

铬酸中和法去除铬酸钠电解液中硅的实验研究

叶雪梅^{1,2,4}, 田 森^{1,2,4}, 董亚萍^{1,2}, 冯海涛^{1,2},
刘 鑫^{1,2}, 李 波^{1,2}, 李 武^{1,3}, 张 波^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 青海 西宁 810008;
3. 青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要:基础原料铬酸钠的质量直接影响后续系列铬盐产品的品质。电化学氧化技术获得的铬酸钠电解液中可溶性硅在后期系列铬酸盐的制备过程中无法从自体系中去, 会残留在最终产品中进而影响后续铬盐产品的品质。为提高以铬酸钠电解液为原料制备的三氧化二铬产品品质, 研究了以铬酸为酸化剂, 调节铬酸钠电解液 pH 去除硅的方法。结果表明, 优化反应条件: 铬酸钠电解液 pH = 8, 反应温度 30 ℃, 反应时间 16 h, 搅拌速度 300 rpm。在此条件下, 铬酸钠电解液中二氧化硅浓度降至 200 mg/L 以下。以除硅后的铬酸钠电解液为原料制备的三氧化二铬纯度达 99.43%, 满足颜料级三氧化二铬纯度要求(≥99.00%)。

关键词:铬酸钠电解液; 铬酸; 硅; 三氧化二铬

中图分类号: O614.611

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2020)02-0101-08

1 前 言

Na_2CrO_4 是制备系列铬盐产品的基础原料, Na_2CrO_4 品质与其生产工艺直接相关。铬铁电化学氧化溶出技术^[1]制备的 Na_2CrO_4 电解液中含有浓度为 1.00 g/L 左右的 Na_2SiO_3 (以 SiO_2 计), 前期实验研究中发现 Na_2CrO_4 电解液中浓度为 1.00 g/L 左右的 SiO_2 对下游产品 Na_2CrO_4 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CrO_3 及 Cr_2O_3 等产品的质量有影响, 为保证相应铬化学品的品质, 设法去除 Na_2CrO_4 电解液中硅显得尤为重要^[2]。

硅是自然界普遍存在的一种元素, 与硅酸盐相关的研究成果众多^[3~5]。高品质化工产品的制备、化工生产中副产品的回收利用及工业水的

再次循环利用等领域均涉及共存硅的去除。硅的去除方法主要分为 4 类, 即化学混凝法^[6,7]、絮凝法^[8~10]、中和法^[11] 和以上 3 种方法的综合使用^[12]。无论是化学混凝法还是絮凝法, 去除碱性或者酸性原料液中的可溶性硅杂质, 都是利用硅酸盐在不同 pH 条件下的组成特点, 借助外加化学物质与不同结构硅酸盐之间的反应形成沉淀加以去除。中和法则是借助外加酸或者碱调整含硅原料液的 pH, 利用 Na_2SiO_3 在不同 pH 溶液中发生水解形成结构各异的硅酸, 进而发生缩合形成微细颗粒, 这些细微颗粒在合适的 pH、共存组分等的共同作用下, 形成硅酸沉淀而被去除^[13]。

Na_2CrO_4 电解液中硅的含量以 SiO_2 计, 为此在文中统一以 SiO_2 表示 Na_2CrO_4 电解液中的硅。本着少引入或者不引入其它化学物质的原则, 选择 H_2CrO_4 为酸化剂, 通过调节 Na_2CrO_4 电解液 pH 去

收稿日期: 2019-05-30; 修回日期: 2019-08-21

基金项目: 电化学氧化铬铁制备铬酸钠新工艺的应用基础研究(2017-ZJ-786); 绿色、清洁铬化工技术的研发及产业化示范(2016-GX-A10)

作者简介: 叶雪梅(1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事铬酸钠电解液制备三氧化二铬的应用基础研究。Email: 121638709@qq.com。

通信作者: 董亚萍。Email: dyp811@126.com。

除 Na_2CrO_4 电解液中的 SiO_2 。本文针对 Na_2CrO_4 电解液组成特点,测定了 H_2CrO_4 酸化 Na_2CrO_4 电解液的滴定曲线,研究了电解液 pH、反应温度、反应时间和搅拌速度对 SiO_2 去除率的影响;对比了以不除硅和除硅后的 Na_2CrO_4 电解液为原料,通过水热还原、高温煅烧制备的 Cr_2O_3 产品质量。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

