ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

WŁADYSŁAW AUGUSTYN, KRYSTYNA DUBIKOWA

BADANIA W ZAKRESIE AMONIAKALNEJ HYDROLIZY FLUOROKRZEMIANU POTASOWEGO

Fluorokrzemian potasowy jest jednym z związków, które niekiedy produkuje się w przemyśle superfosfatu w ramach utylizacji fluoru fosforytowo-apatytowego.

W oddzielnej pracy uzasadniono w aspekcie technologii superfosfatu celowość wytwarzania tej soli w większej skali w wspólnym procesie obok fluorokrzemianu sodowego.

Celowość wytwarzania fluorokrzemianu potasowego w charakterze półproduktu dla innych fluorków uzależniona jest od opracowania dostatecznie prostej technologii dla dalszego jego zastosowania.

Za podstawowy etap takiej technologii uważano hydrolizę fluorokrzemianu potasowego, w której powstaje roztwór fluorku amonowego i potasowego:

$$K_2SiF_6 + 4\ NH_3 + 2\ H_2O = SiO_2 + 4\ NH_4F + 2\ KF \qquad (1)$$

O reakcji tej napisano w dostępnej nam literaturze bardzo niewiele w jednym tylko patencie [1].

Celem niniejszej pracy było zbadanie jej pod względem wartości technologicznej.

Reakcja 1 jest fragmentem ogólnego zagadnienia hydrolizy jonu fluorokrzemianowego, którą można przedstawić równaniem:

$$SiF_6^{2-} + 4OH^- = SiO_2 + 6\ F^- + 2\ H_2O \qquad (2)$$

Stałą równowagi należy wtedy wyrazić:

$$K = \frac{[F^-]^6}{[SiF_6^{2-}]\ [OH^-]^4} \qquad (3)$$

Przemiana wg r. 2 jest z punktu widzenia kinetyki pierwszego rzędu (2), (3). Składają się na nią dwie kolejno biegnące reakcje cząstkowe:

$$SiF_6^{2-} = SiF_4 + 2\,F^- \qquad (4)$$

$$SiF_4 + 2\,H_2O = SiO_2 + 4\,H^+ + 4\,F^- \qquad (5)$$

Pierwsza z nich jest bardzo wolna w porównaniu z następną, biegnącą bardzo szybko i decyduje o ogólnej prędkości hydrolizy (3).

Z tych względów szybkość hydrolizy w stałej temperaturze zależy tylko od koncentracji jonu fluorokrzemianowego, a stężenie jonów hydroksylowych, które musi być dostatecznie duże dla zapewnienia warunków statycznych, nie może mieć na nią wyraźniejszego wpływu.
W związku z tym ogólnie szybkość reakcji należy wyrazić:

$$v = k[SiF_6^{2-}] \qquad (6)$$

Z badań własnych przeprowadzonych w zakresie hydrolizy kilku fluorokrzemianów alkalicznych, wynikało:

a) hydroliza fluorokrzemianu potasowego biegnie w porównaniu z hydrolizą fluorokrzemianu amonowego i fluorokrzemianu sodowego bardzo wolno, a szybkość jej zbliża się stopniowo do zera w miarę wzrostu stężenia substratów,

b) na ogólną szybkość procesu mają w obszarze warunków interesujących technologa decydujący wpływ tylko zjawiska roztworowe, ponieważ towarzyszący im cząstkowy proces dyfuzyjny (rozpuszczenie substratu) jest w porównaniu z nimi bardzo szybki,

c) bardzo wolny przebieg hydrolizy fluorokrzemianu potasowego w zestawieniu z hydrolizą fluorokrzemianu amonowego, tłumaczy się nikłą rozpuszczalnością soli potasowej,

d) zmniejszenie się szybkości reakcji w miarę upływu czasu spowodowane jest obniżaniem się koncentracji anionu SiF_6^{2-} w wyniku stopniowego wzrostu stężenia jonów K^+.

Zgodnie z wybitnym wpływem temperatury na rozpuszczalność fluorokrzemianu potasowego należało oczekiwać, że jej wzrost wywoła nie tylko, jak to wynika z wyrażenia (6), zwiększenie szybkości hydrolizy ale i zgodnie z równaniem (3), podwyższenie równowagowej koncentracji jonów fluorkowych.

