

减少硫酸亚铁滤饼夹带钛液流失的研究

郑承刚,刘珏欣,叶世超

(四川大学化学工程学院,四川 成都 610065)

摘 要: 采用试验研究和硫酸法钛白工业生产实际相结合的技术路线,测定了硫酸亚铁在水中的溶解度,探究了硫酸亚铁的结晶动力学特性,考察了晶体粒径对滤饼中钛液含量的影响。对钛白行业现行的硫酸亚铁真空绝热冷却间歇结晶过程在添加晶种的条件下进行数学模拟和过程预测,获得了系统绝压、结晶温度、降温速率、蒸发速率的工作方程式。整个结晶过程不产生新的晶核,实现晶体快速长大,受控结晶的晶体粒径比现行工艺增加 3.8 倍,滤饼夹带钛液的量减少 48%,有效地减少了钛液流失。

关键词: 硫酸法钛白;七水硫酸亚铁;结晶;热力学;滤饼;液含量;降温速率模型

中图分类号: TF823 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)06-0011-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.003

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on Reducing the Loss of Titanium Liquid Entrained in Ferrous Sulfate Filter Cake

Zheng Chenggang, Liu Juexin, Ye Shichao

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: Adopting the technical route of experimental research combined with the industrial production, this paper determined the solubility of ferrous sulfate in water to explore its crystallization kinetics characteristics and investigate the filter cake liquid content with different crystal sizes. Simulation and prediction for the ferrous sulfate crystallization via the current vacuum adiabatic cooling batch crystallization process with seed crystal added were carried out, and the working equations of systematic vacuum degree, crystallization temperature, cooling rate and evaporation rate were obtained. The whole crystallization process does not produce new crystal nuclei, realizing the rapid growth of crystals. The crystal size of controlled crystallization is increased by 3.8 times than that of the current process. The amount of titanium liquid entrained in the filter cake is reduced by 48%, which effectively reduces the loss of titanium liquid.

Key words: sulfate process titanium dioxide, ferrous sulfate heptahydrate, crystallization, thermodynamics, filter cake, liquid content, cooling rate model

0 引言

硫酸法钛白生产工艺中,钛精矿经酸解得到的钛液含有过多的硫酸亚铁,需要通过结晶的方式除去,以适应后续工序所需的铁钛比。钛白行业目前

采用的主要是真空冷却结晶工艺,与传统的冷冻结晶相比,该法投资和能耗均较低^[1],但结晶过程通常维持很高的真空度,爆发成核现象明显,晶体粒径细小,平均粒径仅 170 μm 左右,过滤时晶体易结块并夹带母液,造成含钛母液的浪费^[2-4]。

收稿日期: 2020-07-23

基金项目: 四川大学—攀枝花市合作资金前瞻性研究资助项目(2018CDPZH-20)。

作者简介: 郑承刚(1996—),男,硕士,研究方向为结晶分离操作; E-mail: 429410657@qq.com。通讯作者: 叶世超,男,教授,博士生导师,主要从事化工技术、多相流传质等领域研究; E-mail: shichaoye@sina.com。

真空绝热冷却结晶的驱动力是真空度。在真空和绝热条件下,溶液同时发生蒸发和冷却过程,蒸发结晶和冷却结晶并存。此外,硫酸亚铁晶体含结晶水,随着晶体的析出,部分自由水变成结晶水而离开液相,进一步加速了结晶过程的进行。因此,溶液过饱和度的形成是蒸发浓缩、冷却降温 and 结晶水离去这三者共同作用的结果。