试剂: CrO_3 , 工业品, 经过二次重结晶; Na_2CrO_4 , 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; Na_2CO_3 , 分析纯, 天津市化学试剂一厂; NaOH , 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 实验用水为二次去离子水(比电阻大于 $18.20 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

仪器: SHZ-D 型循环水式真空泵, 巩义市予华仪器有限责任公司; SevenMulti 型 pH 测试仪, 梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司; HH-S4 型电热恒温水浴锅, 北京科伟永兴仪器有限公司; RCT basic 型加热磁力搅拌器, 德国艾卡集团; ICAP6500 DUO 型等离子发射光谱仪, 美国热电公司; Epsilon3 型 X 射线荧光光谱仪, 荷兰帕纳科公司。

2.2 实验原料及分析方法

2.2.1 实验原料

Na_2CrO_4 电解液: 为 10 t/a 铬铁电化学氧化溶出扩试产品。从扩试设备中取适量的电解完成液, 经沉降分离后, 采用循环水式真空泵抽滤分离, 得到 Na_2CrO_4 电解液, 采用化学分析和仪器分析确定其组成, 见表 1。

表 1 Na_2CrO_4 电解液主要组成

Table 1 Main composition of Na_2CrO_4 electrolyte

组成	Na_2CrO_4	Na_2CO_3	NaOH	Al	Ca	Fe	Mg	SiO_2
浓度/(g/L)	281.61	70.17	40.60	34.78×10^{-3}	14.76×10^{-3}	22.60×10^{-3}	1.54×10^{-3}	638.00×10^{-3}

H_2CrO_4 溶液: 称取 250.00 g CrO_3 , 置于 500 mL 烧杯中, 用二次去离子水溶解, 移入 500 mL 容量瓶中, 用二次去离子水稀释至刻度, 摇匀。(NH_4) $_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定分析, 确定其准确浓度为 4.948 1 mol/L。

以表 1 给出的 Na_2CrO_4 电解液中 Na_2CrO_4 、 Na_2CO_3 、 NaOH 浓度为参考, 分别用分析纯试剂配制浓度为 280 g/L 左右的 Na_2CrO_4 、70 g/L 左右的 Na_2CO_3 、40 g/L 左右的 NaOH 溶液。

2.2.2 分析方法

Na_2CrO_4 浓度采用 (NH_4) $_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 滴定法; Na_2CO_3 及 NaOH 浓度采用 HCl 标液滴定法测得 Na_2CO_3 和 NaOH 总量, 加 BaCl_2 后 HCl 标液滴定法测定 NaOH 浓度, 通过计算得到 Na_2CO_3 浓度。

电解液中的 Al、Ca、Fe、Mg、 SiO_2 浓度采用 ICP-OES 测定, 测定结果取双样平均值, 测定过程控制加标回收率在 80% ~ 120% 范围内, 保证 ICP-OES 分析结果的可靠性。

Cr_2O_3 产品组成采用 XRF 分析。

2.3 实验方法

2.3.1 滴定曲线的绘制

准确移取相同体积的 2.2.1 给出的 Na_2CrO_4 电解液、 Na_2CrO_4 溶液、 Na_2CO_3 溶液及 NaOH 溶液, 分别置于 4 个洁净的烧杯中, 烧杯内加搅拌磁转子。在不断搅拌的条件下, 将 4.9 mol/L 的 H_2CrO_4 溶液通过滴定管逐滴滴加到烧杯中, 滴加过程注意控制 H_2CrO_4 溶液的滴加速度和搅拌转速, 保证烧杯内溶液在短时间内混合均匀。用 pH 计记录滴定过程中溶液的 pH, 待滴定结束后, 分别绘制 4 种不同溶液的滴定曲线。

2.3.2 H_2CrO_4 酸化除硅实验

取一定量 Na_2CrO_4 电解液, 在搅拌的条件下, 向其中滴加 4.9481 mol/L H_2CrO_4 溶液, 调节溶液 pH 至实验设定值, 置于恒定温度水浴中, 陈化反应(必要时搅拌)一段时间后, 过滤并移取一定量

滤液用于 SiO₂ 含量的分析,根据实验前后 Na₂CrO₄ 电解液中 SiO₂ 浓度的变化,由公式(1)计算 SiO₂ 去除率。

$$\eta_{\text{SiO}_2} = \frac{(\rho_1 \times V_1 + \rho_2 \times V_2 - \rho_3 \times V_3)}{(\rho_1 \times V_1 + \rho_2 \times V_2)} \times 100\% ,$$

