

硫酸法钛白废酸资源化利用现状及展望

高广言, 高利坤, 饶 兵, 王飞旺, 沈海榕

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 钛白废酸中含有可观的资源, 废酸的再加工与增值正逐渐成为钛颜料工业的焦点。针对硫酸法钛白副产废酸的回收与利用现状展开综述, 主要介绍了废酸在提取金属元素、浸出金属元素、回收硫酸以及工业生产方面的应用, 并在此基础上, 对今后钛白废酸资源化利用的发展做了相关展望, 以期为相关行业的从业者带来废酸利用方面的参考。

关键词: 钛白粉; 硫酸法; 废酸; 资源化利用

中图分类号: TF823, X757

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)05-0099-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.05.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Current situation of resource utilization of waste acid from titanium dioxide production

Gao Guangyan, Gao Likun, Rao Bing, Wang Feiwan, Shen Hairong

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Waste acid after processing titanium dioxide contains valuable resources. The reprocessing and value-added of waste acid is gradually becoming the focus of titanium pigment industry. In this paper, the current situation of recovery and utilization of waste acid from titanium dioxide have been reviewed, mainly focusing on the application of waste acid in extracting metal elements, leaching metal elements, recovering sulfuric acid and industrial production. And then the future development of resource utilization of waste acid from titanium dioxide have been discussed.

Key words: titanium dioxide, sulfuric acid process, waste acid, resource utilization

0 引言

钛白粉(TiO_2)凭借其优异性能被人类广泛使用在众多工业生产中, 利用其高白度、高折射率、强遮盖力、无毒和热稳定的特性可生产颜料、陶瓷遮光剂、玻璃助焊剂、化妆品、塑料、油墨和橡胶等^[1-3]。工业中生产钛白粉的方法有氯化法与硫酸法两种, 前者以金红石(TiO_2)等富钛料作为原料, 后者主要

以钛铁矿(FeTiO_3)或钛渣为原料。据调查, 我国的天然金红石储量正在急剧减少, 钛铁矿已成为目前最重要的含钛矿物^[4]。凭借原料充足易得、工艺简单等特点, 硫酸法被我国 90% 以上的钛白企业所采用^[5]。硫酸法钛白的生产过程大概如下: 经初步富集的钛铁矿或钛渣首先在强酸中溶解, 得到的硫酸钛水解后生成偏钛酸, 偏钛酸再经煅烧后形成初步的二氧化钛颜料(也称钛白粉)。在工艺过程中, 废

收稿日期: 2021-05-24

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金资助项目(51764023)。

作者简介: 高广言(1997—), 男, 宁夏中卫人, 硕士研究生, 主要从事资源综合利用的研究。E-mail: 20030032@kust.edu.cn。

酸可有两个来源,最主要的为偏钛酸在过滤时形成的滤液,该废酸约含 20% 的 H_2SO_4 ;其次是在洗涤偏钛酸过程中产生的稀酸性出水,约含 5% 的 H_2SO_4 。据统计,在硫酸法工艺中,每生产 1 t 钛白粉就会副产约 8 t 浓度为 20% 左右的废硫酸^[6]。在 2015 至 2019 年期间,我国钛白粉年产量从 232 万 t 增长到 318 万 t^[7],仅 2019 年就产生了两千余万 t 的废酸。目前,废酸的处理主要包括中和法以及综合回收两种方法。中和法是通过石灰石、电石渣等碱性物质与废酸发生中和反应来达到处理的目的^[8]。此法不仅无法分离和回收废酸中的硫酸及钪、钛、钒、铁等众多有价金属,而且还会产生以硫酸钙为主要成分的钛石膏和其他固体废物,不提倡大规模

采用。面对如此大量的钛白废酸,资源化利用不仅可以有效避免环境危害事件的发生,还可以一定程度上缓解资源压力、保障企业经济效益,对钛白行业的持续和高效发展具有重大意义。笔者对钛白废酸资源化利用现状进行了梳理和总结,以期对行业发展做出一定指导。

1 从废酸中回收金属元素

在酸解阶段,钛铁矿中的一些金属元素会被浸出到硫酸溶液中。因此,排出的废酸中往往含有可提取的有价金属,典型的钛白废酸金属含量情况如表 1 所示^[9]。

表 1 钛白废酸的金属含量
Table 1 Metal contents in waste acid after processing titanium dioxide

Fe	Ti	Mg	Al	Mn	Ca	V	Sc
87.1	6.6	11.0	7.1	2.8	2.1	0.9	0.03

目前已经实现了从钛白废酸中提取钪、钛、钒、铁等元素,其中提取钪是研究的热点。由于钛白废酸中的钪含量仅为钛的数百分之一,并且钪和钛的化学行为相似,这导致钪的提取具有一定的技术难度。Li 等^[10]成功地从钛白废酸中分离提取了钪与钛,并制备了磷酸钛,流程如图 1 所示。首先将含有 10%P204 与 5%TBP 的煤油体系作为萃取剂对钛白废酸进行选择性萃取,钪与钛的萃取率分别为 90% 以上与 9%。为了分离负载有机相里的钪与钛,

