

探讨硫酸法钛白粉生产工艺中间体偏钛酸中的除铁技术

何树凤 (山东道恩集团有限公司, 山东 龙口 265700)

摘要: 本文使用原料为偏钛酸, 具体对三种除铁方法效率进行分析。针对洗涤液而言, 铁含量、固体铁含量分别使用分光光度法、火焰原子吸收法完成测量。建立在有效实验基础上, 完成实验结果分析。结果显示, 三种除铁方法相比较, 借助陶瓷膜洗涤, 应用效果较为明显, 连续操作性更佳, 分散性良好。

关键词: 偏钛酸; 二氧化钛粉体; 无机陶瓷膜洗涤分离

偏钛酸原料为钛铁矿, 通过使用硫酸法钛白粉生产工艺, 经微压水解而成。在水洗后, 偏钛酸表现为氢氧化高铁形式, 在高温煅烧下, 将生成氧化铁。铁含量超过 $30 \mu\text{g/g}$, 在金红石二氧化钛中, 表现为黄色, 超过 $90 \mu\text{g/g}$, 在锐钛型二氧化钛中, 其白度出现变化。微量铁作为活性靶点, 能够改变二氧化钛颜料性能, 可通过降低铁杂质含量, 提升水洗效率, 保障二氧化钛质量。

1 试验原料

本文使用仪器包括离心机、真空泵、无机陶瓷膜分离器、可见分光光度计、原子吸收分光光度计。使用原料为偏钛酸, 试剂为 HONH_3Cl 、 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ 、 HCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

2 实验方法

①离心洗涤分离: 经水解, 将 20mL 去离子水添加在 2g 偏钛酸中, 经离心洗涤分离, 完成除铁; ②抽滤洗涤分离: 稀释去离子水后, 提取剂量为 200mL, 水解偏钛酸浆液后, 提取剂量为 20g, 两者混合, 以抽滤洗涤除铁; ③无机陶瓷膜洗涤分离: 完成偏钛酸水解, 提取剂量为 200g, 并取去离子水, 剂量为 2000mL, 添加其中, 使用无机陶瓷膜, 完成洗涤分离并除铁。其中, 基于固液分离过程, 为有效观察除铁效果, 可另外添加适量水, 或者选择 pH 值不同水进行添加。

3 方法分析

测量滤液铁含量, 工具使用分光光度计, 经 500°C 温度条件, 完成煅烧。测量固体铁含量, 方法使用火焰原子吸收法。比较试验结果。水溶液测量铁离子含量, 二氧化钛粉体测量铁残留量。方法使用邻二氮菲分光光度法、火焰原子吸收法。

4 试验结果

4.1 除铁效果与洗涤水用量的关系

在水解后, 提取偏钛酸浆液, 剂量为 20g, 并添加去离子水, 剂量为 200mL, 加以稀释, 进行固液分离。固液分离方法包括抽滤、离心以及陶瓷膜洗涤分离。结合整个洗涤过程, 应注意合理加入去离子水, 并在洗涤后, 对水溶液进行收集, 提取待测滤液, 剂量为 0.5mL, 完成稀释, 最终形成 25mL 溶液。吸光度值测量以分光光度计法完成, 利用计算公式, 明确铁含量。获取洗涤溶液体积, 并将其作为参考依据, 完成计算, 获取总体铁含量^[1]。结果显示, 在洗涤水量提高的情况下, 水溶液铁总质量同样升高, 用水量超过 500mL, 铁洗涤难度较高, 超过 700mL, 铁总质量不变。说明, 对比除铁效果, 陶瓷膜分别高于抽滤、离心洗涤分离, 效果最佳。集中将三种洗涤分离方式进行对

比, 物理方式差异明显。以离心洗涤分离为例, 固液分离需要使用离心机, 通过高速旋转实现。但是由于偏钛酸三次粒子铁离子吸附良好, 在离心沉降之后, 偏钛酸处于底部, 这时, 如果水量增加, pH 随之升高, 同时, 铁离子表现为氢氧化物沉淀形式, 分离难度提升, 往往需要借助反复多次打浆、洗涤, 才能够完成除铁。而基于抽滤洗涤分离, 整个工作流程以去离子水流程作为依托, 带出水离子, 完成除铁。但是在分离中, 一旦滤饼呈现紧密状态, 将会直接影响洗涤效率。借助陶瓷膜洗涤分离, 通过使用无机陶瓷膜, 利用错流洗涤方式, 并进一步将在线反冲技术应用其中, 在洗涤过程中, 不存在滤饼, 可进行原位洗涤, 与上述两种方式相比, 洗涤效率显著提升。

