

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА КРЕМНЕЗЕМА

С.А. Сагарунян, А.С. Сагарунян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Исследованы процессы электрохимической очистки кремнезема от примесей во вновь сконструированном электролизере. Показано, что при использовании метода электрохимической очистки кремнезема количество остаточного содержания примесей в кремнеземе можно довести до не более чем 10^{-4} мас.%. Показана эффективность разработанной технологии и аппарата, которые позволяют в несколько десятков раз сократить количество промывных вод, уменьшить время переработки, а также снизить трудовые и энергетические затраты. Разработанная технология и аппарат универсальные, так как их можно использовать также при очистке других нерастворимых продуктов от примесей, таких как глинозем, силикаты кальция, магния и др.

Ключевые слова: кремнезем, электролизер, анод, катод, кислота, щелочь.

Введение. Проблема получения кремнезема высокой степени чистоты, пригодного для варки специальных стекол, керамики, использования в качестве носителя катализаторов, для хроматографии, а также для получения металлического кремния, является весьма актуальной. Известно, что в Республике Армения отсутствует месторождение кварцевого песка, из которого можно получить вышеуказанный кремнезем. Однако в республике есть несколько месторождений кварцитов, имеющих промышленное значение, из которых можно получить диоксид кремния [1]. Кроме кварцитов, в республике имеется также несколько высококремнеземистых алюминийсодержащих пород (нефелиновые сиениты, перлиты и др.), при переработке которых получают щелочно-кремнеземистый раствор. С целью получения кремнезема этот раствор карбонизируют или нейтрализуют. Полученный кремнезем по чистоте не пригоден для вышеуказанных целей. Он на своей поверхности хорошо адсорбирует соду и другие металлические примеси, которые трудно поддаются водной промывке (при содержании $Na_2O = 5,5...6\%$ в осадке он больше не промывается) [2].

Постановка задачи и методы исследования. Существует несколько способов очистки кремнезема. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки.

1. Способ очистки диоксида кремния концентрированным раствором карбоната аммония [2]. Показано, что при репульсации осадка раствором карбоната аммония (концентрации $200 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$) содержание Na_2CO_3 в пересчете на сухой осадок доходит до 0,51%, а после его многократной водной промывки - до 0,25%.

Для более высокой степени очистки диоксида кремния от ионов натрия и других примесей авторами этой же работы проведена семикратная противоточная промывка предварительно очищенного кремнезема 3%-ной азотной кислотой при Ж:Т=3:1. Был получен диоксид кремния, в котором суммарное содержание примесей составило $10^{-4}\%$. Несмотря на то, что этот способ позволяет получать кремнезем, по чистоте пригодный для применения в вышеуказанных целях, однако он требует многократной промывки, больших трудовых и энергетических затрат и применения особо чистых реагентов.

2. Способ осаждения диоксида кремния из растворов силикатов щелочных металлов путем пропускания через раствор хлора или смеси его с воздухом [3]. Полученный при этом осадок кремнезема фильтруют, промывают бидистиллятом до полного удаления хлора. Несмотря на то, что, по утверждению авторов, получают кремнезем, в котором суммарное содержание примесей не превышает $10^{-4}\%$, однако, по нашему мнению, указанным способом получить такой результат затруднительно; кроме того, для промывки осадка будет использовано огромное количество бидистиллята, отходящие хлорсодержащие газы будут отравлять атмосферу. Способ не будет иметь промышленного применения.

3. Способ получения кремнезема путем карбонизации раствора метасиликата натрия углекислым газом, промывки полученного осадка от соды водой и кислотой, его обработки кислотой в гидротермальных условиях при $130\text{...}200^\circ\text{C}$ в течение 4...8 часов с последующей фильтрацией суспензии и промывкой осадка водой [4]. В этом процессе расход дистиллированной воды для промывки составляет $250 \text{ кг}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ SiO}_2$.