先使用 Na_3PO_4 和 H_2O_2 组成反萃剂反萃出 98% 的钛,接着使用 4 mol/L 的 NaOH 溶液反萃得到纯度 83.9% 的钪。反萃阶段得到的钛经沉淀、过滤、干燥、焙烧后制得磷酸钛。对于萃取液中钛的分离,还可以使用 EL 洗脱剂,洗脱过程钪的损失小,可脱除 98% 左右的钛^[11]。上述流程里,P204 与 TBP 组成的萃取剂对钪的选择性优异,但其缺点是难以通过酸得到高的反萃效率,使用 NaOH 又往往会导致不良的反萃界面现象发生。

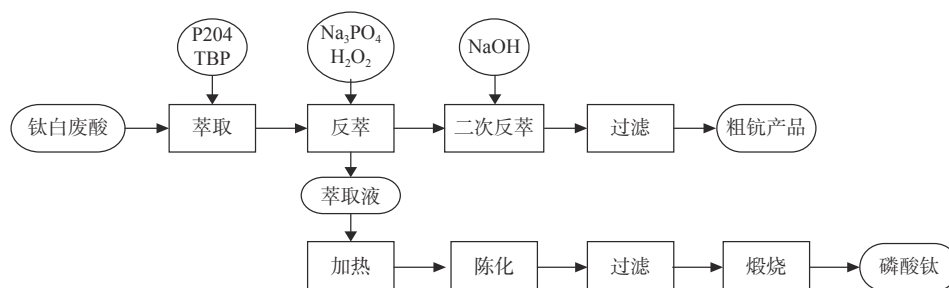


图 1 从钛白废酸中分离钪钛工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of separating scandium and titanium from waste acid after processing titanium dioxide

伯胺 N1923 也显示出对钪优异的萃取能力,并且可以通过硝酸或盐酸轻松实现钪的反萃,但 N1923 具有选择性较差的缺点以致大量的金属杂质与钪一起进入负载有机相。Zou 等^[12]开展了 N1923 与 P204 萃取剂协同萃取钛白废酸中钪的研究,结

果表明:P204 与 N1923 混合萃取剂的协同作用提高了钪的萃取效率以及萃取选择性,当 N1923 与 P204 的摩尔比为 0.5 且 H_2SO_4 浓度为 0.5 mol/L 时,最大协同增效系数为 12.50。经过三级逆流萃取后,可以萃取 90% 以上的 Sc(III) ,萃余液中的 Sc(III) 含

量降至 1.3 mg/L。用 Na_3PO_4 与 H_2O_2 溶液反萃去除钛后,再用 5 mol/L 硝酸反萃得到含有 225 mg/L 钪的溶液,纯度为 90%。

此外,还有分离提取钪和铁的报道。针对钛白废酸中的钪,朱晓波等^[13]采用 P507、仲辛醇和磺化煤油组成萃取剂进行了萃取钪的试验。最终结果表明,三种有机相的最佳配比分别为 15%、5% 和 80%,在油/水=1.25 并控制试验温度 50 ℃ 的条件下,振荡反应 6 min 后对废酸中钪的萃取率高于 98%。马雪阳等^[14]针对钛白废酸里的钛,采用伯胺 N1923 与仲辛醇进行萃取,研究发现萃取时通入氮气可以避免铁的共萃,仲辛醇可以有效减少分相时间,最终可萃取 96% 以上的钛。

对于含多种金属杂质的钛白废酸,从中分离某一目的元素仍具有一定的技术难度,性质相近的元素很容易在萃取阶段同时进入有机相,未来的研究应着重于开发具有更强选择性的萃取剂和反萃剂,增强多种药剂间的协同作用以及综合利用共萃的杂质离子。

2 废酸作为浸出剂浸出金属元素

2.1 钪的浸出

我国攀西地区有着丰富的钪钛资源,在加工与冶炼钪钛资源时会产生含钪钢渣与钛白废酸两种典型副产物,使用钛白废酸提取钢渣中的钪是一种重要的综合利用途径。Zhang 等^[15]开展了利用钛白废酸从含 1.07% 的钢渣中浸出钪的研究,正交试验表明 H_2SO_4 浓度与液固比对浸出过程的影响较为显著,而温度和压力的提高对钪的提取影响较小。单因素试验表明,在 300 g/L 的硫酸浓度、9:1 的液固比、363 K 的温度下浸出 60 min 可提取 95% 的钪。对于含钪、钛、铁、铬、锰等多种尖晶石的钢渣,Zhang 等^[16]利用钛白废酸进行加压浸出,热力学分析表明,加压浸出可提取钪以及 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 等可溶性离子,在 140 ℃ 时钪的浸出率达 96.85%。