(1)

式(1)中, η_{SiO_2} 电解液 SiO₂ 去除率(%) ; ρ_1 除硅前电解液中 SiO₂ 的浓度(mg/L) ; ρ_2 H₂CrO₄ 溶液中 SiO₂ 的浓度(mg/L) ; ρ_3 除硅后电解液中 SiO₂ 的浓度(mg/L) ; V_1 除硅前电解液的体积(L) , V_2 为 H₂CrO₄ 溶液的体积(L) ; V_3 除硅后电解液的体积(L) 。

2.3.3 Cr₂O₃ 的制备

在去除 SiO₂ 后的 Na₂CrO₄ 电解液中加入计量的 C, 水热反应条件固定为 280 ℃、6 h, 水热产物经过洗涤干燥后在设定温度条件下煅烧, 获得 Cr₂O₃ 。

3 结果与讨论

3.1 滴定曲线

H₂CrO₄ 溶液滴定 Na₂CrO₄ 电解液、Na₂CrO₄ 溶液、Na₂CO₃ 溶液及 NaOH 溶液实验结果见图 1 和表 2。

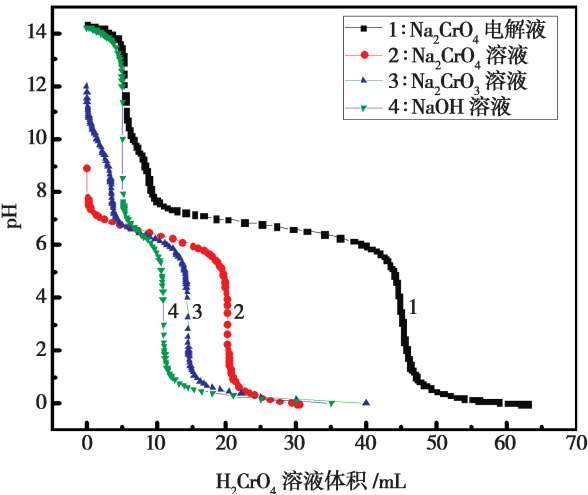
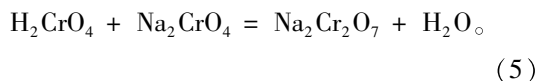
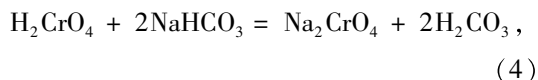
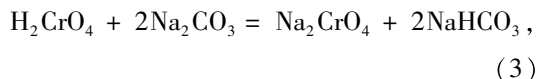


图 1 4 种溶液的滴定曲线
Fig. 1 Titration curves of four solutions

表 2 H₂CrO₄ 溶液加入体积与 Na₂CrO₄ 电解液 pH 的关系
Table 2 Relation between volume of H₂CrO₄ solution and pH value of Na₂CrO₄ electrolyte

序号	Na ₂ CrO ₄ 电解液		Na ₂ CrO ₄ 溶液		Na ₂ CO ₃ 溶液		NaOH 溶液	
	/mL	/pH	/mL	/pH	/mL	/pH	/mL	pH
1	0.00	14.31	0.00	8.90	0.00	12.01	0.00	14.23
2	5.00	13.43	0.10	7.82	0.37	10.81	4.70	13.10
3	5.70	10.84	0.23	7.59	1.27	10.11	5.19	10.01
4	6.60	10.01	1.72	7.09	1.83	9.80	5.21	8.50
5	7.00	9.79	17.86	5.59	3.10	8.94	5.28	7.63
6	8.46	8.92	20.50	1.30	3.37	8.55	5.72	7.06
7	10.00	7.68	22.50	0.54	3.71	7.56	10.26	5.59
8	43.00	5.40			4.21	7.06	11.68	1.27
9	46.54	1.29			13.18	5.58	16.40	0.50
10	50.00	0.49			15.08	1.30		
11					19.13	0.53		

图 1 给出了 H_2CrO_4 溶液滴定 Na_2CrO_4 电解液 (曲线 1)、 Na_2CrO_4 溶液 (曲线 2)、 Na_2CO_3 溶液 (曲线 3) 以及 NaOH 溶液 (曲线 4) 过程中溶液 pH 与 H_2CrO_4 溶液加入体积之间的关系, 表 2 给出了图 1 中的 4 条滴定曲线起始点及拐点对应的 pH 与 H_2CrO_4 溶液体积。滴定过程中发生的主要化学反应如下,



