

硫酸法钛白废酸浓缩换热器堵塞成因分析

王海波, 王 奎, 孙 科, 马维平

(钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:通过化学组成分析和 XRD 分析, 明确了硫酸法钛白废酸换热器堵塞物为以硫酸钙、一水硫酸亚铁及偏钛酸为主的混合物, 三者分别来源于 20 废酸中硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛。在实验室研究了废酸温度及浓度对硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度的影响, 研究表明: 在废酸温度为 107 °C, 废酸浓度由 18.41% 提升至 49.93% 时, 硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛的浓度分别由 1.26、126.29、10.76 g/L 降低至 0.19、13.23、0.16 g/L。现场浓缩废酸各级的硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度变化规律及数据与实验室研究规律及数据基本一致。研究结果为后续解决换热器堵塞提供了重要的数据及理论支撑。

关键词:硫酸法钛白; 废酸; 浓缩; 换热器; 堵塞

中图分类号: TF823, TQ630.9

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)05-0115-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Analysis of causes of blockage of waste acid concentration heat exchanger in sulfuric acid process titanium dioxide

Wang Haibo, Wang Kui, Sun Ke, Ma Weiping

(State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The blockage of the waste acid heat exchanger of sulfuric acid process titanium dioxide had been investigated through chemical composition analysis and XRD analysis, and caused by a mixture of calcium sulfate, ferrous sulfate monohydrate and meta-titanic acid. These mixture is derived from calcium sulfate, ferrous sulfate and titanyl sulfate in 20% waste acids. The influence of waste acid temperature and concentration on the concentration of calcium sulfate, ferrous sulfate and titanyl sulfate was studied in the laboratory. The results showed that when the waste acid temperature was 107 °C and the waste acid concentration increased from 18.41% to 49.93%, the concentration of calcium sulfate, ferrous sulfate and titanyl sulfate decreased from 1.26 g/L, 126.29 g/L and 10.76 g/L to 0.19 g/L, 13.23 g/L and 0.16 g/L, respectively. The concentration changing rule and data of calcium sulfate, ferrous sulfate and titanium oxysulfate in concentrated waste acid at all levels are basically consistent with those of laboratory research. The research results provide important data and theoretical support for the solution of heat exchanger blockage.

Key words: sulfate process titanium dioxide, waste acid, concentration, heat exchanger, blockage

收稿日期: 2021-07-26

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51904337)。

作者简介: 王海波(1985—), 湖南邵阳人, 硕士研究生, 化学工程高级工程师, 主要从事钛资源及硫酸法钛白副废综合利用方面的研究, E-mail: 15273187604@163.com。

0 引言

钛白粉广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨和光催化等领域^[1-3]。目前钛白粉的主要生产方法是硫酸法和氯化法^[4-5]，我国主要以硫酸法为主，占比达到90%以上^[6]。20废酸(硫酸浓度约为20%且含有硫酸亚铁、硫酸钙及硫酸氧钛等化学物质)的综合利用是制约硫酸法钛白行业生存与发展的关键因素之一^[7-8]。20废酸的成熟处理工艺主要包括了中和法生成钛石膏、浸出矿石、废酸浓缩返回钛原料酸解^[9]。20废酸浓缩返回钛原料酸解工艺兼具普适性、环保性及经济性，这是其它两种工艺不具备的特点，因此国内大部分硫酸法钛白企业均采用该工艺。

在20废酸浓缩的过程中，一般采用石墨换热器通过蒸汽加热使得废酸温度升高，然后在蒸发室内抽真空，蒸发废酸中水分，达到提高废酸浓度的目的。随着废酸加热温度及浓度变化后，废酸中某些化学

物质浓度逐渐降低，并析出吸附在换热器的换热管内，逐渐堵塞换热器管道，造成换热器的换热面积减少，换热效率降低和运行成本增加等一系列不良影响，严重地降低了硫酸法钛白企业应用该技术的经济性。目前有关换热器堵塞方面的研究主要集中在废酸中除铁和清理堵塞方面，而关于废酸浓缩过程中换热器堵塞过程系统研究较少^[10-11]。因此开展废酸浓缩换热器堵塞机理研究具有重要理论意义和社会经济意义。笔者对此进行了探索，以期为解决硫酸法钛白废酸浓缩换热器堵塞提供技术支撑。