Z wcześniejszych własnych badań było poza tym wiadomo, że graniczne osiągalne stężenie jonu fluorkowego jest zależne od koncentracji amoniaku, która znowu określona jest temperaturą, stężeniem jonów amonowych oraz ciśnieniem.

W oparciu o przedstawione wiadomości nasunęła się koncepcja prowadzenia tego procesu w możliwie wysokiej temperaturze pod ciśnieniem.

W celu zbadania wpływu temperatury na szybkość procesu ciśnieniowego, mierzono zmiany stężenia jonu fluorkowego w roztworze reakcyjnym w zależności od czasu, w stałej temperaturze i w warunkach intensywnego mieszania.

Układy reakcyjne zestawiono z krystalicznego fluorokrzemianu potasowego i wody amoniakalnej zawierającej 18,5% NH_3, użytych odpowiednio w ilościach 2,5 g oraz 10 ml.

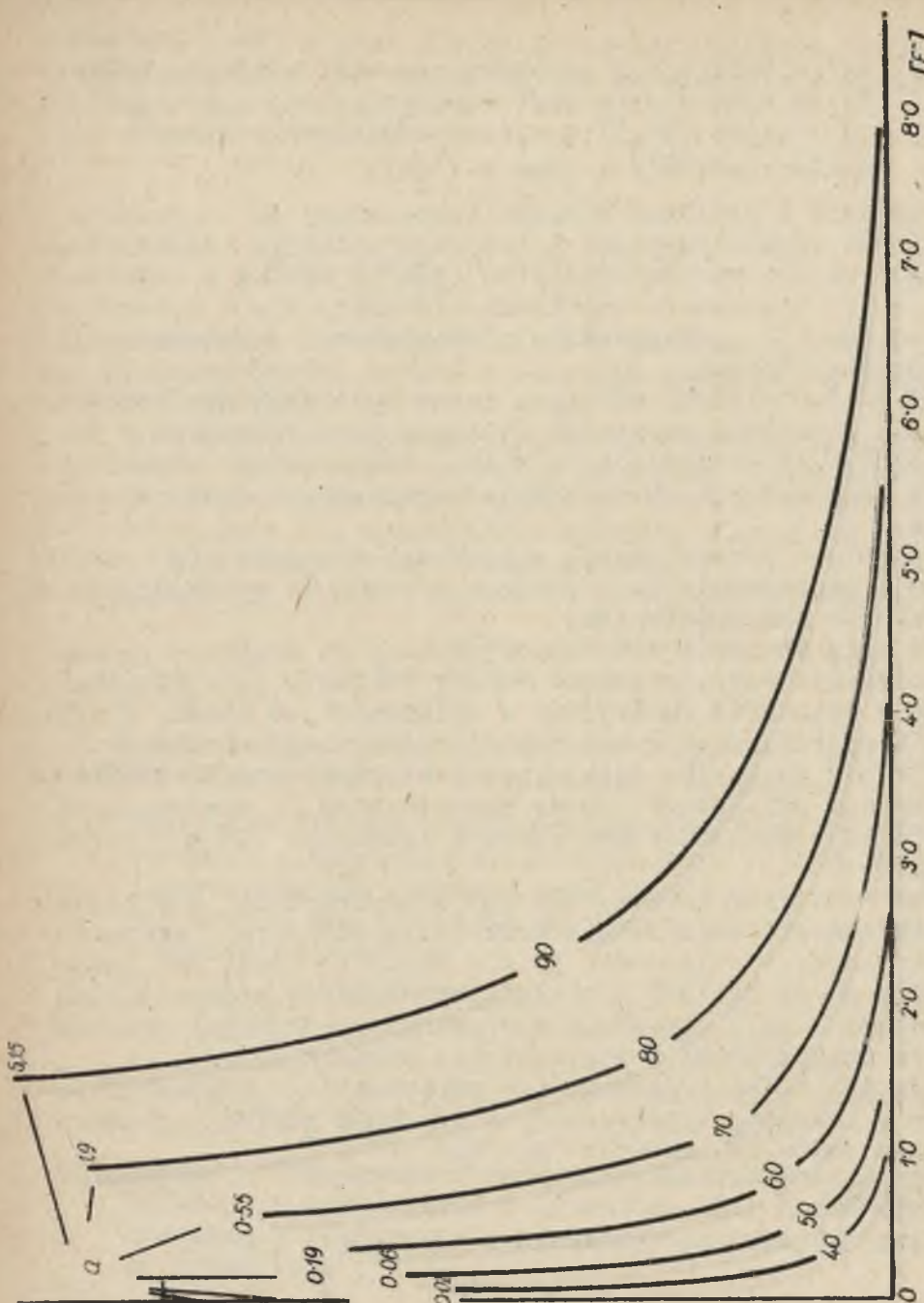
Układ reakcyjny umieszczony był w odpornym na ciśnienie kilku atmosfer, szczelnie zamkniętym szklanym naczyniu reakcyjnym, o pojemności 50 ml. Naczyniu temu, po zanurzeniu go do kąpieli o stałej temperaturze, nadawano ruch obrotowy w celu mieszania zawiesiny, wywołanego ruchem luźno umieszczonej w nim zagiętej bagietki.