Несмотря на то, что данный способ позволяет получать кремнезем, пригодный для вышеуказанных целей, однако он довольно длительный и требует многократной промывки продукта.

Целью настоящей работы является получение особо чистого диоксида кремния экологически чистым и экономически выгодным способом. Для достижения указанной цели процесс очистки кремнезема от примесей проводят по разработанной нами технологии [4] в электролизере специальной конструкции, сконструированной нами [5]. Электролизер был изготовлен из

материала, устойчивого к действию кислот и щелочей. Конструкция и принцип действия электролизера представлены на рисунке.

Электролизер 1 состоит из двух ячеек, расположенных друг на друге: верхней – анодной 2 и нижней - катодной 3. Камеры разделены друг от друга сетчатой перегородкой 4 и фильтрующей тканью 5. Электроды изготовлены из малозольного термически обработанного графита, которые завернуты в фильтрующую ткань (катод 6, анод 7). Для предотвращения осаждения кремнезема в анодной камере последняя снабжена мешалкой 8 со скоростью вращения $60...70 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Лопасты мешалки расположены ниже анода. В нижней части катодной камеры установлены вентили 9 и шланг, обеспечивающие слив электролита из катодной камеры и фильтрацию пульпы очищенного кремнезема.

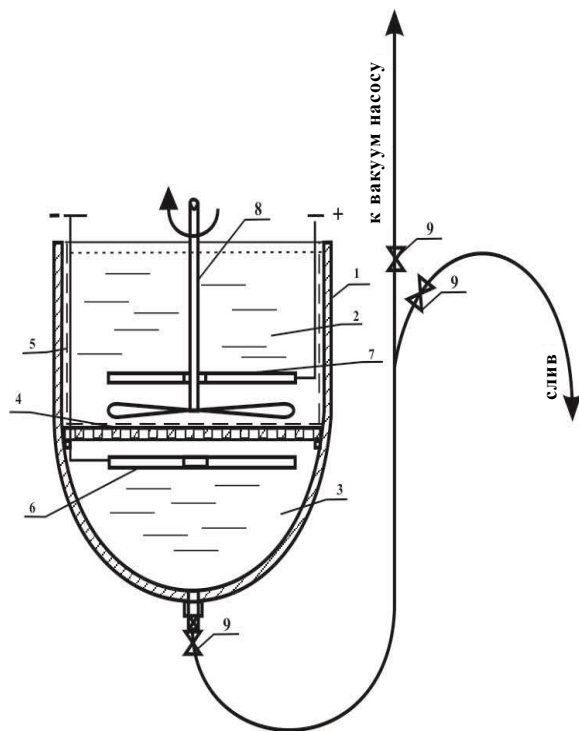
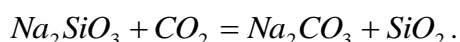


Рис. Конструкция электролизера

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Очистке от примесей подвергался кремнезем, полученный карбонизацией раствора метасиликата натрия концентрации $100 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ по $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кк}}$ (где $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кк}}$ -

каустическая часть щелочи в пересчете на оксид натрия). Карбонизация раствора проводилась при $75...80^{\circ}C$. В этом процессе содержание CO_2 в газовой смеси составляло 12%.

Процесс карбонизации продолжался до полного превращения каустической щелочи в карбонатную. В процессе карбонизации протекает следующая реакция:

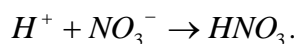
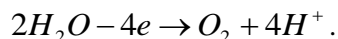


После декантации и фильтрации полученной пульпы и промывки аморфного кремнезема горячей водой при соотношении Ж:Т=10:1,0 содержание Na_2O в кремнеземе доходило до $\sim 5,5$ мас.%; при дальнейшей промывке кремнезема больше не очищалось.

С целью дальнейшей очистки кремнезема от примесей в анодную камеру подавали раствор азотной кислоты концентрации 63,5% в количестве 162 мл, исходя из расчета эквивалентного содержания Na_2O и других примесей, содержащихся в 1 кг SiO_2 (в пересчете на сухое вещество). После чего дистиллированной водой доводили объем до 5 л.