2.2 其它金属的浸出

为了经济便捷地去除磷酸盐矿中白云石形式的镁杂质,Xiong 等^[17]通过钛白废酸从磷酸盐矿中浸出镁并制备了氢氧化镁。废酸中离子间的吸引力可以抑制 H^+ 与磷灰石发生反应,因此浸出过程降低了磷的流失且确保了对 Mg 的选择性。在最佳的浸出条件下可以去除 98.31% 的 Mg,仅损失 0.02% 的 P_2O_5 。浸出所得到的杂质镁先经除铁提纯,再经沉

淀后可制得氢氧化镁。

除此以外,废酸还可浸取钛、铜、钪等金属。马光强等^[18]利用钛白废酸对钛精矿进一步富集,加压浸出得到了含 80% TiO_2 的富钛料,废酸浓度也由 20% 下降至 5%;王吉华等^[19]利用钛白废酸做浸出剂浸出硫酸渣中的铜,浸出液中的铜再由硫化钠沉淀,铜的浸出率为 82.1%;樊艳金等^[20]针对富集在赤泥中的钪,通过钛白废酸进行提取,经两次萃取和反萃后可从赤泥中提取 57.8% 的钪。

利用钛白废酸浸取金属时,物料来源往往是其他工艺过程所产生的尾矿、废渣等副产品,通过钛白废酸治理这些副产品,实现了“以废治废”的可持续发展理念,为资源综合利用和废物治理都提供了良好的思路。

3 从废酸中回收硫酸

对于钛白废酸,回收其中的硫酸是最直接的利用方式。由于废酸中硫酸浓度低,且含有部分杂质离子,因此废酸需要进一步的加工处理后才可循环利用。目前常用的处理方法有蒸发浓缩法、扩散渗析法以及溶剂萃取法。

3.1 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法主要是通过高挥发性溶剂(主要为水)的蒸发来提高硫酸浓度的。传统的蒸发浓缩法有德国拜耳法、芬兰 Rauma-Repola 法等,浓缩过程需要产生蒸汽,耗费大量的电能,且浓缩过程难以去除废酸中的杂质离子,因此该法并不经济高效。

膜蒸馏(MD)是一种基于蒸发原理与膜科学而发展出的浓缩技术,它利用太阳能、工厂废热等低价热能来浓缩废酸,具有设备腐蚀少、所需蒸发温度低、节能环保的特点^[21]。在浓缩时,疏水性多孔膜仅允许水蒸气通过,膜两侧分别为进料流和浓缩产物,由于蒸气压差的存在,水蒸气将穿过膜孔在另一端凝结,废酸失去水分从而得到浓缩^[22-23]。Feng 等^[24]研究了直接接触膜蒸馏(DCMD)浓缩钛白废酸的工艺,在进料温度 70 ℃ 时可将废酸浓缩至 58% 左右,但浓缩过程会有 FeSO_4 析出并在膜上结垢,影响浓缩的进一步进行。Hu 等^[25]在使用膜蒸馏浓缩钛白废酸时发现,前续工艺加入的 PAM 絮凝剂降低了膜通量并阻碍了膜的润湿过程, HCl 溶液结合气体冲洗可以缓解这一现象。膜蒸馏相较于传统蒸发浓缩具有更大的发展潜力,但要做到大规模工业化还需要解决一些问题,今后需着重研发

专门适用于膜蒸馏的新材料来提高设备性能;需要通过使用高渗透膜和改进相关设备组件来提高渗透通量。此外,还应通过改善膜疏水性和孔几何结构来降低膜的润湿性。

Pang 等^[26]还提出一种新的高效浓缩法,该法创新地联合了化学脱水和蒸发工艺,工艺流程如图 2

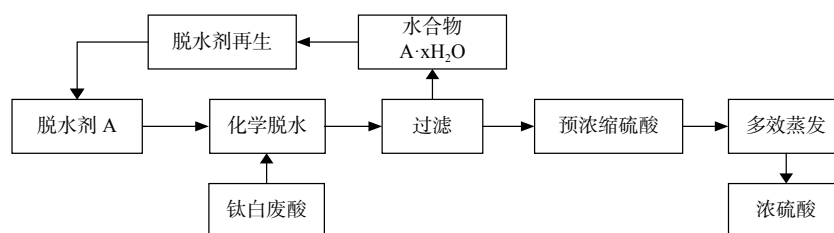


图 2 化学脱水联合蒸发脱水工艺流程

Fig. 2 Process flow chart of chemical dehydration combined with evaporation dehydration