1 试验

1.1 试验原料与仪器

1.1.1 试验原料

去离子水(实验室自制)、换热器堵塞物(攀钢集团某钛白粉厂,工业级)、20废酸(攀钢集团某钛白粉厂,工业级)。

20废酸的主要化学成分如表1所示。

表1 20废酸主要化学成分

Table 1 Main chemical components of 20 waste acid

H ₂ SO ₄	CaSO ₄	FeSO ₄	TiOSO ₄	MgSO ₄	MnSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SiO ₃
245.00	1.26	126.29	10.76	6.36	0.64	9.99	1.64

由表1可知,20废酸的主要化学成分为H₂SO₄、FeSO₄、TiOSO₄、Al₂(SO₄)₃和MgSO₄,含有少量的

H₂SiO₃、CaSO₄和MnSO₄等。

换热器堵塞物的主要化学成分如表2所示。

表2 换热器堵塞物主要化学成分

Table 2 Main chemical components of heat exchanger blockage

CaSO ₄	FeSO ₄	MnSO ₄	SiO ₂	H ₂ TiO ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃	MgSO ₄
37.57	33.07	1.14	1.36	24.15	0.39	2.24

由表2可知,换热器堵塞物的主要化学组分为CaSO₄、FeSO₄和H₂TiO₃,含有少量MgSO₄、SiO₂、MnSO₄和Al₂(SO₄)₃等。

废酸浓缩换热器堵塞物的XRD分析结果如图1所示。由图1可知,废酸浓缩换热器堵塞物的物相主要是硫酸钙、一水硫酸亚铁及偏钛酸,分析结果基本与换热器堵塞物的主要化学成分分析结果一致。

因此结合20废酸、堵塞物化学成分和XRD分析,可知换热器堵塞物来源于20废酸中硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛。

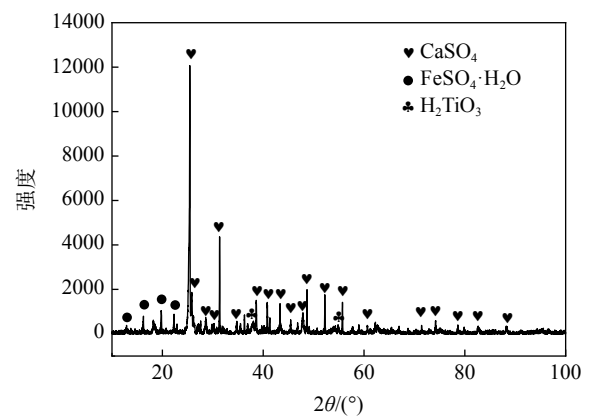


图1 换热器堵塞物XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of heat exchanger blockage

取少量未研磨的换热器堵塞物, 通过 SEM 观察其微观形貌, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 换热器堵塞物表面比较致密, 从表面来看, 堵塞物由无特定晶型的小颗粒组成, 进一步表明其成分较复杂。换热器堵塞物很难用水冲洗掉与换热器堵塞物表面比较致密有关。

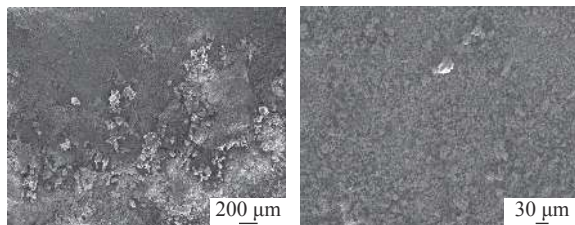


图 2 换热器堵塞物 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of heat exchanger blockage

1.1.2 试验仪器

油浴锅(D2004W, 上海五久自动化设备有限公司)、循环水式多用真空泵(SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司)、X 射线衍射仪 XRD(荷兰帕纳科公司 Empyrean)。

1.2 试验方法

换热器堵塞物浓度变化测试试验步骤: 取清洗干净的 500 mL 烧瓶, 加入 300 mL 20 废酸, 加入磁力搅拌转子, 置于带磁力搅拌的油浴锅上, 打开油浴锅电源开关及磁力搅拌开关, 转速 250 r/min, 若是测量恒温条件下的堵塞物浓度, 则在烧瓶上安置水冷凝管, 根据废酸浓缩现场温度可能的变化范围设置温度范围, 待温度达到设计温度后, 继续搅拌 1.5 h, 取样分析换热器堵塞物主要化学成分的浓度(该搅拌时间下, 物质溶解基本达到平衡); 若是测量废酸浓缩浓度对换热器堵塞物浓度的影响, 则将油浴锅温度设置为 107 °C(现场一级加热器废酸加热温度), 并取消水冷凝管, 达到一定时间后停止搅拌, 静置一定时间, 待上清液比较透明时, 盖上塞子, 静置 1.5 h, 取样分析换热器堵塞物主要化学成分的浓度。

