

钛白废酸中亚铁结晶过程的实验研究

段兰娟¹, 叶世超^{1*}, 文 军²

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 四川龙蟒钛业股份有限公司, 四川 绵竹 618200)

摘要:针对硫酸法钛白工艺中亚铁结晶效率低的问题, 模拟实际生产过程建立了配酸冷却结晶实验装置, 研究了结晶料液温度、熟化时间、过饱和度、杂质质量分数对结晶过程的影响。研究表明, 实验范围内, 不同熟化温度下熟化时间对结晶过程影响程度不同; 在高温下延长熟化时间或者降低配酸质量分数, 游离酸质量分数会降低, 但滤酸中的杂质质量分数升高; 返酸量越大, 亚铁渣游离酸质量分数越低; 杂质钛增加硫酸亚铁在溶液中的介稳区宽度。

关键词:钛白废酸; 硫酸亚铁; 配酸; 结晶

中图分类号: P578.7; TQ026.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)09-0092-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.09.022

Study on crystallization of ferrous sulfate from titanium white waste sulfuric acid

DUAN Lan-juan¹, YE Shi-chao^{1*}, WEN Jun²

(1. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. LoMon Titanium Industry Co., Ltd., Mianzhu 618200, China)

Abstract: A device has been established for simulating the actual production process of ferrous sulfate to get better products. The effects of factors, such as crystallization temperature, aging time, supersaturation and the impurity content existing in the process, are discussed to increase the particle diameter. The results show that the aging time under different temperature conditions has different effects on the crystallization. Extending aging time at high temperature or reducing the concentration of mixed acid can result in the reduction of the sulfate acid content or the increase of the amount of the returned filtration residue. Titanium impurities increase the width of ferrous sulfate crystallization metastable zone in sulfuric acid.

Key words: waste sulfuric acid; ferrous sulfate; mixed acid; crystallization

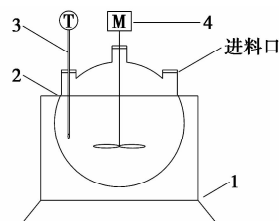
目前我国主要采用硫酸法生产钛白粉^[1-2], 每生产 1 t 二氧化钛将产生 4.5 ~ 6 t 质量分数为 20% ~ 25% 的废酸^[3-5], 废酸的治理与综合利用是解决环境污染和企业生存的一项重要工作^[6]。加酸冷却结晶法处理废酸最具发展前景^[7-9]。将硫酸、磷酸盐、钛白粉三大生产系统进行整合, 把钛白废酸浓缩至 25%, 回收偏钛酸后得到清澈废酸, 再与 98% 的浓硫酸混配得到质量分数为 55% 的滤酸和亚铁渣, 滤酸供钛精矿酸解、磷化工萃取或磺酸吸收之用。亚铁渣主要为一水硫酸亚铁, 用于与硫磺掺烧制备硫酸^[10]。由于亚铁渣的游离硫酸质量分数较高, 在放置过程中易变稀结团, 影响运输, 且掺烧能耗高。目前, 国内外关于此结晶过程研究较少。笔者从废酸中亚铁结晶主要影响因素出发, 探究料液温度、熟化时间、过饱和度、杂质质量分数对结晶过程的影响, 以期获得结晶最佳条件, 增大硫酸亚铁

晶体粒径, 降低滤饼游离酸质量分数, 为有效利用亚铁渣提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验装置及流程

结晶实验装置如图 1 所示。



1—数显调温电热套; 2—圆底烧瓶; 3—温度计;
4—数显电动搅拌器

图 1 结晶实验装置图

将一定量的钛白废酸升温至 60℃ 后停止加热,

收稿日期: 2016-03-01

作者简介: 段兰娟(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业结晶, lanjuanduan@sina.com; 叶世超(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事流态化技术、工业结晶研究, 通讯联系人, shichaoye@sina.com。