3.2 扩散渗析法

扩散渗析法具有节能高效的特点,并且可以有效地截留金属离子。目前,基于膜技术的反渗透、超滤、电渗析和扩散渗析已被广泛应用于解决分离与纯化的相关问题^[27]。其中,扩散渗析是通过浓度差异来提供分离动力,可以经济的浓缩和分离硫酸^[28]。刘淑莉等^[29]采用扩散渗析法,凭借 DF120 阴离子交换膜对钛白废酸进行了净化回收。试验中比较了静态渗析与动态渗析的回收情况,并考察了流量与时间等因素对扩散的影响,在 10 mL/min 酸流量、0.5 流量比的条件下可回收 93.5% 的硫酸并截留 95% 的金属离子。扩散渗析法从废酸中回收硫酸的原理如图 3 所示。当阴离子交换膜两侧通过废酸和水时,废酸一侧浓度大,凭借浓度梯度的存在,废酸中的阴离子会选择性透过阴离子交换膜。夹带在阴离子中的 H^+ 由于水化半径小,因此也可通过交换膜,而其他金属离子的离子半径大,则被截留在废酸一侧^[30]。至此,在水的一侧会形成新酸,完成了废酸的净化过程。这种方法不仅能耗低,易运行,且杂质截留率以及质子通过率高,值得广泛的应用。 H^+ 回收率和金属离子截留率可按 (1-2) 公式计算:

$$\varepsilon = \frac{C_{1H^+} \times V_1}{C_{1H^+} \times V_1 + C_{2H^+} \times V_2} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_{2M^{n+}} \times V_2}{C_{2M^{n+}} \times V_2 + C_{1M^{n+}} \times V_1} \quad (2)$$

式中, ε 和 η 分别为 H^+ 回收率和金属离子截留率; C_{1H^+} 和 C_{2H^+} 分别为回收酸和残液中的 H^+ 浓度; $C_{1M^{n+}}$ 和 $C_{2M^{n+}}$ 分别为回收酸和残液中的金属离子浓度; V_1 和 V_2 分别为回收酸和残液的体积。

所示。在化学脱水环节,脱水剂 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 与废酸发生反应生成了结晶水合物 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$,通过过滤固态的水合物实现了废酸的预浓缩,该环节可将废酸浓缩至 30% ~ 40%。经预浓缩的废酸再进行常规的蒸发工艺,最终可以将废酸浓缩至 70%。与传统蒸发工艺相比,整个流程可以节约 24.76% 的能耗。

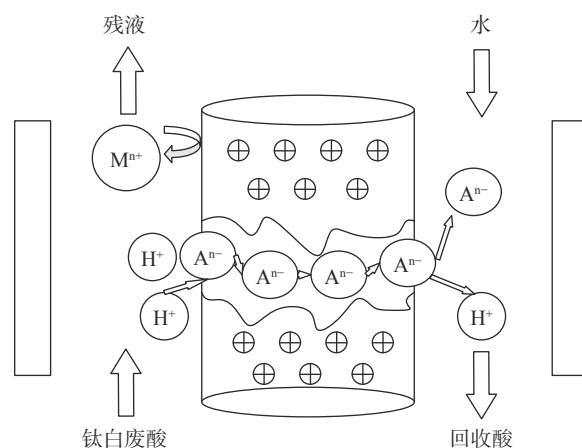


图 3 扩散渗析法从废酸中回收硫酸原理

Fig. 3 Schematic diagram of recovery of sulfuric acid from waste acid by diffusion dialysis

3.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法是从废酸中回收酸与铁最成熟的分离技术^[31]。该法具有优良的选择性,可以在保留所需分子的情况下,将特定分子与水相分离。同时,该法还适用于大规模处理污染程度高的废酸,且不产生有害的副产品。目前,溶剂萃取法可从钢铁、电镀、钛白粉以及半导体等行业的废液中回收硫酸、盐酸、硝酸、乙酸以及一些有价金属^[32-33]。对于硫酸法钛白产生的废液,采用萃取法分离硫酸和金属离子的一般过程如下:先使用有机磷化合物或胺类化合物作为萃取剂萃取硫酸,铁离子则存在于萃余液中。随着硫酸的分离,萃余液的 pH 值逐渐升高, $Fe(II)$ 的氧化电位降低并最终被氧化为 $Fe(III)$,最后将 MIBK 和 D2EHPA 混合作为萃取剂来萃取 $Fe(III)$ ^[34]。至此,硫酸与铁离子完成了分离,上述常

规工艺需三步分离酸与铁,过程较复杂且投资量大。Wei等^[35]研究出了一种从钛白废酸和稀酸性出水中同时提取,并一步分离硫酸与铁的新方法。在该法中,TOA和TBP混合作为萃取剂,首先从稀酸性出水中萃取得到硫酸与Fe(Ⅲ)。钛白废酸则作为反萃剂,原因是 $(\text{TOAH})_2\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)_2$ 遇废酸中的 H_2SO_4 后会发生分解,生成的Fe(Ⅲ)从有机相进入到水相,废酸中的 H_2SO_4 则被油相萃取,最后油相通过水进行反萃,得到新的酸溶液。显然,这种同时从两种废液中回收硫酸和铁的方法可以综合利用资源,降低废酸的处理成本,且分离工艺简单,易于复制和工业化。