目前研究者们主要从可操作的控制参数角度优化真空冷却结晶过程。施友立^[5]介绍了真空结晶法原理及结晶器的选型,王国平、肖永华^[6]探讨了硫酸亚铁真空冷却结晶过程的工艺选择及参数优化,选择进料点真空度、降温过程及搅拌速率进行控制。许小军、董菲菲^[7]提出了己二酸真空冷却结晶过程中晶体表面易附着杂质而影响粒度及纯度的问题,分别对压力、温度、搅拌器搅拌速率及出料速率等影响因素进行了调整。李翠娥^[8]通过亚磷酸真空冷却结晶小试及中试确定了结晶温度、系统绝压等控制参数,改善了结晶釜内结疤情况,提高了产品品质。但目前操作参数主要是在固定的范围优化,没有系统的蒸发和降温速率优化方程,过饱和度形成不稳定,最终的产品粒径较小。

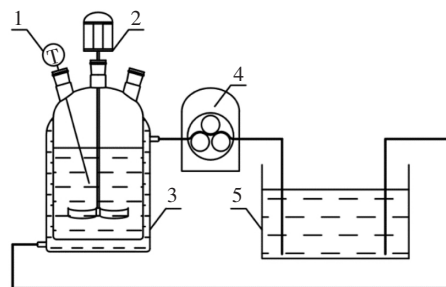
笔者采用试验的方法测定了硫酸亚铁结晶的溶解度及生长动力学数据,通过过滤试验测定了晶体粒径与滤饼液含量的关系,结合重庆渝钛白厂的七水硫酸亚铁生产情况,对绝热蒸发冷却结晶过程进行数学模拟,设计关于降温速率、蒸发速率及系统绝压的控制模型。根据优化的控制模型进行结晶过程的预测,将预测结果与工厂的产品数据进行对比,为工业生产中操作参数的控制提供模型参考,为制备硫酸亚铁“大”晶体、改善过滤特性、减少滤饼夹带钛液损失提供科学依据。

1 试验装置及流程

测定结晶热力学数据及结晶动力学参数的试验装置如图1所示。

结晶热力学试验:在夹套结晶器中加入水及七水硫酸亚铁固体,夹套通热水恒温,在充分搅拌下溶解至饱和,采用重铬酸钾滴定法测定溶液的溶解度。

结晶动力学试验:在夹套结晶器中加入重庆渝钛白厂的饱和黑钛液,在加晶种的条件下,分别就晶种粒径及结晶时间进行冷却结晶的单因素试验。结束后经抽滤、洗涤、烘干、筛分和称重,得到样品的晶体产量、粒度分布数据。



1-精密温度计;2-电动搅拌器;3-夹套结晶器;
4-蠕动泵;5-恒温水浴锅

图1 搅拌结晶试验装置

Fig.1 Experimental setup of stirring crystallization

2 试验结果

2.1 硫酸亚铁结晶热力学试验结果

硫酸亚铁的结晶热力学数据见表1,无水硫酸亚铁的溶解度是试验测定值,七水硫酸亚铁溶解度是根据试验值换算而得。

表1 七水硫酸亚铁的结晶热力学数据
Table 1 Thermodynamic data of ferrous sulfate heptahydrate crystallization in water

温度/℃	FeSO ₄ 溶解度/g	FeSO ₄ · 7H ₂ O 溶解度/g
18	18.99	41.25
20	20.49	45.18
25	24.14	55.24
31	28.54	68.44
35	31.26	77.25

注:溶解度指100 g自由水中溶解量,自由水是指扣掉结晶水后剩余的水。

2.2 硫酸亚铁结晶动力学试验结果

在降温区间为31~18℃、结晶时间为2.5 h,晶种粒径为0.375 mm的条件下,不同晶种量对产品晶体粒度的影响见表2。表2显示,添加晶种可显著提高产品的平均粒径,这是因为添加晶种可有效抑制自发成核,使过饱和的溶质长在已有晶体上。