2 结果与讨论

2.1 浓缩温度的影响

在 20 废酸硫酸浓度 18.42% 条件下, 改变废酸加热温度, 考察温度对硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度的影响, 试验结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着温度的增加, 硫酸钙的浓度逐渐减少, 温度 70 °C 对应的硫酸钙浓度为 1.26 g/L, 温度 130 °C 时对应的硫酸钙浓度为 1.07 g/L。这是因为硫酸钙为微溶

物质, 在 20 废酸中为饱和溶液, 在 70 °C 以后, 随着温度的升高, 其饱和度随着加热温度逐渐降低^[12]。

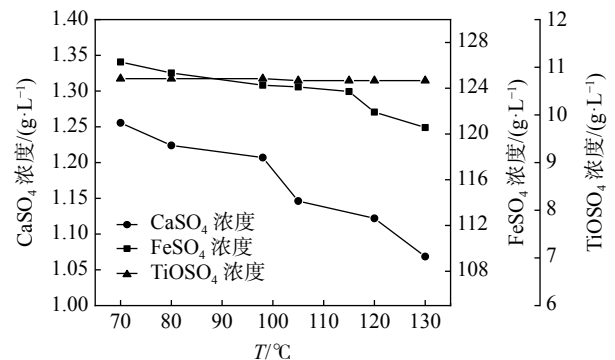


图 3 温度对换热器堵塞物主要化学成分浓度的影响

Fig. 3 The influence of temperature on the concentration of main chemical components in the blockage of heat exchanger

随着温度的增加, 硫酸亚铁的浓度缓慢减少, 温度为 70 °C 时对应的硫酸亚铁浓度为 124.26 g/L, 温度为 130 °C 时对应的硫酸亚铁浓度为 120.57 g/L。这是因为温度大于 60 °C 时, 七水硫酸亚铁会逐渐失去结晶水, 生成一水硫酸亚铁(堵塞物的 XRD 分析结果也表明堵塞物中硫酸亚铁为一水硫酸亚铁), 一水硫酸亚铁的溶解度随温度的升高而降低, 一水硫酸亚铁逐渐析出, 硫酸亚铁的浓度逐渐降低^[13]。

在温度为 70 ~ 130 °C 范围内, 随着温度的增加, 废酸中硫酸氧钛浓度不变。这是因为 20 废酸中硫酸氧钛浓度远未达到饱和度且 20 废酸中 F 值((游离硫酸浓度+与钛结合的硫酸浓度)/与钛结合硫酸浓度)达到了 24.42, 而硫酸法钛白生产过程中水解钛液的 F 值为 1.9 ~ 2.0, 需要加热到约 107 °C 才开始缓慢水解, F 值越大, 水解难度越大, 因此在研究的温度范围内, 废酸中硫酸氧钛不会水解生成偏钛酸或者达到饱和而析出, 改变其浓度。

2.2 浓缩浓度的影响

以 20 废酸为原料, 在加热温度为 107 °C 的条件下, 考察废酸浓缩浓度对硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度的影响, 废酸浓缩的程度以废酸中硫酸浓度表示, 试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸钙的浓度逐渐降低, 这是因为随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸根离子浓度增加, 同离子效应增强, 则硫酸钙的离子溶解平衡逆向移动, 硫酸钙溶解度逐渐降低, 硫酸钙逐渐析出, 硫酸钙浓度降低^[13-14]。硫酸浓度为 18.42% 时对应的硫酸钙浓度为 1.26 g/L, 硫酸

浓度 33.79% 时对应的硫酸钙浓度为 0.62 g/L, 相对初始浓度降低了约一半, 硫酸浓度 49.93% 时对应的硫酸钙浓度为 0.19 g/L。

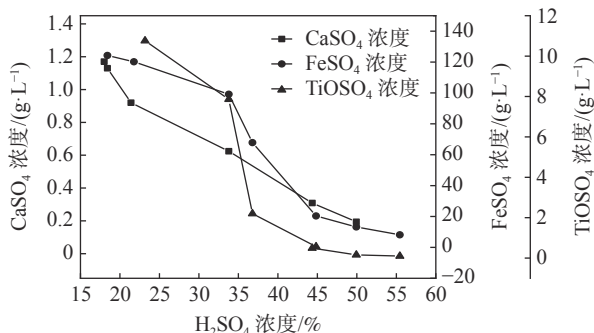


图 4 浓缩浓度对换热器堵塞物主要化学成分浓度的影响
Fig. 4 The influence of H₂SO₄ concentration on the concentration of main chemical components in the blockage of heat exchanger