对照图 1 和表 2 的数据, 分析滴定曲线 1 可知, H_2CrO_4 溶液滴加体积在 5.00 mL 之前, 溶液 pH 从 14.31 降低到 13.43, 变化缓慢, 滴定曲线出现第一个平台区。随 H_2CrO_4 的继续加入, 溶液 pH 快速下降, 当 H_2CrO_4 加入体积为 5.70 mL 时, 滴定曲线出现拐点, 此时溶液 pH = 10.84; 继续滴加 H_2CrO_4 溶液, 溶液 pH 持续下降, 当 H_2CrO_4 溶液滴加量至 10.00 mL 时, 溶液 pH 变化幅度明显变缓, 滴定曲线上出现明显的拐点, 此时溶液 pH = 7.68。继续滴加 H_2CrO_4 溶液, 溶液 pH 缓慢降低, 滴定曲线出现第二个平台, H_2CrO_4 加入体积在 10.00 mL ~ 43.00 mL 之间, 溶液 pH 从 7.68 降低到 5.40; H_2CrO_4 加入体积超过 43.00 mL 时, 溶液 pH 快速下降, H_2CrO_4 溶液加入体积从 43.00 mL 增加到 46.54 mL, 溶液 pH 从 5.40 降低至 1.29; H_2CrO_4 加入体积超过 48.00 mL 时, 溶液 pH 变化缓慢, 随后 pH 趋于稳定, 滴定曲线出现第三个平台。

将图 1 中的滴定曲线 1 分别与其它 3 条滴定曲线进行对比, 结合表 2 数据, 可以得出以下结论:

1) Na_2CrO_4 电解液的滴定曲线基本上可以看作是其它 3 条滴定曲线的加和, 不同点是第 2 个平台拐点溶液碱性较强。

2) 从表 2 数据可以判断 H_2CrO_4 滴定 Na_2CrO_4 电解液过程中, 电解液中的 NaOH 、 Na_2CO_3 被 H_2CrO_4 中和, 滴定曲线 1 在 pH = 10.84 出现的拐点

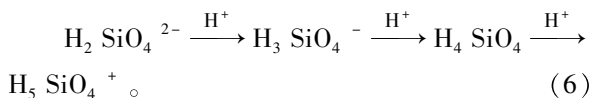
是 Na_2CO_3 被中和, 溶液中存在 $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 缓冲。

3) 当 H_2CrO_4 溶液滴加量为 8.46 mL 时, 溶液 pH 为 8.92, 对应滴定曲线出现拐点; 此时的 H_2CrO_4 溶液消耗量与表 2 中 H_2CrO_4 分别中和 Na_2CO_3 溶液 (3.10 mL) 和 NaOH 溶液 (5.21 mL) 消耗 H_2CrO_4 溶液量相对应, 由此判断电解液中的 Na_2CrO_4 基本没有被中和。

4) 当 H_2CrO_4 滴加量至 10.00 mL 时, 滴定曲线出现拐点, 自此开始滴定曲线出现平台, 电解液中的 Na_2CrO_4 、 NaHCO_3 同时与 H_2CrO_4 反应。混合溶液中存在 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{CO}_3$ 两个缓冲体系。

5) 随着 H_2CrO_4 加入量的不断增加, 溶液中 Na_2CrO_4 与 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 含量的比值不断减小, 待混合溶液的 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 缓冲体系被 H_2CrO_4 破坏, 溶液 pH 从 5.40 快速降至 1.29, 随后出现滴定曲线的第三个平台, 混合溶液进入 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{CrO}_4$ 缓冲体系。

在 Na_2CrO_4 电解液 (强碱性) 中, 硅以 $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4)$ 的形式存在^[14]。在 H_2CrO_4 滴定过程中, 电解液中的 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 不断被中和, 过程见式 (6)^[3]。结合文献^[3,5,10,11,15]可知硅的去除与溶液性质、组成及 pH 有关, 不同组成的溶液采用中和法除硅对溶液的酸度控制是不相同的。



结合 H_2CrO_4 溶液酸化 Na_2CrO_4 电解液滴定曲线, 可以判断去除 Na_2CrO_4 电解液中的 SiO_2 的 pH 最佳控制范围在 7.5 ~ 10 之间, 当 pH ≤ 7.5 时, 电解液处于 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 缓冲体系, H_2CrO_4 消耗量增加。