表2 晶种量对产品晶体平均粒径的影响
Table 2 Average crystal size with different seed amounts

晶种量/g	平均粒径/mm
0	0.170
2.0	0.653
2.5	0.688
3.8	0.506

在降温区间为31~18℃、晶种粒径为0.375 mm、晶种量为2.5 g的条件下,不同结晶时间所得产品晶体的

平均粒度及平均线性生长速率见表 3。由表 3 可知 随着结晶时间的延长 晶体的平均粒径增大。

表 3 结晶时间对产品晶体平均粒径及生长速率的影响

Table 3 Average crystal size and growth rate with different crystallization time

结晶时间/h	平均粒径/mm	生长速率 $\times 10^8/(m \cdot s^{-1})$
2.16	0.629	3.267
2.5	0.688	3.478
3.16	0.722	3.050

2.3 硫酸亚铁粒径对滤饼母液夹带损失的影响

对硫酸亚铁的湿滤饼进行真空抽滤约 10 min, 真空度抽至 80 kPa 左右, 滤液不再滴出即滤毕, 滤饼液含量结果见表 4。随着晶体平均粒径的增大, 滤饼液含量降低, 当粒径大于 0.764 mm 时, 液含量趋于稳定。随着粒径增大, 滤饼的空隙率增大, 过滤性能改善, 液体夹带量降低。为了减少钛液损失, 应将硫酸亚铁晶体粒径控制在 0.7~0.8 mm。

表 4 不同粒径样品的滤饼液含量

Table 4 Mother liquid content with different crystal sizes

粒径/mm	液含量/%
0.170	5.23
0.518	2.82
0.764	2.59
0.866	2.55

3 工业结晶过程模拟

3.1 硫酸亚铁工业结晶流程及分析

钛白行业现行的硫酸亚铁真空绝热冷却结晶过程为间歇操作, 生产流程见图 2。在真空系统作用下, 51 ℃ 不饱和料液一次性加入结晶罐内, 首先蒸发浓缩至 31 ℃ 饱和^[9], 然后结晶 2 h, 当温度降至约 18 ℃ 时停止结晶, 放出晶浆, 进行下一批次操作。悬浆经过滤机处理, 硫酸亚铁以滤饼的形式被滤除, 滤液进一步加工成二氧化钛产品。

现行工艺晶体细小的问题可以通过播种结晶予以解决, 其要义是结晶过程中不产生新晶核, 产品粒数与晶种粒数相同, 过饱和溶质生长在已有晶体上, 使之长大。这就需要严格控制真空度。晶种加入量是经过精确计算的, 不同时刻晶体的粒径、质量和表面积, 也是可以通过建立数学模型进行准确预测的。在播种初期, 晶种粒径小, 表面积小, 需要控制很低的真空度, 缓慢蒸发和冷却, 如果真空度控制不当,

就可能使溶液的饱和度过大, 产生自发结晶; 而在结晶后期, 晶体提供的结晶面积足够大, 可以允许很高的真空度和很大的过饱和度。

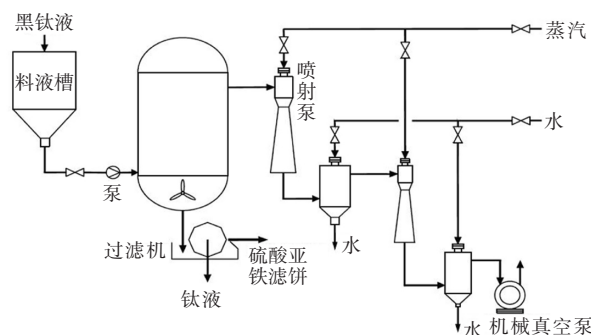


图 2 黑钛液结晶装置

Fig.2 Crystallization device diagram of black titanium liquid

3.2 真空绝热冷却结晶过程数学模型

依据质量守恒和热量守恒原理, 对加晶种的分批真空绝热冷却结晶过程, 建立数学模型, 进行数学模拟。由于同时存在蒸发及冷却两种效应, 微分时间系统溶质的质量守恒为:

$$W \frac{dC}{d\theta} + C \frac{dW}{d\theta} + \frac{dM}{Rd\theta} = 0 \quad (1)$$