按比例加入常温 98% 的浓硫酸,搅拌速率为 200 r/min,降温到一定温度后,立即用 G2 玻砂过滤。

1.2 试剂与仪器

实验中所用的主要原料为预浓缩后的钛白废酸,其主要组成如表 1 所示,所用主要仪器如表 2 所示。

表 1 预浓缩钛白废酸的主要成分及质量分数 %

组分	酸	TFe	Fe ²⁺	TiO ₂
质量分数	25.67	4.83	4.67	0.50

表 2 实验仪器一览表

实验仪器	型号/规格	生产厂家
数显调温电热套	HDM-3000	金坛市华龙试验仪器厂
恒温水浴锅	HH-6	金坛市金城国胜实验仪器厂
数显电动搅拌器	JJ-6	金坛市华龙实验仪器厂
电子天平	BSA224S	赛多利斯科学仪器有限公司
电子天平	A21002	上海精科天平
水环式真空泵	SK-0.4	淄博真空设备厂有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1A	北京中兴伟业仪器有限公司
扫描电子显微镜	JSM-6390A	日本电子株式会社(JEOL. Ltd.)

2 实验结果与讨论

2.1 料液温度对结晶的影响

当料液温度分别为 50、65、80℃ 时,滤酸与亚铁渣的主要组成如表 3 所示,不同结晶温度下亚铁渣的电镜扫描图如图 2 所示。由图 2 与表 3 可知,料浆温度较高时,晶粒细小且均匀度较差,滤饼酸质量分数较高。当料浆温度降低到一定温度后,晶体在粒径、均匀度及滤饼酸质量分数上相差不大。这是

由于 65℃ 下滤酸中总铁质量分数已低至 0.25%,结晶趋于稳定。考虑到亚铁渣的过滤性能以及时间效益,结晶终点温度定为 65℃ 最佳。

表 3 不同结晶温度下亚铁渣与滤液的质量分数 %

组分	酸	Fe ²⁺	TFe	TiO ₂
55 酸-50℃	56.31	0.23	0.25	0.019
55 酸-65℃	57.02	0.24	0.25	0.019
55 酸-80℃	54.82	0.46	0.47	0.025
亚铁渣-50℃	14.47	19.59	19.80	2.128
亚铁渣-65℃	14.87	19.39	19.64	2.122
亚铁渣-80℃	20.48	16.98	17.06	1.918

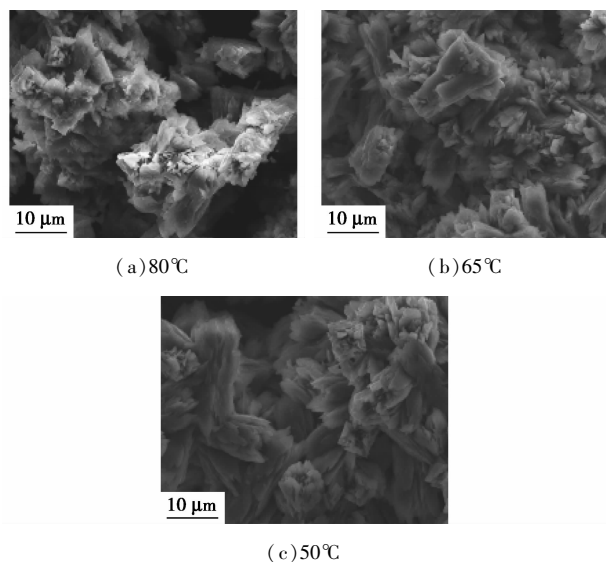


图 2 不同结晶温度下亚铁渣的电镜扫描图

2.2 熟化时间对结晶的影响

结晶温度降至 65℃ 后,分别保温熟化 0.5、2.5、3.5 h 后过滤,得到的滤酸与亚铁渣组成如表 4 所示,65℃ 下不同熟化时间的亚铁渣电镜扫描图如

(上接第 91 页)

[4] Peng Z, Changlu S, Zhenyi Z, *et al.* In situ assembly of well-dispersed Ag nanoparticles (AgNPs) on electrospun carbon nanofibers (CNFs) for catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(8): 3357-3363.

[5] Zhang J, Ge X, Wang M, *et al.* Colloidal silver deposition onto functionalized polystyrene microspheres [J]. *Polymer Chemistry*, 2011, 2(4): 970-974.

