюминий соответствует требованиям нормативно-техническим документа [3]. Расходный коэффициент гидрата окиси алюминия получается завышенным 7% против расчётного.

Список литературы

1. *Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И.* Производства фтористых соединений при переработке фосфорного сырья. М., Химия, 1982. 246 с.
2. Технологический регламент производства простого ССФЗ, Сумгаит, срок действие постоянно, 1987.
3. ГОСТ 19181-78. Алюминий фтористый, технический. 27 с.