式中, M 为七水硫酸亚铁晶体质量, kg; W 为自由水量, kg; C 为溶液的饱和浓度, kg 无水硫酸亚铁/kg 水; θ 为时间, s; R 为水合物与无水物摩尔质量之比, $R = 1.829$ 。

溶液中自由水量的变化由水分蒸发和结晶水随晶体析出所引起, 服从质量守恒定律:

$$-\frac{dW}{d\theta} = \frac{dW_e}{d\theta} + \frac{dW_c}{d\theta} \quad (2)$$

式中, W_e 为蒸发水量, kg; W_c 为结晶水量, kg。

结晶水的生成速率与七水硫酸亚铁质量生成速率的关系式为

$$\frac{dW_c}{d\theta} = 0.829 \frac{dM}{Rd\theta} \quad (3)$$

水分蒸发所需的热量由料液冷却放出的显热和结晶热提供, 故系统的热量守恒式为:

$$-Fc_F \frac{dT}{d\theta} + r_c \frac{dM}{d\theta} = r_w \frac{dW_e}{d\theta} \quad (4)$$

式中, r_c 为七水硫酸亚铁结晶热, kJ/kg; r_w 为水的汽化潜热, kJ/kg; F 为溶液总质量, kg; c_F 为溶液比热容, kJ/(kg · ℃)。

将表 1 的溶解度数据整理为方程式 $C = a + bT$,

且 $b=0.007\ 38\ \text{kg}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ 则

$$\frac{dC}{d\theta}=b\frac{dT}{d\theta} \quad (5)$$

整理式(1)~(5)得

$$-\beta\frac{dT}{d\theta}=\frac{dM}{d\theta} \quad (6)$$

式中

$$\beta=(bRW_r+RCF_c)/[(1-0.829C)r_w-RCr_c] \quad (7)$$

对式(6)求导得

$$-\beta\frac{d^3T}{d\theta^3}=\frac{d^3M}{d\theta^3} \quad (8)$$

式(8)的初始条件为^[10]

$$T|_{\theta=0}=T_0,$$

$$\left.\frac{dT}{d\theta}\right|_{\theta=0}=-\frac{3k_v\rho_sGL_0^2N}{\beta},$$

$$\left.\frac{d^2T}{d\theta^2}\right|_{\theta=0}=-\frac{6k_v\rho_sG^2L_0N}{\beta}$$

其中 k_v 为体积形状系数,无因次; ρ_s 为七水硫酸亚铁密度 kg/m^3 ; L_0 为晶种粒径, mm ; N 为晶种粒数,个。

对式(8)积分,并代入初始条件得

$$T-T_0=-\frac{3k_v\rho_sL_0^2N}{\beta}\left[\frac{1}{3}\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)^3+\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)^2+\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)\right] \quad (9)$$

对式(9)求导可得溶液的冷却速率

$$-\frac{dT}{d\theta}=\frac{3k_v\rho_sGNL_0^2}{\beta}\left[\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)^2+2\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)+1\right] \quad (10)$$

由式(1)、(5)及式(10)可得蒸发速率

$$\frac{dW_e}{d\theta}=\frac{3k_v\rho_s\xi GNL_0^2}{\beta}\left[\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)^2+2\left(\frac{G\theta}{L_0}\right)+1\right] \quad (11)$$

式中

$$\xi=[bRW_r+(1-0.453C)FC_F]/[(1-0.453C)r_w-RCr_c] \quad (12)$$

对于硫酸亚铁水溶液,沸点升高用 Δ 表示,由安托因方程

$$p=0.133\exp\left[18.6686-\frac{4\ 030.208}{(T-\Delta)+235}\right] \quad (13)$$

式中 p 为溶液的饱和蒸汽压, kPa ; $T-\Delta$ 为二次蒸汽的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