3.2 影响 Na_2CrO_4 电解液中 SiO_2 去除因素

3.2.1 Na_2CrO_4 电解液 pH 对除硅率的影响

由 Na_2CrO_4 电解液的滴定曲线可知, H_2CrO_4 酸化电解液的 pH 控制在 7.5 ~ 10 之间, H_2CrO_4 的消耗量较少。为验证滴定曲线的结果、确定 pH 对 Na_2CrO_4 电解液中 SiO_2 去除的影响, 控制反应温度为 70 °C、反应时间为 16 h 条件下, 考察 pH

为 5.00 ~ 11.00 时, Na_2CrO_4 电解液中 SiO_2 的去除效果, 实验结果见图 2。

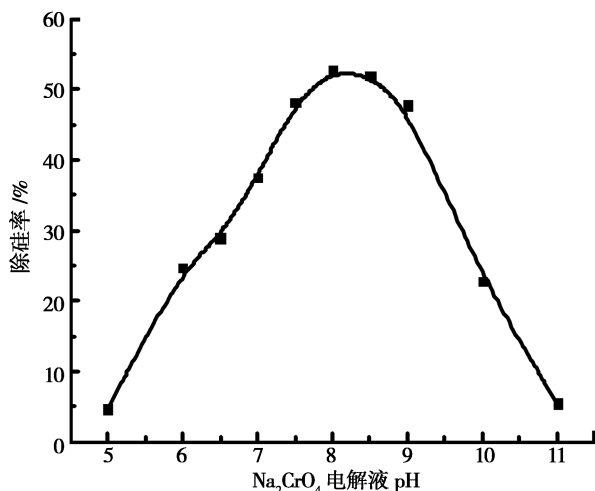


图 2 Na_2CrO_4 电解液 pH 对除硅率的影响

Fig. 2 Effect of pH value of Na_2CrO_4 electrolyte on silicon removal rate

由图 2 可知, 在 H_2CrO_4 酸化 Na_2CrO_4 电解液过程中, 随着 Na_2CrO_4 电解液 pH 的降低, 除硅率先增大后减小, 当溶液 pH = 8.00 时, 除硅率最大。结合图 1 滴定曲线 1 可知, 电解液 pH 在 8.00 ~ 9.00 时, 避开了 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 缓冲区域, 此时调节溶液 pH 消耗的 H_2CrO_4 较少。由硅酸聚合作用理论^[3]可知, 当 Na_2CrO_4 电解液 pH 在 5.00 ~ 11.00 时, 硅酸聚合作用机制是 H_3SiO_4^- 与 H_4SiO_4 聚合, 形成的二聚物以相同的机制形成三聚物及多聚物, 直至最终形成硅酸凝胶。在 H_2CrO_4 酸化 Na_2CrO_4 电解液过程中, 当溶液 pH

在 8.00 ~ 11.00 时, $\rho(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) > \rho(\text{H}_4\text{SiO}_4)$, 随着 H_2CrO_4 的加入, $\rho(\text{H}_4\text{SiO}_4)$ 增大, 硅酸聚合速度增大, 除硅率增大; 当溶液 pH = 8.00 时, 溶液中 $\rho(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) = \rho(\text{H}_4\text{SiO}_4)$, 硅酸聚合速度最大, 除硅率最大; 继续酸化, $\rho(\text{H}_3\text{SiO}_4^-)$ 不断减小, 硅酸聚合速度减小, 除硅率减小。

3.2.2 反应温度对电解液除硅率的影响

控制 Na_2CrO_4 电解液 pH 为 8、反应时间为 16 h 条件下, 考察反应温度对除硅率的影响, 实验结果见图 3。

由图 3 可以看出, 电解液中 SiO_2 的去除率随反应温度的升高而降低。当温度为 20 ~ 40 °C 时, 除硅率随温度升高降低幅度不大; 当温度为 40 ~ 70 °C 时, 随着温度的升高, 除硅率明显减小。即在室温条件下除硅率较大, 最终选择反应温度为 30 °C。有文献报道, 温度升高, 硅酸及其盐溶液中硅酸聚合速度增大^[16], 同时硅酸的溶解度也会增大^[17]。溶液体系中硅的聚合不仅受溶液酸度的影响^[5], 同时受酸化剂种类、共存盐类等的影响。在众多因素共存条件下, 采用 H_2CrO_4 调整 Na_2CrO_4 电解液 pH 去除电解液中 SiO_2 , 除硅率随反应温度的增加而降低。