4.2 除铁效果与洗涤水 pH 值的关系

因为洗涤水用量与除铁效果密切相关, 为进一步保障除铁效果, 提升工艺稳定性, 针对 700mL 去离子水, 可取少量端调节 pH 值添加其中, 对除铁效果进行观察。经洗涤分离后, 对偏钛酸进行沉淀, 在马弗炉中放置, 控制升温速度在 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 最高温度为 500°C , 完成 2h 煅烧。经火焰原子吸收法, 完成铁含量测量。结果发现, 基于偏钛酸洗涤水, 如果 pH 值增加, 二氧化钛粉体铁含量也随之上涨, 具体包括三个平台。pH 值为 1.5~4.1, Fe^{3+} 离子表示为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉降形式, 在偏钛酸中附着。pH 值为 5.8~9.1, Fe^{2+} 离子以 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 表示沉降形式, 并在偏钛酸中附着, 总体分析, 就洗涤水而言, pH 值为 0.5~2.5, 可有效完成 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 离子洗涤。pH 值为 2.5~4.5, Fe^{3+} 离子沉降形式为保持 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 并附着, 因此, 可有效完成 Fe^{2+} 洗涤。pH 值为 4.5~6.5, Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 离子沉淀形式为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 导致新平台出现。除此之外, 研究还发现, 将分离方式相对比, 离心洗涤方式分别低于抽滤、陶瓷膜洗涤分离。陶瓷膜洗涤分离方式最佳。三种洗涤分离方式存在物理上的差异。离心洗涤分离存在严重吸附以及沉降问题, 而抽滤洗涤方式则会受到滤饼影响, 导致效率低下。而应用无机陶瓷膜洗涤分离, 经错流洗涤, 洗涤效率显著提升, 能够完成大量处理工作, 并且具有连续化操作能力, 具有推广价值。

4.3 洗涤分离方式不同与偏钛酸分散性关系

借助盐酸调节, 使 pH 值为 1, 并将其添加在 700mL 去离子水中, 经抽滤、离心、无机陶瓷膜洗涤分离, 实现除铁, 促进偏钛酸净化, 并将其配置成悬浮液 (20%), 保持其 pH 值为 1, 取适量分散剂添加其中, 经 15min 分散后, 悬浮液制作完成。提取三种悬浮液, (下转第 85 页)

电耗为 90kWh/t; t 酸蒸汽回收量为 0.22t。

从上述数据中可以看出,高浓度转化工艺相比传统的制酸工艺来说,不仅可以大量的节省投资,最主要的是能耗相关很大,高浓度转化工艺所需要的电耗相比传统制酸工艺少了 30%,这个数据可以很好的弥补闪速吹炼炉所产生的能耗,使双闪吹炼炉的整体效能可以保持在先进水平之列。

4 余热回收技术

4.1 铜冶炼余热回收的现状

在铜冶炼厂新建或者扩建的过程中,企业都希望可以更有效地回收熔烟气的余热,这过程当中所形成的蒸汽还可以用于发电亦或是其他用途。在整个冶炼烟气余热里,有差不多 10%可以归属于阳极炉烟气所产生的余热,而在一个完整的制酸系统所产生的余热当中,硫酸低温位余热的占比达到了 25%。由此可见,铜冶炼中的余热回收还有可开发的潜力。

4.2 热回收系统的研究与应用

采用热回收系统,可以将传统的热回收率从原来的 70%增加到超过 93%,如果将每吨酸所需要用的电量去除后,依然可以净得电量 350kWh。

4.3 阳极炉烟气余热回收技术的研究与应用

阳极炉烟气二次燃烧和余热锅炉的综合余热回收过程。二次燃烧室设置在余热锅炉的前面,空气从二次燃烧室吹入高温烟道气。燃烧后,未完全燃烧的一氧化碳,甲烷等在燃烧以后再进入到余热锅炉辐射室内。在对流段中

总共安装了六个压缩空气吹灰器,并且使用了一个更大的锅炉鼓来适应阳极炉的风量变化。锅炉的工作压力为 2.5MPa,采用自然的循环方法,蒸汽产量可以达到 6.8t/h。