随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸亚铁的浓度逐渐减少, 废酸中硫酸浓度为 18.42% 时对应的硫酸亚铁浓度为 124.27 g/L, 废酸中硫酸浓度为 55.44% 时对应的硫酸亚铁浓度为 13.23 g/L, 废酸中硫酸浓度 55.44% 时对应的硫酸亚铁浓度为 8.15 g/L。这是因为随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸根离子浓度逐渐增加, 同离子效应增强, 硫酸亚铁离子溶解平衡逆向移动, 一水硫酸亚铁的溶解度降低, 一水硫酸亚铁逐渐析出, 硫酸亚铁的浓度逐渐降低^[15]。

随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸氧钛的浓度逐渐减少, 硫酸浓度 18.42% 时对应的硫酸氧钛浓度为 10.76 g/L, 硫酸浓度 36.78% 时对应的硫酸氧钛浓度为 2.20 g/L, 硫酸浓度 49.93% 时对应的硫酸氧钛浓度为 0.16 g/L。理论上随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸浓度增加, 废酸的 F 值增加, 硫酸氧钛越来越难水解生成偏钛酸, 但实际上随着废酸浓缩浓度的增加, 硫酸氧钛浓度逐渐降低, 这是因为在废酸浓缩过程中, 当废酸浓缩浓度达到一定浓度后, 一水硫酸亚铁及硫酸钙大量析出, 它们将作为晶种, 降低了硫酸氧钛发生水解的温度及提高硫酸氧钛的水解速率, 造成硫酸氧钛水解生成偏钛酸, 硫酸氧钛浓度降低。

结合浓缩温度及浓缩浓度对换热器堵塞物主要化学成分浓度变化幅度可知, 在研究条件下(现场工艺条件变化范围内), 浓缩浓度相对浓缩温度对硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度影响较大, 而硫酸钙则受浓缩浓度及浓缩温度影响都较大。

2.3 现场验证试验

为了验证上述堵塞物随着废酸温度及废酸浓缩浓度变化对其浓度的影响规律, 取浓缩前原料 20 废酸、一级浓缩后酸及二级浓缩后酸, 分别测量其硫酸浓度、硫酸钙浓度、硫酸亚铁浓度及硫酸氧钛浓度, 结果如表 3 所示。

表 3 现场废酸浓缩过程废酸成分变化
Table 3 Compositions change of waste acid during field concentration

样品	编号	温度/°C	H ₂ SO ₄ /%	废酸成分/(g·L ⁻¹)		
				CaSO ₄	FeSO ₄	TiOSO ₄
20废酸	0-1	~40	23.18	1.23	124.86	10.40
	0-2		19.68	1.28	120.19	10.78
	均值		21.43	1.26	122.52	10.59
一级浓缩酸	1-1	107	36.78	0.37	67.86	2.20
	1-2		37.00	0.31	62.43	1.94
	均值		36.89	0.34	65.14	2.07
二级浓缩酸	2-1	85	55.44	0.20	8.14	0.64
	2-2	75	44.41	0.17	18.32	0.34
	均值	80	49.93	0.19	13.24	0.50

由表 3 可知, 硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛在现场废酸浓缩过程中一级及二级浓缩酸中的浓度变化规律与实验室研究的变化规律一致, 且其现场浓度数据与实验室研究的数据基本吻合; 结合上述现场数据, 可以发现浓缩浓度相对浓缩温度对硫酸钙及硫酸氧钛影响更大, 而硫酸钙则受浓缩浓度及浓缩温度影响均较大, 这与实验室研究结论一致。由

于废酸浓缩后, 废酸浓度增加, 则废酸中硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛势必会结晶析出, 因此可考虑通过物理手段, 如膜过滤。或者化学法将硫酸钙、硫酸亚铁和硫酸氧钛从废酸中分离出来, 然后再进入废酸浓缩系统进行浓缩, 这样可很大程度上解决废酸浓缩过程中换热器堵塞的问题。