[6] Dong A G, Wang Y J, Tang Y, *et al.* Fabrication of compact silver nanoshells on polystyrenespheres through electrostatic attraction [J]. *Chemical Communications*, 2002, 4(4): 350-351.

[7] Jackson J B, Halas N J. Silver nanoshells: Variations in morphologies and optical properties [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(14): 2743-2746.

[8] Kobayashi Y, Salgueiriño-Maceira V, Liz-Marzán L M. Deposition of silver nanoparticles on silica spheres by pretreatment steps in electroless plating [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(5): 1630-1633.

[9] Hu Y G, Zhao T, Zhu P L, *et al.* Preparation of monodisperse polystyrene/silver composite microspheres and their catalytic properties [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(5): 401-409.

[10] 张高文, 叶莹, 杨侃, 等. 无皂乳液聚合法合成阴离子 PS 微粒及粒径控制 [J]. *高分子通报*, 2013(05): 60-64.

[11] Zhang F, Cao L, Yang W. Preparation of monodisperse and anion-charged polystyrene microspheres stabilized with polymerizable sodium styrene sulfonate by dispersion polymerization [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 211(7): 744-751.

[12] 陈明月, 董丽红, 韩明娟, 等. 聚苯乙烯/银核/壳复合微球的制备及其表征 [J]. *分子科学学报*, 2014, 30(5): 383-389. ■

图3所示。由表4及图3可知,滤酸总铁质量分数均在0.4%,65℃下延长保温时间对晶体粒度与亚铁渣酸质量分数的影响并不显著。这是由于实验过程中料液温度降至65℃时,亚铁已基本完全析出。

表4 65℃下不同熟化时间的滤酸与亚铁渣的

组分	质量分数				%
	酸	TFe	Fe ²⁺	TiO ₂	
55酸-0.5 h	53.23	0.49	0.46	0.027	
55酸-2.5 h	52.85	0.48	0.45	0.024	
55酸-3.5 h	53.41	0.41	0.39	0.023	
亚铁渣-0.5 h	15.77	18.37	17.81	2.256	
亚铁渣-2.5 h	16.24	18.15	17.78	2.267	
亚铁渣-3.5 h	14.77	19.13	18.52	2.285	

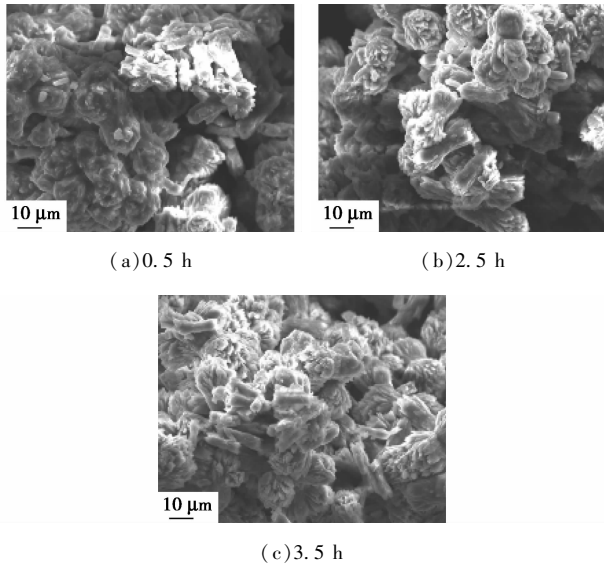


图3 65℃下不同熟化时间亚铁渣的电镜扫描图

结晶温度降至95℃,保温熟化1.5 h后过滤,所得滤酸与亚铁渣的组成如表5所示。实验过程中,料浆温度刚降至95℃时,只有极少量亚铁析出,随着熟化时间的延长,亚铁大量析出。由表5可知,滤酸中的总铁质量分数只有0.82%,亚铁基本完全析出,滤饼酸质量分数较低。说明在高温段,过饱和度低,延长熟化时间或者缓慢降温,可以增大晶体粒径,从而降低滤饼酸的质量分数。

表5 95℃下延长熟化时间后滤酸与亚铁渣的

组分	质量分数				%
	酸	Fe ²⁺	TFe	TiO ₂	
55酸	52.69	0.78	0.82	0.042	
亚铁渣	14.11	19.65	19.66	2.248	