3.2.3 反应时间对电解液除硅率的影响

控制 Na_2CrO_4 电解液 pH 为 8.00、反应温度为 30 °C 条件下, 探索反应时间对电解液除硅率的影响, 结果见图 4。

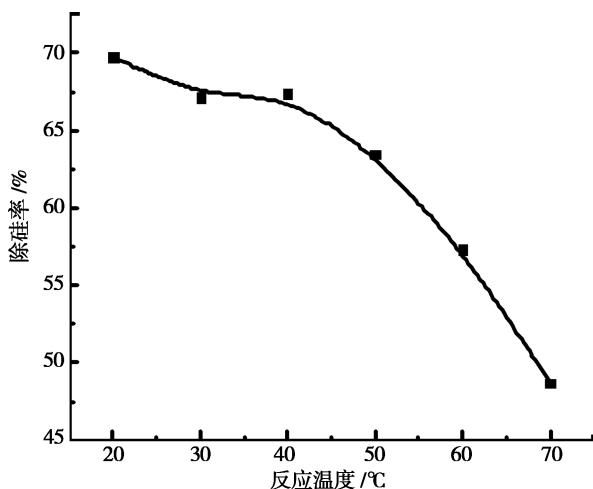


图 3 反应温度对除硅率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on silicon removal rate

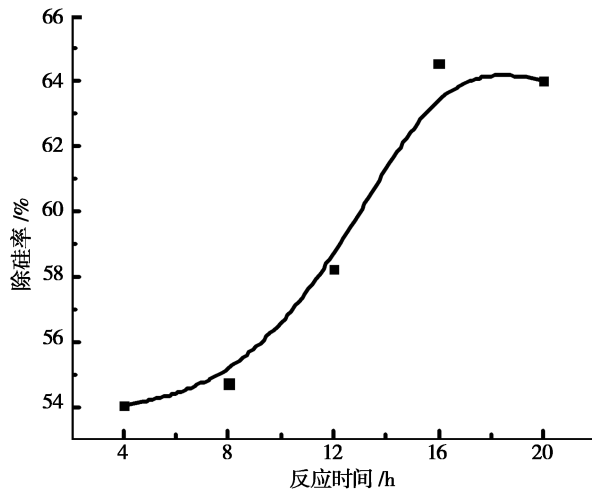


图 4 反应时间对除硅率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on silicon removal rate

由图 4 可知,随着反应时间的延长,电解液除硅率不断增大,当反应时间超过 16 h,电解液除硅率趋于平稳。实验结果表明,硅酸聚合沉降过程是一个缓慢的过程,当反应时间超过 16 h,硅酸聚合沉降过程趋于完全^[13]。因此 H_2CrO_4 中和 Na_2CrO_4 电解液去除 SiO_2 反应时间应控制在 16 h 之内。

3.2.4 搅拌速度对电解液除硅率的影响

Na_2CrO_4 电解液 pH 为 8.00、反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$,考察搅拌速度对电解液除硅率的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,随着搅拌速度的增大,电解液除硅率先增大后趋于平稳,当搅拌速度超过 300 rpm 时,搅拌速度的增加对电解液除硅率没有明显影响。在硅酸聚合过程中,搅拌起到两方面作用^[18]。一方面破坏已形成的硅氧烷键,使硅酸聚合速度减小;另一方面,加速粒子之间的有效碰撞,使硅酸聚合速度增大;后者的作用占主导作用,故搅拌能使硅酸聚合速度增大,除硅率增大。

3.2.5 H_2CrO_4 酸化电解液除硅验证实验

从电解液 pH、反应温度、反应时间及搅拌速度 4 个单因素条件实验结果可知, H_2CrO_4 溶液中和 Na_2CrO_4 电解液去除溶液中 SiO_2 的优化条件为:控制酸化后电解液 pH = 8.00,反应温度 30 $^{\circ}\text{C}$,反应时间 16 h,搅拌速度 300 rpm。在上述优化条件下的电解液除硅实验结果见表 3。