实际的工业生产中通常采用真空蒸汽喷射泵控制结晶系统的真空度以调整系统绝压,真空度与系统绝压的关系为

$$p_v=101.3-0.133\exp\left[18.6686-\frac{4\ 030.208}{((T-\Delta)+235)}\right] \quad (14)$$

式中 p_v 为系统的真空度, kPa 。

4 受控结晶的效果预测

式(9)、(10)、(11)和(13)构成硫酸亚铁真空绝热冷却间歇结晶过程最优控制工作方程组,将该工作方程组作图,示于图3。工厂实际生产将系统绝压控制分为晶核形成与生长两个阶段^[6],将该过程与预测的曲线进行对比,结果如图4所示。

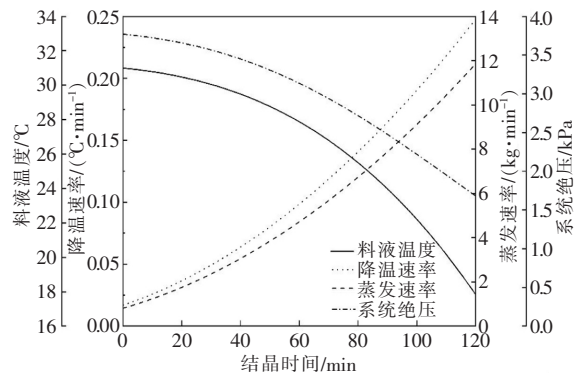


图3 理想的结晶控制曲线

Fig.3 Optimal controlled equation curves

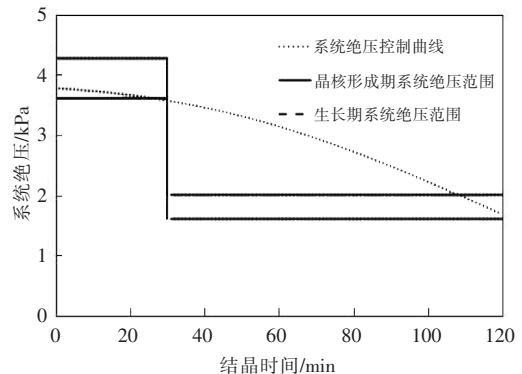


图4 工厂与理想的系统绝压控制对比

Fig.4 Comparison of system absolute pressure between factory and optimization in this work

由图3、4可见,随着时间的推移,系统绝压和料液温度降低,且系统绝压始终处于实际生产中控制的范围,降温速率和蒸发速率升高。料液温度先缓慢下降,在结晶后期,呈加速下降态势,终了时刻的降温和蒸发速率是初始时的14倍多。在系统绝压、料液温度、冷却速率、蒸发速率四个参数中,系统绝压是自变量,调节压力,蒸发速率随之而变,并引起结晶温度和冷却速率的改变,从而实现对结晶过程的控制。结晶初始,所需的蒸发和冷却速率很小,应小心控制真空度和过饱和度,防止爆发成核,而在结

晶后期,则可控制较高的真空度,以提高结晶速率。

目前工厂生产的结晶在无控制下结晶,测得产品粒径 $170\ \mu\text{m}$,滤饼含钛母液夹带率为 5.23%。根据优化的控制方程预测结晶过程,以 $170\ \mu\text{m}$ 的晶体作为晶种,结晶 2 h,晶体粒径可生长至 $650\ \mu\text{m}$,滤饼液含量与晶体平均粒径近似为线性关系,则按表 4 的数据得滤饼中含钛母液夹带率为 2.69%,由于晶体粒径增大,硫酸亚铁滤饼可以减少 48% 的钛液夹带量,显著减少钛资源流失。

5 结论

采用实验室研究和工业生产实际相结合的技术路线,从改善硫酸亚铁结晶入手,减少滤饼夹带钛液损失。试验测定了硫酸亚铁在水中的溶解度,探究了硫酸亚铁的结晶动力学特性,考察了晶体粒径对