2.3 配酸浓度对结晶的影响

改变钛白废酸与浓硫酸的加料质量比,不同质量比配酸下的滤酸与亚铁渣的组成如表6所示,不同质量分数配酸下的亚铁渣电镜扫描图如图4所示。由表6及图4可看出,较低配酸质量分数下的亚铁渣游离酸质量分数较低,且晶体粒径较大,表面更为圆滑规整。表明低饱和度氛围更有利于晶体长大。但配酸质量分数降低,相应滤酸中总铁质量分数增大1倍,杂质质量分数升高。滤酸质量变差影响其循环利用,还需进一步除杂。

表6 配酸质量分数对滤饼酸质量分数的影响

组分	酸	TFe	Fe ²⁺	TiO ₂	%
55酸	53.46	0.48	0.45	0.024	
45酸	48.64	0.82	0.76	0.033	
55酸亚铁渣	13.43	20.42	20.28	2.289	
45酸亚铁渣	10.95	21.29	21.30	2.541	

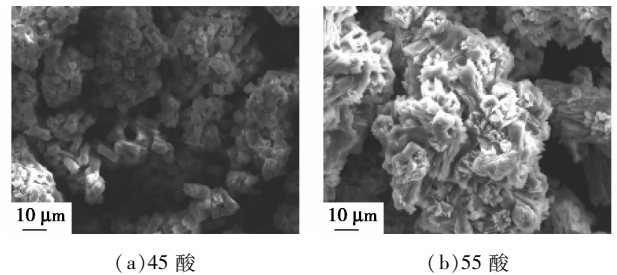


图4 不同质量分数配酸下亚铁渣的电镜扫描图

2.4 返酸对结晶的影响

依次增大返酸量后,所得滤酸与亚铁渣组成如表7所示,亚铁渣电镜扫描图如图5所示。由表7及图5可知,在实验范围内,返酸量增大,亚铁渣酸质量分数降低,晶体粒径越大。实验过程中,返酸量越大时,溶液开始浑浊时间分别为4、8、11s,即晶粒析出时间越慢。表明在较低饱和度下,晶粒的生长条件较好,晶体粒径有望增大。但是返酸系统由于杂质影响并不稳定,不易操作控制。

表7 不同返酸量下滤酸与亚铁渣的组成

组分	酸	TFe	TiO ₂	%
55酸-1	52.76	0.49	0.024	
55酸-2	52.43	0.48	0.024	
55酸-3	52.58	0.38	0.024	
亚铁渣-1	13.62	20.62	2.289	
亚铁渣-2	13.08	20.79	2.293	
亚铁渣-3	11.70	21.23	2.391	