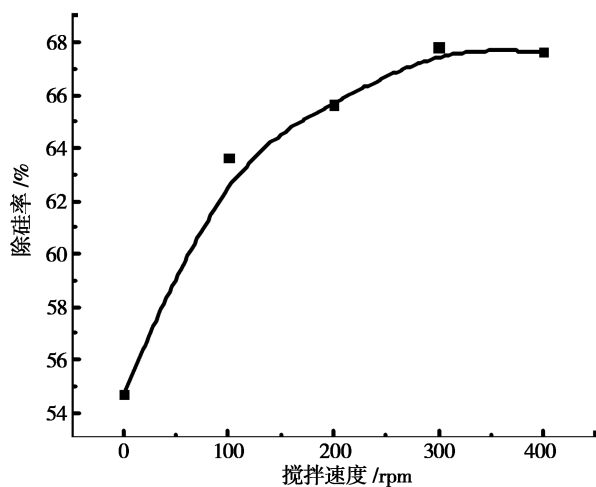


图 5 搅拌速度对除硅率的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on silicon removal rate

表 3 除硅前后的铬酸钠电解液主要微量元素组成

Table 3 Major trace elements in sodium chromate electrolyte before and after removal of silicon

序号	含量/(mg/L)			除硅率/%
	Al	Fe	SiO_2	
1	13.86	25.68	913.88	—
2	0.00	3.72	198.87	75.64

表 3 中序号 1 为 Na_2CrO_4 电解液原液,序号 2 为 H_2CrO_4 酸化除硅后的电解液。在 H_2CrO_4 酸化除硅优化条件下, Na_2CrO_4 电解液中的 SiO_2 去除率达到 75.64%,除硅后电解液中 SiO_2 浓度为 198.87 g/L。结合单因素条件实验, H_2CrO_4 酸化除硅法能将 Na_2CrO_4 电解液中的 SiO_2 含量降低到 200 mg/L 以下。同时发现 H_2CrO_4 中和法对 Na_2CrO_4 电解液中的 Al 和 Fe 具有同样的去除作用,经计算 Al 的去除率接近 100.00%,Fe 的去除率为 83.79%,这是因为溶液中的 Al 和 Fe 都可以作为除硅过程中的除硅剂^[7,12],与硅共沉淀析出。

3.3 Na_2CrO_4 电解液中硅对 Cr_2O_3 产品质量的影响

以表 4 中的除硅前后的 Na_2CrO_4 电解液为原料,在相同的实验条件下,采用水热还原—高温煅烧制备 Cr_2O_3 产品,产品组成见表。

表 4 除硅前后的 Cr_2O_3 产品组成

Table 4 Composition of Cr_2O_3 products before and after removal of silicon

序号	含量/%		
	Cr_2O_3	SiO_2	Others
1	98.98	0.43	0.59
2	99.43	0.05	0.52

表 4 中序号 1 为除硅前的电解液制备的 Cr_2O_3 产品,序号 2 为除硅后的电解液制备的 Cr_2O_3 产品。表 4 数据表明,在相同的水热还原—高温煅烧条件下,除硅后的 Na_2CrO_4 电解液制备的 Cr_2O_3 纯度明显提高,由不除硅的 98.98% 提高到

99.43%,主含量指标满足颜料级 Cr_2O_3 的纯度要求($\geq 99\%$);其 SiO_2 含量明显降低,由除硅前的0.43%降低到0.05%。

4 结 论

H_2CrO_4 溶液酸化 Na_2CrO_4 电解液滴定曲线揭示了 Na_2CrO_4 电解液与 H_2CrO_4 的反应机理,对酸化除硅 pH 的确定提供了依据。 H_2CrO_4 中和法去除 Na_2CrO_4 电解液中 SiO_2 等杂质的优化条件为:控制 H_2CrO_4 酸化后的溶液 $\text{pH} = 8.00$,反应温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 16 h,搅拌速度 300 rpm。在此条件下, Na_2CrO_4 电解液中的 SiO_2 浓度降低至 200 mg/L 以下,其中 Al、Fe 等其它共存杂质同时去除 80% 以上。 H_2CrO_4 酸化后的电解液采用水热还原—高温煅烧制备的 Cr_2O_3 产品纯度为 99.43%,达到颜料级 Cr_2O_3 纯度要求($\geq 99\%$)。

本文在不引入其它化学物质的前提下,实现了 Na_2CrO_4 电解液净化除杂的目的,有利于生产过程中物料的循环,研究结果对促进铬铁电氧化溶出技术的产业化有积极的促进和技术支撑作用。