4 废酸的其它利用

4.1 利用废酸生产磷酸、磷酸盐及磷肥

磷化工行业所生产的磷酸、磷酸盐和磷肥等产品是工业及农业领域中重要的基础原料。工业中制取磷酸时,在选矿与湿法萃取阶段均需要大量硫酸,以钛白废酸作为部分硫酸的来源可缩减磷化工的生产成本,解决钛白粉厂副产废酸的处理难题。目前,我国已经初步形成了硫-磷-钛行业的循环产业链,

各产业间融合发展,为化解产能过剩与缓解资源压力提供了良好的思路^[36]。

山东鲁北集团针对钛白废酸,提出了废酸萃取磷酸-磷酸制备磷肥-滤渣联产水泥与硫酸的综合高效新工艺,流程如图4所示^[37]。废酸首先要进行净化处理,在预处理槽中向20% H_2SO_4 浓度的废酸中加入一定量的磷酸, Ti^{4+} 会形成 $\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$ 沉淀,从而被去除。预处理后的废酸与98%的浓硫酸混合,并控制浓度在64%,这一阶段可去除 Fe^{2+} ,过量的 Fe^{2+} 会造成磷酸盐产品色相变差以及有效磷的损失^[38]。混合酸经冷却熟化后会结晶出大量沉淀,再经板框式压滤机固液分离后得到硫酸亚铁,这一产物可用于制备硫酸。压滤机的滤液泵入萃取槽与磷矿发生酸解,期间控制液固比为2.5~3.0、 SO_3 浓度为0.03~0.04 g/mL。酸解6 h再经过滤后可得浓度大于20%的磷酸溶液与滤渣,磷酸用于生产磷铵肥,滤渣用于生产水泥与硫酸。该流程在生产磷酸与磷铵的同时,副产的换热器废水、萃取滤渣、硫酸亚铁及二氧化硫通过生产海盐、水泥和硫酸得到了综合利用,工艺过程简单,副产品利用率高,实现了废酸的高效高值利用。

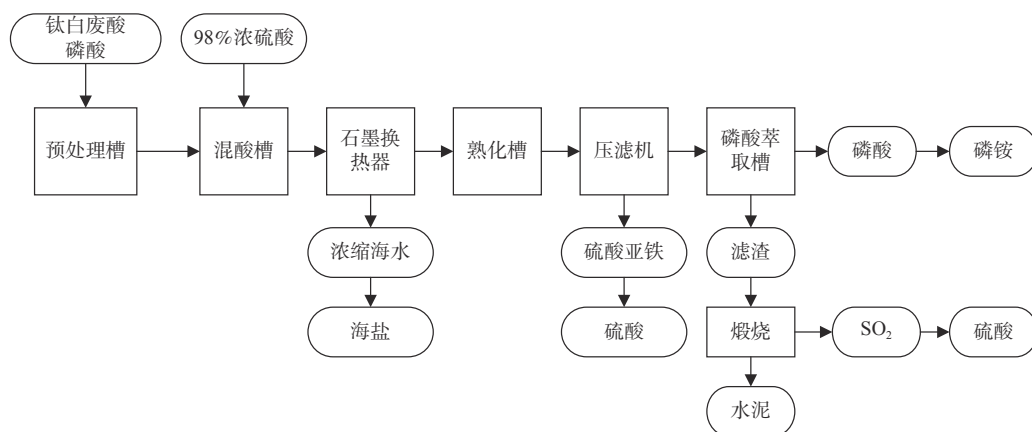


图4 鲁北集团废酸综合利用工艺流程

Fig. 4 Process flow chart of comprehensive utilization of waste acid in Lubei group

此外,四川龙蟒集团凭借其成熟的钛白粉生产技术以及丰富的磷矿、钛矿及硫磺资源,现已建成了硫-磷-钛联合的废酸综合处理工艺,每年可产2 500 kt磷矿、700 kt饲料级磷酸盐、1 000 kt肥料级磷酸铵,该流程如图5所示^[39]。在流程中,稀酸性的洗涤水用于磷矿浮选或中和后生产钛石膏;较浓的废酸经浓缩,分离出硫酸亚铁后用于制备湿法磷酸、饲料级磷酸盐以及磷肥,分离出的硫酸亚铁用

于生产饲料级硫酸亚铁;工艺中的钛石膏与磷石膏可用于生产建筑材料。该流程的优势在于将稀废酸与较浓废酸分开处理,这样不仅满足了磷矿选矿阶段与湿法制磷酸阶段对酸浓度的不同要求,还减少了中和阶段的酸处理量,使废酸资源得到了充分与全面的利用。