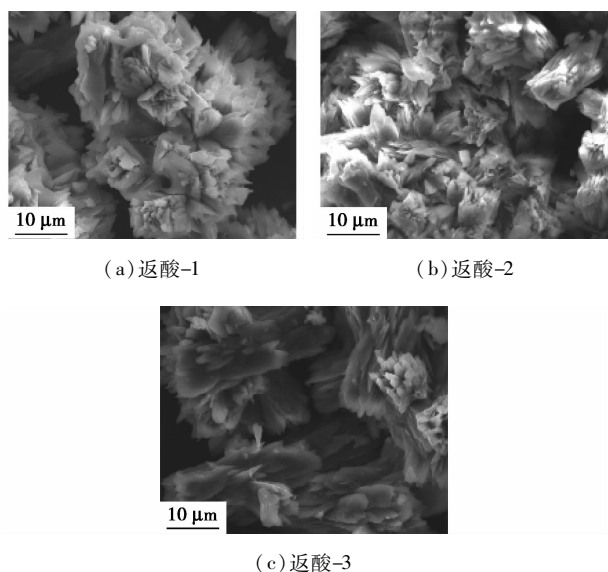


图5 不同返酸量下亚铁渣的电镜扫描图

2.5 杂质钛对结晶的影响

钛白废酸与除钛后废酸的主要组成如表8所示。将除钛前后的废酸分别与浓硫酸混配,得到的滤酸亚铁渣的主要组成如表9所示,其亚铁渣电镜扫描图如图6所示。由表9及图6可知,废酸除钛后配酸所得亚铁渣的颜色更接近一水硫酸亚铁的灰白色,亚铁晶体表面更为圆整规则。在实验过程中,未除钛废酸在配酸完成后一段时间,料液才出现明显浑浊,而除钛废酸在配酸过程中,亚铁大量析出。这主要是由于已析出的钛吸附在亚铁晶面上,从而影响溶质长入晶面,而溶液中杂质钛的存在增大了硫酸亚铁在溶液中介稳区的宽度,延长了亚铁结晶体系的非稳态存在时间。

表8 钛白废酸除钛前后的主要成分及质量分数 %

组分	酸	TFe	TiO ₂	P ₂ O ₅
未除钛废酸	24.67	4.70	0.49	—
除钛后废酸	24.38	4.56	0.028	0.22

表9 不同质量分数钛下滤酸与亚铁渣的组成 %

组分	酸	TFe	TiO ₂	P ₂ O ₅
55酸-未除钛	53.19	0.43	0.015	—
55酸-除钛	52.50	0.37	0.017	0.23
亚铁渣-未除钛	11.29	21.58	2.390	—
亚铁渣-除钛	11.46	22.60	0.110	0.059

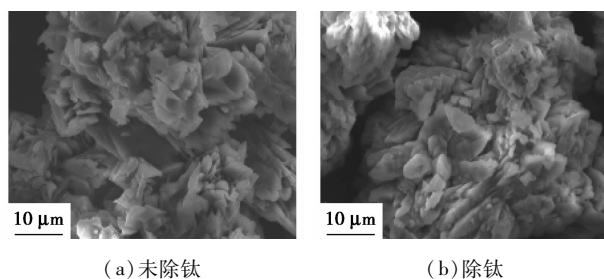


图6 不同杂质钛质量分数下亚铁渣的电镜扫描图

3 结论

(1) 亚铁结晶终点温度以65℃为宜。

(2) 不同熟化温度下,熟化时间对结晶的影响程度不同;95℃熟化温度下,熟化时间对结晶影响较大;高温下延长一定的熟化时间,亚铁基本上完全析出,晶体粒径偏大。

(3) 低饱和度氛围有利于晶体长大。较低酸质量分数有利于亚铁晶体的生长;返酸量较大时,晶体粒径较大,滤饼酸质量分数较低。

(4) 溶液中杂质钛的存在能够增加硫酸亚铁在溶液中的介稳区宽度。

参考文献

- [1] 张益都. 硫酸法钛白粉生产技术创新[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 裴润. 硫酸法钛白粉生产[M]. 北京:化学工业出版社,1987.
- [3] Zhou Zhiming, Liu Zhonghai. Concentrating dilute sulfuric acid by sprayevaporator[J]. Chemical Engineering and Processing, 2007, (46): 1310 - 1316.
- [4] 陈玲. 钛白粉生产硫酸废液中铁的脱除过程研究[D]. 上海:华东理工大学,2015.
- [5] 李亮. 国内外钛白废酸综合治理及回收利用研究现状[J]. 湿法冶金, 2010, 9(3): 150 - 157.
- [6] 王和庆. 溶析结晶法脱除钛白废酸中硫酸亚铁盐的研究[D]. 上海:华东理工大学,2013.
- [7] Liu Junmei. Methods of recovering ferrous sulfate from pickling liquid waste[J]. Plating and Finishing, 2014, 36(4): 19 - 20.
- [8] 王光华, 查振林, 李健, 等. 钢铁工业硫酸酸洗废液的处理[J]. 工业安全与环保, 2009, 35(8): 13 - 16.
- [9] 杨代生. 采用废硫酸液冷却结晶分离法生产硫酸亚铁[J]. 四川冶金, 2007, 29(1): 33 - 34.
- [10] 文军, 全芳, 曾小林, 陈玲. 一种钛白废酸的回收方法: 中国, CN104140082A[P]. 20114 - 11 - 12. ■