Wyniki badań przedstawiono na wykresie w postaci izoterm w układzie współrzędnych: szybkość reakcji - koncentracja jonów fluorkowych R_F /min - [F].

Materiał doświadczalny dotyczy obszaru temperatur 40°-90°C.

Krzywe odpowiadają wyrazeniu na funkcję:

$$y = a \frac{1}{x^2} \qquad (7)$$



Szybkość amoniakalnej hydrolizy fluorokrzemianu potasowego w zależności od koncentracji jonu fluorkowego i temperatury

Wynika to ściśle z omówionej na wstępie teorii procesu określającej rząd reakcji oraz z przewidywanego przez autorów działania jonu potasowego.
Wyrażenie 7 wynika z następującego rozumowania:
Stężenie jonu fluorokrzemianowego określone jest wartością iloczynu rozpuszczalności:

$$I = \left[SiF_6^{2-}\right]\left[K^+\right]^2$$

a więc temperaturą i koncentracją jonu potasowego.
Ponieważ $[K^+] = 1/3\ [F^-]$ wyrażenie 6 na szybkość reakcji może być przedstawione następująco:

$$v = \frac{d[F^-]}{d\,t} = \frac{9\ k\ I}{[F^-]^2} \qquad (8)$$

Stała "a" z wyrażenia 7 odpowiada tu iloczynowi 9 k I.
Wartości "a" obliczone dla izoterm podanych na rysunku, są w zależności od temperatury następujące: 40° - 0,02; 50° - 0,06; 60°- 0,19; 70° - 0,55; 80° - 1,90; 90°-5,15;

Czas procesu (w minutach) można obliczyć dla założonego końcowego stężenia F^- na drodze całkowania:

$$t = 1/a\int\left[F^{-\,2}\right]d\left[F^-\right] = \frac{[F^-]^3}{3\ a} \qquad (9)$$

Duża zgodność wyrażenia 9 z doświadczeniami przy małych stężeniach F^- zmniejsza się stopniowo w miarę wzrostu koncentracji jonów fluorkowych.
Dlatego izotermy szybkości osiągają oś rzędnych wg wyrażenia różnego od równania 7. Przy założeniu, że v = 0 zostaje osiągnięte maksymalnie możliwe stężenie F^-. Można podać zależne od temperatury następujące ich koncentracje: w 70° - 3,8 R/1, w 80° - 5,3 R/1, w 90° -7,8 R/1,

Przedstawiona praca stwierdza słuszność koncepcji o możliwości wytworzenia w hydrolizie fluorokrzemianu potasowego roztworów stężonych w ciśnieniowym procesie wysokotemperaturowym i daje szczegółowe teoretyczne i doświadczalne podstawy do zaprojektowania procesu technologicznego.

LITERATURA

[1] Patent brytyjski nr 981 276 (1962).

[2] Hudleston L.J., Basset H.: J.Chem.Soc. 119, 403 (1921).

[3] Riss I.G.: Żurn. Obszcz.Chim. 16, 331 (1946).