4.2 利用废酸生产偏钒酸铵

偏钒酸铵是一种重要的前体,可用于进一步生

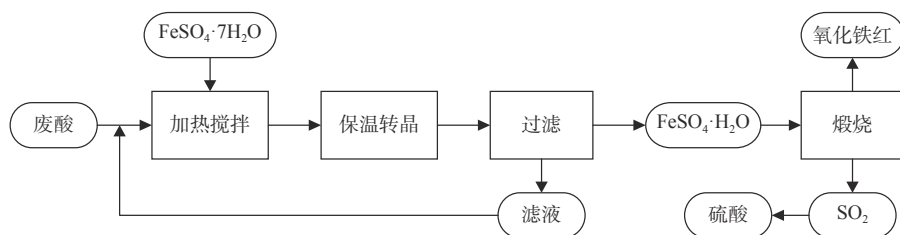


图7 钛白废酸生产氧化铁红工艺流程

Fig. 7 Process flow chart of iron oxide red production from waste acid after processing titanium dioxide

此外,钛白废酸还可参与氯酸钠氧化法生产氧化铁黄。此法的原理是在废酸存在的体系中加入氯酸钠, Fe^{2+} 被氧化为更高价态后与氢氧化钠发生反应生成沉淀,最后在铁皮的作用下沉淀转化为氧化铁黄。郑明凯等^[45] 利用钛白副产废酸与硫酸亚铁

成功制备了氧化铁黄,流程如图8所示。硫酸亚铁除去 Mn^{2+} 与 Ti^{4+} 后与废酸一同发生氧化反应,过程中需要控制胶体制备温度、氢氧化钠浓度、振荡频率、胶体转化温度与 pH 值,在适当的工艺条件下可生产出符合国家标准的氧化铁黄。

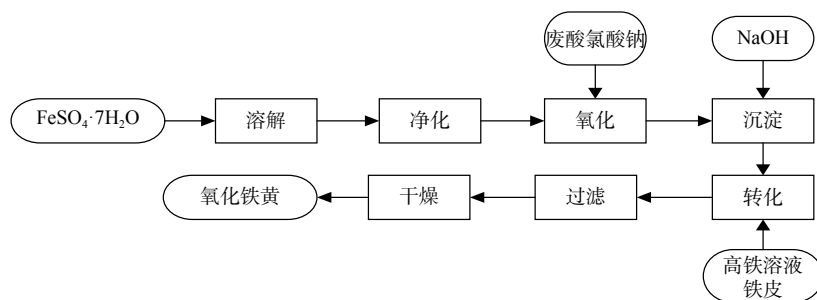


图8 钛白废酸生产氧化铁黄工艺流程

Fig. 8 Process flow chart of producing iron oxide yellow from waste acid after processing titanium dioxide

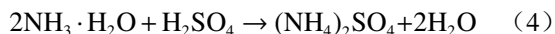
上述工艺同时利用了废酸与硫酸亚铁两种钛白粉副产物,在工业化生产氧化铁系颜料的同时,还在很大程度上缓解了钛白粉工艺中来自废弃物的压力。通过两种副产物的利用,可一定程度上推动钛白行业与无机颜料行业的有机融合,形成具有深度合作的产业链,无论在经济上还是资源环境上都有较大意义。

4.4 利用废酸生产硫酸盐

聚合硫酸铁是絮凝剂的一种,可用于净化与处理含 Cu、Pb、Zn 等重金属阳离子的污水^[46],其生产原理是硫酸亚铁在硫酸与催化剂的作用下,经氧化与聚合后得到聚合硫酸铁。利用钛白废酸生产聚合硫酸铁时,铁源可采用钛白副产的硫酸亚铁,两种废弃物作为生产原料有利于缩减生产成本,高效利用钛白废弃物。具体的生产流程如下:钛白废酸先进入过滤器进行过滤与提纯,分离出的偏钛酸可再次进入钛白粉工艺,滤液作为较纯净的废酸泵入溶解槽。钛白副产的硫酸亚铁经离心机脱水后同样进入溶解槽,与净化的废酸按比例溶解。形成的混合液

最后在催化剂和氧气的作用下,在反应罐中发生聚合反应,这一过程生成了聚合硫酸铁的液体产品,再经喷雾干燥器干燥后可制得固体硫酸铁,聚合反应的尾气通过碱液处理后可回收催化剂^[47]。

在硫酸钡生产工艺中,废酸可以代替硫酸钠成为硫酸根的来源,以得到硫酸钡产品以及硫化氢副产品。陶厚东等^[48] 提出了钛白废酸氨中和回收钛-两次除铁沉淀钡-副产硫化铵的新工艺,具体生产流程如下:钛白废酸中先加入氨水发生中和反应,生成硫酸铵,方程式如式(4)所示。控制体系 pH 为 3 时会有正钛酸析出,该产品可返回钛白粉生产。