参考文献:

- [1] 冯海涛,梁建,郑竹林,等.利用电解法制备铬酸钠溶液的装置和方法:中国,201310672022.8[P].2014-03-26.
- [2] 郭为,余志辉,王京刚,等.铬酸钠溶液中微量铝硅杂质的脱除[J].过程工程学报,2011,11(4):590-594.
- [3] 戴安邦.硅酸聚合作用的一个理论[J].南京大学学报(化学版),1963(1):1-8.
- [4] Shen X M, Ge J, Wang P, *et al.* Polymerization behavior of silicic acid with Fe^{3+} , Al^{3+} , and Ca^{2+} coexisting ions[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017.
- [5] 孙中国.硅酸盐多元体系中硅酸中间体聚合理论研究[D].山东科技大学,2011.
- [6] 刘佳媛.含钒碱浸液化学沉淀法除硅工艺研究进展[J].化工管理,2016(22):204-206.
- [7] 成宝海,韩通,谢智卓.碱性含钒溶液除硅实验研究[J].长春师范大学学报,2017,36(10):59-61.
- [8] 陈存广,邵慧萍,郭志猛,等.复合絮凝剂在钢板酸洗液除硅工艺中的应用[J].工业用水与废水,2010,41(5):84-87.
- [9] 吴江,王雨,薛天艳,等.氧氯化锆生产中转型料酸解与絮凝脱硅过程[J].过程工程学报,2013,13(6):986-991.
- [10] 邓淑华,郑文裕.制取高纯氧氯化锆过程中絮凝剂对“二次除硅”的影响研究[J].稀有金属,2000,24(3):191-194.
- [11] 和晓才.钨酸钠溶液中除硅、磷、砷工艺[J].云南冶金,2004,34(1):30-32.
- [12] 黄若愚.硫酸亚铁溶液中除硅的研究[J].广州化工,2012,40(10):92-94.
- [13] 张曦,邹晓勇.含钒液体除硅过程研究[J].无机盐工业,2008,40(4):41-43.
- [14] 戴安邦,江龙.硅酸及其盐的研究 I.硅酸聚合的速度和机制[J].化学学报,1957,23(2):14-22.
- [15] 曾辉,彭万通.用中和水解法从粗钴盐溶液中除硅[J].湿法冶金,2016,35(3):235-238.
- [16] 陈荣三,张雪琴,王伯康,等.硅酸及其盐的研究(XI)-单硅酸胶凝作用的温度效应和活化能[J].高等学校化学学报,1980,1(2):31-38.
- [17] 王金晞,陈荣三,郭腊梅,等.硅酸及其盐的研究 XVIII.硅溶胶胶粒的生长速度[J].无机化学,1985 1:67-73.
- [18] 石健,刘泉,王东升,等.搅拌速度对活性硅酸聚合的影响[J].无机盐工业,2009,41(12):39-41.

Removal of Silicon from Sodium Chromate Electrolyte by a Chromic Acid Neutralization Method

YE Xue-mei^{1,2,4}, TIAN Sen^{1,2,4}, DONG Ya-ping^{1,2},
FENG Hai-tao^{1,2}, LIU Xin^{1,2}, LI Bo^{1,2}, LI Wu^{1,3}, ZHANG Bo^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining, 810008, China*; 3. *Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining, 810008, China*; 4. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: The quality of subsequent series of chromium salt products is directly related to the quality of the basic material of sodium chromate. Soluble silicon in sodium chromate electrolyte obtained by electrochemical oxidation technology cannot be removed from the system during the preparation of subsequent series of chromates, which remains in the final products and affects the quality of subsequent chromium salt products. In order to improve the quality of chromic oxide prepared from sodium chromate electrolyte, we studied the method of removing silicon by adjusting the pH value of sodium chromate electrolyte with chromic acid as acidifier. The results showed that the optimal reaction conditions were obtained: pH value of sodium chromate electrolyte was 8, reaction temperature was 30 °C, reaction time was 16 h and stirring speed was 300 rpm. Under these conditions, the concentration of silicon dioxide in sodium chromate electrolyte was reduced to less than 200 mg/L. The purity of chromic oxide prepared from sodium chromate electrolyte after removal of silicon was as high as 99.43%, which met the purity requirement of pigment grade chromic oxide ($\geq 99.00\%$).

Key words: Sodium chromate electrolyte; Chromic acid; Silicon; Chromic oxide