4.4 高电流密度铜电解工艺技术

在铜电解的生产过程中,节约减排、降低生产成本的最主要的措施是提高电流的密度,是铜冶炼企业长久追求的目标。但到目前为止,电流密度的瓶颈依然存在,传统铜电解的电流密度一般为每平方米 220A~250A 之间,最高峰为每平方米 280A。而永久不锈钢阴极电解的电流密度一般是在每平方米 250A~300A,最高不高于每平方米 330A。

5 结语

铜冶炼加工工艺在借助十多年持续的发展与改进之后,如今相应的工艺都已经趋向成熟了。尽管闪速吹炼工艺在实施的环节中需要另外的专用设备来使冰铜最后达到粉碎的目的,但这些都能够帮助取消多项专用设备所减少的费用来弥补。如今世界各国对环境保护的要求也越来越高了,低碳铜冶炼工艺凭借其先进的、高程度的、节能的自动化技术装备等多项优点,成为低碳铜冶炼加工工艺的发展方向。

参考文献:

- [1] 周松林.低碳铜冶炼工艺技术研究与应用[J].重金属冶金, 2010,8(4):1-4.

作者简介:

柳海峰(1989-),男,山东省烟台人,本科,现有职称:助理工程师,研究方向:冶金工程。

(上接第 83 页)在试管中分别放置,观察沉降现象,受沉降影响,悬浮液上层处于澄清状态,需要对澄清体积变化进行观察。结果显示,对于偏钛酸而言,利用无机陶瓷膜洗涤分离,分散性较为良好。究其原因,与其他两种洗涤净化方式相比,利用陶瓷膜洗涤分离,偏钛酸与铁分离过程中,由于沉降、过滤,偏钛酸三次离子相交联,少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 从羟基进一步构成羟桥,在煅烧过程中,于二氧化钛品格中渗透,使产品受到影响。工业水洗后,偏钛酸还涉及到需要喷雾干燥、煅烧处理,因为其具有良好的分散性,可有效避免团聚问题,实现二氧化钛粉体分散性提升,使其应用领域得以拓展^[2]。

5 总结

本文借助硫酸法钛白粉生产工艺,完成微压水解,得到偏钛酸。以偏钛酸作为原材料,主要对其除铁技术进行分析,具体除铁方法包括离心洗涤分离、抽滤洗涤分离以及无机陶瓷膜洗涤分离,通过实验分析,对比三种分离方式的具体除铁效果。结果讨论如下:除铁效果分别与洗涤水用量、洗涤水 pH 值具有较为密切的关联,并且随着洗涤水用量逐渐增加的情况下,除铁效果得到显著改善,但当用水量达到 500mL 时,除铁效果改善幅度不大。为了改善除铁效果,建议未来将洗涤用水量设置为 700mL,确保除铁效果达到最佳。但不建议继续增加用水量,以免造成水资源浪费,增加成本,造成不必要的损失。同时,随着

洗涤水 pH 值上升,除铁效果也呈现逐渐上升趋势,并且还会形成三个平台,即 pH 值 1.5~4.1、5.8~9.1、4.5~6.5,完成 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 离子洗涤,为进一步改善除铁效果,要求相关工作人员应综合考虑多方面因素,将 pH 值分别控制在三个平台范围内,以免受到 pH 值影响,进而造成除铁效果受到影响。即通过合理管控 pH 值保障除铁率。

6 结论

综上所述,铁洗涤难度主要受到洗涤水剂量影响,如果洗涤水超过 500mL,铁洗涤难度增加,本文集中对比了三种除铁工艺,通过有效总结,发现无机陶瓷膜洗涤分离,效果更佳,可承受工作量较大,具有连续操作能力,分散性更优。同时,研究还发现,二氧化钛粉体铁含量与洗涤水 pH 值存在一定的相关性,即 pH 值升高,铁含量也随之更高。总体而言,无机陶瓷膜洗涤分离应用优势明显。

参考文献:

- [1] 王志明.粉煤灰酸法提取氧化铝过程除铁技术研究进展[J].化工管理,2020(27):112-113.
- [2] 李芬芳,龙海云,樊玉川.硫酸法钛白粉生产工艺中间体偏钛酸中除铁技术的研究[J].湖南有色金属,2018(04):42-44.

作者简介:

何树凤(1988-),女,山东龙口人,大专,助理工程师,化工工程方向。