继续通过氨水控制 pH 为 8~9,此时 Fe^{2+} 会以氢氧化亚铁沉淀的形式析出,该过程为第一次除铁。向过滤沉淀后的滤液添加双氧水,氧化剩余的 Fe^{2+} ,再次控制溶液 pH 值为 4 后得到氢氧化铁沉淀,该过程为第二次除铁。二次净化后的硫酸铵溶液代替硫酸钠与硫化钡发生反应,方程式如式(5)所示。反应所得的硫酸钡沉淀经过滤洗涤后制得最终的硫酸

钡产品与硫化铵副产品。



可见,目前钛白废酸在工业上已经有了较全面的利用,可生产磷酸、磷肥、偏钒酸铵、氧化铁系颜料、硫酸盐等产品,流程中所产生的副产品种类多且综合利用程度高,废弃物排放少,工艺成熟稳定。

5 废酸资源化利用展望

综上,对钛白废酸资源化利用的发展做出以下展望:

1) 钛白废酸中元素组成复杂,直接从废酸中或是从废酸中浸出其它矿物后所得的酸体系中提取金属时,在萃取阶段均容易发生共萃现象,未来的研究应着重于开发具有更强选择性的萃取剂和反萃剂、增强多种药剂间的协同作用以及综合利用共萃的杂质离子。

2) 从钛白废酸中回收硫酸时,为避免传统蒸发法能耗偏高的问题,通过膜科学来回收硫酸的相关技术值得深入研究。建议继续加大膜材料方面的技术投入,研发出具有高处理量、高渗透通量、强选择性、低成本的渗透膜,以确保膜技术在废酸处理领域高效经济的应用。

3) 尽管钛白废酸在工业生产中有了较全面的应用,但废酸杂质含量多,下游产品仍有部分不符合国家标准。今后应持续把控下游产品质量,加大监管力度,确保磷肥、饲料级磷酸盐与硫酸亚铁、硫酸铵等产品的无害化处理,同时增大废酸净化除杂方面的技术投入,以形成一整套健康的钛白废酸循环利用体系。

6 结语

随着钛白行业扩建与新建浪潮的形成,新增产能不断加入,未来一段时间内钛白粉副产废酸的总量还会持续上升。在复杂的能源态势和严峻的环保压力下,如何大量处理钛白废酸逐渐成为制约我国钛白粉行业发展的一个瓶颈,资源化利用废酸已成为必然趋势。钛白废酸含有可观的有价金属资源与硫酸资源,可通过从废酸中提取金属、废酸用作浸出剂、从废酸中回收硫酸三个思路来利用废酸。此外,资源化利用钛白废酸作为一个系统工程,在工业生产中的综合利用尤为重要,应注重产业链的结合,大力发展循环经济,加强钛白行业与磷化工、肥料、无机颜料等其他行业的联合与协作,才能充分利用废酸资源,促进钛白行业绿色、经济、高效的发展。

参考文献

- [1] Liang Y, Ding H. Mineral-TiO₂ composites: Preparation and application in papermaking, paints and plastics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 139–156.
- [2] Feltrin J, De Noni A, Hotza D, *et al.* Design guidelines for titania-silica-alumina ceramics with tuned anatase to rutile transformation[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(5): 5179–5188.
- [3] Zheng F Q, Guo Y F, Qiu G Z, *et al.* A novel process for preparation of titanium dioxide from Ti-bearing electric furnace slag: NH₄HF₂-HF leaching and hydrolyzing process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 490–498.
- [4] Luo L P, Wu H Q, Yang J, *et al.* Effects of microwave pre-treatment on the flotation of ilmenite and titanite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 155(15): 106452.
- [5] Sun Zheyu, Xia Yuan, Zhou Lei, *et al.* Status quo and development of titanium dioxide industry in China[J]. *Coating and Protection*, 2020, 41(7): 33–41.
(孙哲宇, 夏渊, 周磊, 等. 中国钛白粉行业发展现状分析[J]. *涂层与防护*, 2020, 41(7): 33–41.)
- [6] Hao X L, Lu L, Liang B, *et al.* Solvent extraction of titanium from the simulated ilmenite sulfuric acid leachate by trialkylphosphine oxide[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 113/114: 185–191.
- [7] Fu Yijiang. Performance of China's titanium dioxide industry in 2019 and outlook[J]. *China Coatings*, 2020, 35(5): 20–23, 41.
(付一江. 2019年中国钛白粉行业运行情况及展望[J]. *中国涂料*, 2020, 35(5): 20–23, 41.)
- [8] Li Chong, Zhou Jun, Liu Yao, *et al.* Emission and comprehensive utilization of spent sulfuric acid in China[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18(S1): 24–34.
(李崇, 周俊, 刘瑶, 等. 我国废硫酸产生及综合利用现状[J]. *过程工程学报*, 2018, 18(S1): 24–34.)
- [9] Qiu H B, Wang M L, Xie Y M, *et al.* From trace to pure: Recovery of scandium from the waste acid of titanium pigment production by solvent extraction[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 121: 118–124.
- [10] Li Y H, Li Q G, Zhang G Q, *et al.* Separation and recovery of scandium and titanium from spent sulfuric acid solution from