滤饼中钛液含量的影响。结合试验结果及工厂目前生产情况,对硫酸亚铁加晶种条件下的真空绝热冷却间歇结晶过程进行数学模拟和过程预测,获得了系统绝压、结晶温度、降温速率、蒸发速率随时间变化的工作方程式。整个结晶过程不产生新的晶核,产品粒数与晶种粒数相等,过饱和溶质全部生长在晶种上,晶体快速长大。根据控制方程组的模拟计算,在相同的结晶周期内,预测得到最终生长的晶体粒径约为 $650\ \mu\text{m}$,比目前结晶工艺增加 3.8 倍;结合晶体粒径与滤饼含钛母液夹带量的关系,在相同的过滤条件下,滤饼夹带钛液的量减少 48%,明显地减少了钛液流失,为工业生产中操作参数的控制提供模型参考,为硫酸亚铁结晶过程的优化控制提供了理论依据。

参考文献

- [1] Pei Run. Application of vacuum crystallization method in production of titanium dioxide by sulfuric acid method [J]. Paint & Coatings Industry, 1988(6): 21-25.
(裴润.真空结晶法在硫酸法生产钛白中的应用[J].涂料工业,1988(6):21-25.)
- [2] Tang Wenqian, Li Haiquan. Development of industrial production technology of titanium dioxide by sulfuric acid process [J]. Chemical Engineering Design, 2003(4): 3-6.
(唐文骞,李海泉.硫酸法钛白工业生产技术进展[J].化工设计,2003(4):3-6.)
- [3] Li Dacheng, Zhou Dali, Liu Heng *et al.* Problems and improvement measures in titanium white production by sulfuric acid process in China [J]. Modern Chemical Industry, 2000(8): 28-31.
(李大成,周大利,刘恒,等.我国硫酸法钛白粉生产工艺存在的问题和技改措施[J].现代化工,2000(8):28-31.)
- [4] Liu Yuejin, Dong Fangfang, Gao Xueyun *et al.* Development of vacuum crystallization technology in the production of titanium dioxide [J]. China Petroleum and Chemical Standard Quality, 2019, 39(7): 251-252.
(刘跃进,董芳芳,郜学云,等.钛白粉生产中真空结晶工艺技术的开发[J].中国石油和化工标准与质量,2019,39(7):251-252.)
- [5] Shi Youli. Vacuum cooling crystallization process of sodium titanate [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 1998(3): 3-5.
(施友立.氯酸钠真空冷却结晶工艺[J].南昌大学学报(工科版),1998(3):3-5.)
- [6] Wang Guoping, Xiao Yonghua. Investigation in technology and parameter for vacuum-crystallization-system [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2003, 24(1): 50-53.
(王国平,肖永华.真空结晶系统的工艺选择及参数优化[J].钢铁钒钛,2003,24(1):50-53.)
- [7] Xu Xiaojun, Dong Feifei. Optimization of operation of vacuum cooling crystallization unit in adipic acid plant [J]. Henan Chemical Industry, 2014, 31(11): 50-51.
(许小军,董菲菲.己二酸装置真空冷却结晶单元操作的优化[J].河南化工,2014,31(11):50-51.)
- [8] Li Cui'e. Vacuum cooling crystallization process for solid phosphorous acid [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(4): 110-111.
(李翠娥.固体亚磷酸真空冷却结晶工艺[J].山东化工,2020,49(4):110-111.)
- [9] Zhou Gang. Feasibility study on the transformation of vacuum crystallization system [J]. Shanghai Coatings, 2019, 57(5): 23-26.
(周钢.真空结晶系统改造的可行性研究[J].上海涂料,2019,57(5):23-26.)
- [10] Ding Xuhuai, Tan Qiu. Industrial crystallization [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985.
(丁绪淮,谈遵.工业结晶[M].北京:化学工业出版社,1985.)