Для предотвращения осаждения кремнезема и разрушения его комкованных агрегатов, в которых заключена часть катионов растворимых примесей и нерастворимых солей, пульпа постоянно перемешивалась. В этом процессе катионы примесей вступают в реакцию с азотной кислотой, и образуются хорошо промываемые растворимые соли, которые увеличивают электропроводность электролита, благоприятствуя процессу электролиза.

Катодную камеру тоже заполняли раствором азотной кислоты концентрации ~ 20 г·дм⁻³. После включения электролизера ионы металлов переходят в катодную камеру, нейтрализуются и по окончании процесса удаляются. Так как ионы NO_3^- являются анионом кислотного остатка оксокислоты, то он окислению не подвергается; в анодной камере происходит электрохимическое окисление молекул воды по схеме

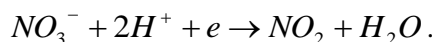
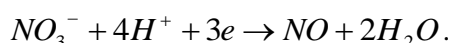
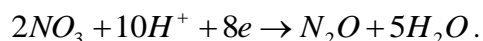


Исходя из этого, концентрация ионов NO_3^- в анодной камере не меняется, поэтому сила тока и электропроводность электролита в течение времени не менялись.

Поскольку в процессе электролиза концентрация ионов в анодной камере в течение времени почти не изменяется, её можно использовать для очистки

нескольких порций SiO_2 (до 10 и более) и после корректировки слива вернуть в процесс.

Так как в катодной камере тоже присутствуют ионы NO_3^- , они могут восстанавливаться по следующей схеме:



Наличие этих реакций снижает катодный выход по току. Выделяющиеся газы время от времени выводятся через шланговое соединение и поглощаются. Раствор, содержащий незначительное количество катионов примесей, после корректировки можно использовать несколько раз, после чего подвергнуть обезвреживанию.

Электрохимическая очистка кремнезема проводилась при различных напряжениях и силе тока. Опыты показали, что глубина очистки кремнезема пропорциональна прикладываемому напряжению. Наиболее выгодно проводить очистку при невысоких напряжениях, так как при этом (более 150 В) происходит быстрое закипание электролита, вследствие чего увеличиваются энергозатраты. При более низких напряжениях процесс очистки происходит медленно, что экономически невыгодно.

Исходя из вышеизложенного, дальнейшая очистка кремнезема от примесей проводилась при напряжении 120 В и силе тока 10 А, при этом плотность тока на электродах $i=0,5 \text{ A} \cdot \text{дм}^{-2}$.

В процессе электролиза через каждые 15 мин из пульпы отбиралась проба, которая фильтровалась, промывалась при соотношении Ж:Т=5:1, после чего определялось количество примесей. Результаты анализов приведены в таблице.

После завершения процесса очистки при помощи шлангового соединения католит опорожняется и сохраняется для дальнейшего использования. Далее шланг соединяется с вакуум-насосом, а пульпа анодной камеры фильтруется, фильтрат используется для переработки новой порции кремнезема. Осадок промывается дистиллированной водой при соотношении Ж:Т=5:1. Для удаления OH^- групп промытый осадок обжигается при 1230...1300⁰С [6] и используется для вышеуказанных целей.

Таблица

Зависимость остаточного содержания примесей, находящихся в кремнеземе, от энергозатрат

U, В	I, А	Время, мин	Содержание примесей, %	Энергетические затраты, кВт·ч·кг ⁻¹
120	6,0	0 (исх.)	5,5	-
		15	1,35	0,18
		30	0,32	0,36
		45	0,14	0,54
		60	0,06	0,72
		75	$3 \cdot 10^{-3}$	0,90
		90	$1 \cdot 10^{-3}$	1,08
		115	$1 \cdot 10^{-4}$	1,26
		120	$\leq 1 \cdot 10^{-4}$	1,44

Выводы

1. Проведена очистка кремнезема от катионов щелочных металлов и других примесей с использованием разработанной нами технологии и сконструированного электролизера
2. Показана эффективность разработанной технологии и аппарата, которые позволяют в несколько десятков раз сократить количество промывных вод, уменьшить время переработки, а также снизить трудовые и энергетические затраты.
3. Разработанная технология и аппарат универсальные, так как их можно использовать также при очистке других нерастворимых продуктов от примесей, таких как глинозем, силикаты кальция, магния и др.
4. В результате получен кремнезем высокой степени чистоты.