3 结论

1) 废酸浓缩换热器堵塞物的主要化学成分为硫酸钙、一水硫酸亚铁和偏钛酸, 三者分别来源于 20 废酸中硫酸钙、硫酸亚铁及硫酸氧钛。

2) 在研究的温度 (70 ~ 130 °C) 及废酸浓缩浓度 (18% ~ 55%) 范围内, 堵塞物中硫酸钙及一水硫酸亚铁是因为其随着废酸浓缩温度及浓度增加造成其溶解度降低而析出, 吸附在换热器上, 堵塞物中偏钛酸是因为随着废酸浓缩浓度增加产生的硫酸钙及一

水硫酸亚铁晶种降低其水解温度而水解生成偏钛酸沉淀, 吸附在换热器上。

3) 现场废酸浓缩过程中各级废酸中硫酸钙、一水硫酸亚铁和偏钛酸浓度变化规律及数据与实验室研究中的变化规律及数据基本一致。浓缩浓度相对浓缩温度对硫酸亚铁及硫酸氧钛浓度影响较大, 而硫酸钙则受浓缩浓度及浓缩温度影响均较大。

4) 可通过物理或者化学手段将废酸原料硫酸钙、硫酸亚铁和硫酸氧钛从废酸中分离出来, 然后再进入废酸浓缩系统进行浓缩, 可大大缓解废酸浓缩过程中换热器堵塞。

参考文献

- [1] Karimia L, Yazdanshenas M E, Khajavi R, *et al.* Optimizing the photocatalytic properties and the synergistic effects of graphene and nano titanium dioxide immobilized on cotton fabric[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 332: 665–673.
- [2] Romanovska N I, Manoryk P A, Ermokhina N I, *et al.* Effect of structural and dimensional characteristics of TiO₂ and its photocatalytic activity in the oxidation of tetracycline[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2019, 55(5): 345–353.
- [3] Sobczyk-guzenda Anna, Szymanski Witold, Jedrzejczak Anna, *et al.* Bactericidal and photowetting effects of titanium dioxide coatings doped with iron and copper/fluorine deposited on stainless steel substrates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 347: 66–75.
- [4] Matsukura A, Onoda H. Influences of additives on phosphoric acid treatment of titanium dioxide as a novel white pigment[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2015, 4(3): 211–216.
- [5] Kang J, Okabe T H. Removal of iron from titanium ore by selective chlorination using TiCl₄ under oxygen content atmosphere[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 149: 111–118.
- [6] Bi Sheng. Basic situation and development prospect of titanium dioxide industry in China in recent years[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(2): 1–4.
(毕胜. 近年中国钛白粉行业基本状况及发展展望[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(2): 1–4.)
- [7] Zhu Xiaobo, Wang Tao, Li Wang. Experimental study and kinetic analysis of red mud dealcalization from titanium dioxide waste acid leaching[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(12): 3918–3923.
(朱晓波, 王涛, 李望. 钛白废酸浸出赤泥脱碱试验研究与动力学分析[J]. *硅酸盐通报*, 2020, 39(12): 3918–3923.)
- [8] Li Jun, Wu Enhui, Hou Jing, *et al.* Experimental study on direct acid leaching of vanadium-bearing steel slag with new sulfuric acid and titanium dioxide waste acid[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(3): 16–22.
(李军, 吴恩辉, 侯静, 等. 利用新硫酸和钛白废酸直接酸浸含钒钢渣试验研究[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(3): 16–22.)
- [9] Yang Haizhou, Qin Lingling, Chen Gang. Research progress on recovery and comprehensive utilization of titanium dioxide waste acid [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, 45 (16): 118-119.
(杨海舟, 秦玲玲, 陈钢. 钛白废酸回收及综合利用研究进展[J]. *广东化工*, 2018, 45(16): 118-119.)
- [10] Wang Heqing, Le Qinghua, Xu Jumei, *et al.* Study on the removal of ferrous sulfate from titanium dioxide waste acid by solution crystallization[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2015, 29(3): 697–702.
(王和庆, 乐清华, 徐菊美, 等. 溶析结晶法脱除钛白废酸中硫酸亚铁盐的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(3): 697–702.)
- [11] Li Zhiyun. Study on cleaning and scale inhibition of titanium dioxide heat exchanger by sulfuric acid process [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
(李志云. 硫酸法钛白工艺换热器的清洗、阻垢研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2011.)
- [12] Wang Haibo, Wang Bin. Research on decalcification of metatitanate[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(6): 18–22.
(王海波, 王斌. 偏钛酸脱钙研究[J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(6): 18–22.)