Литература

1. Исследование процессов переработки кварцитов в кварцевый песок / С.А. Сагарунян, А.Г. Арустамян, А.М. Саркисян и др. // Хим. ж. Армении. - 2007.- Т. 60, №3. - С.457-463.
2. Патент РФ № 381603, СО1В 33/12. Способ получения двуокиси кремния / М.Г. Манвелян, К.С. Абаджян, А.М. Оганян, Ш.С. Хачкаванян. – Оpubл. 1973.
3. Патент РФ № 676550, СО1В 33/12. Способ получения двуокиси кремния / М.В. Мовсисян, М.Е. Манукян, А.А. Варужанян, Д.К. Израелян, Ш.К. Манукян. – Оpubл. 1979.

4. Արտոնագիր № 2224 А, С01 F 7/46. Այլումինի միացությունների էլեկտրաքիմիական մաքրման եղանակ / **Ս.Ա. Սահարունյան, Ի.Մ. Մակարյան, Է.Մ. Նազարյան, Ա.Մ. Սարգսյան, Ա.Ս. Սահարունյան.** – 2008:
5. Արտոնագիր № 2324 А, С25 С 7/00. Այլումինի հիդրօքսիդը նատրիումի իոններից մաքրող էլեկտրոլիզարար / **Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Ս. Սահարունյան.** – 2009:
6. Патент РФ № 776994, С03 С 3/06, С01В 33/12 . Способ получения кварцевого стекла / **А.А. Варужанян, Л.В. Конская, Р.П. Карлов, Э.Л. Оганесян.** – Опубл. 1980.

*Поступила в редакцию 24.08.2016.
Принята к опубликованию 22.12.2016.*

ՍԻԼԻԿԱԿՈՂԻ ՄԱՔՐՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Ս. Սահարունյան

Ուսումնասիրվել են սիլիկահողը խառնուրդներից էլեկտրաքիմիական եղանակով մաքրման պրոցեսները նոր կառուցվածքի էլեկտրոլիզարարում: Ցույց է տրվել, որ նշված եղանակը թույլ է տալիս խառնուրդների մնացորդային պարունակությունը սիլիկահողում հասցնել 10^{-4} զանգ. -ից քիչ քանակի, ինչպես նաև տվյալ եղանակի կիրառման դեպքում մոտ քսան անգամ կրճատվում է սիլիկահողի լվացման համար օգտագործվող քիմիապես մաքրված ջրի քանակը և մոտ տասը անգամ՝ էներգետիկ ու աշխատանքային ծախսերը:

Առանցքային բաներ. սիլիկահող, էլեկտրոլիզարար, անոդ, կատոդ, թթու, հիմք:

ELECTROCHEMICAL PURIFICATION OF SILICA

S.A. Saharunyan, A.S. Saharunyan

The processes of electrochemical purification of silica from impurities in the newly designed electrolyser are investigated. It is shown that at using the method of electrochemical purification of silica, it is possible to decrease the residual quantity of impurities to less than 10^{-4} wt.%. The efficiency of the developed technology and the apparatus are shown which allow to reduce the consumption of chemically purified water (for silica rinsing) by twenty times and by ten times - the power and labor expenses as well as to reduce the processing time. The developed technology and the apparatus are universal, as they can also be used at purifying other insoluble products from impurities, such as alumina, calcium, magnesium, silicates, etc.

Keywords: silica, electrolyser, anode, cathode, acid, alkali.