- the titanium dioxide production process[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 1–6.
- [11] Li Yuhua, Li Qinggang, Zhang Guiqing, *et al.* Recycling utilization of scandium from hydrolyzed sulfuric acid of titanium dioxide[J]. *CIESC Journa*, 2017, 68(7): 2818–2825.
(李玉华, 李青刚, 张贵清, 等. 钛白水解废酸中钪的回收[J]. *化工学报*, 2017, 68(7): 2818–2825.)
- [12] Zou D, Li H L, Chen J, *et al.* Recovery of scandium from spent sulfuric acid solution in titanium dioxide production using synergistic solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 197: 105463.
- [13] Zhu Xiaobo, Niu Zepeng, Li Wang, *et al.* Experimental study on recovery of vanadium from titanium dioxide wastewater by solvent[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2020, 48(1): 9–12.
(朱晓波, 牛泽鹏, 李望, 等. 溶剂萃取法回收钛白废液中钒的实验研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2020, 48(1): 9–12.)
- [14] Ma Xueyang, Liang Bing, Lv Li, *et al.* Recovery of titanium by solvent extraction from waste sulfuric acid discharged in titanium dioxide production[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2016, 37(4): 62–68.
(马雪阳, 梁斌, 吕莉, 等. 从钛白废酸中萃取回收钛[J]. *钢铁钒钛*, 2016, 37(4): 62–68.)
- [15] Zhang W G, Zhang T G, Li T G, *et al.* Basic research on the leaching behavior of vanadium-bearing steel slag with titanium white waste acid[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104897.
- [16] Zhang G Q, Zhang T A, Lu G Z, *et al.* Extraction of vanadium from LD converter slag by pressure leaching process with titanium white waste acid[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(8): 1894–1898.
- [17] Xiong Y, Wu B, Zhu J W, *et al.* Preparation of magnesium hydroxide from leachate of dolomitic phosphate ore with dilute waste acid from titanium dioxide production[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 142: 137–144.
- [18] Ma Guangqiang, Zou Min, Xia Dong. Experimental study on titanium concentrate leaching to prepare Ti-rich material with titanium[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(8): 67–69.
(马光强, 邹敏, 夏冬. 钛白废酸加压浸出钛精矿制备富钛料实验研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(8): 67–69.)
- [19] Wang Jihua, Gao Jianming. Leaching of copper from pyrite cinder using titanium white waste acid[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 39(2): 100–103.
(王吉华, 高建明. 用钛白废酸从硫酸渣中浸出铜[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(2): 100–103.)
- [20] Fan Yanjin, He Hangjun, Zhang Jianfei, *et al.* Study on technology of scandium oxide extraction from red mud and titanium white waste acid[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2015, (5): 55–57.
(樊艳金, 何航军, 张建飞, 等. 钛白废酸与赤泥联合提取氧化钪的工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2015, (5): 55–57.)
- [21] Feng X, Jiang L Y, Song Y. Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285: 101–111.
- [22] Si Z T, Han D, Gu J, *et al.* Exergy analysis of a vacuum membrane distillation system integrated with mechanical vapor recompression for sulfuric acid waste treatment[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2020, 178: 115516.
- [23] Ashoor B B, Mansour S, Giwa A, *et al.* Principles and applications of direct contact membrane distillation (DCMD): A comprehensive review[J]. *Desalination*, 2016, 398: 222–246.
- [24] Feng X, Wu P, Jiang L Y. Titanium white waste acid concentration by DCMD: Wetting, crystallization, and fouling[J]. *Desalination*, 2018, 440: 161–174.
- [25] Hu B, Ouyang J T, Jiang L Y. Influence of flocculant polyacrylamide on concentration of titanium white waste acid by direct contact membrane distillation[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(9): 2483–2496.
- [26] Pang H Y, Lu R F, Zhang T, *et al.* Chemical dehydration coupling multi-effect evaporation to treat waste sulfuric acid in titanium dioxide production process[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(4): 1162–1170.
- [27] Yadav V, Raj S K, Rathod N H, *et al.* Polysulfone/graphene quantum dots composite anion exchange membrane for acid recovery by diffusion dialysis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 611: 118331.
- [28] Zhang X J, Zhang F, Liu M H, *et al.* Quaternized poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)s with zwitterion groups as diffusion dialysis membranes for acid recovery[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117267.
- [29] Liu Shuli, Zheng Yajie, Zhang Shouchun. Recovery of sulfuric acid from titanium white waste acid by diffusion dialysis[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(2): 67–70, 84.
(刘淑莉, 郑雅杰, 张寿春. 扩散渗析法回收钛白废酸中的硫酸[J]. *水处理技术*, 2017, 43(2): 67–70, 84.)
- [30] Xu T W, Yang W H. Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes — static runs[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 183(2): 193–200.
- [31] Agrawal A, Sahu K K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating

- industries[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/3): 61–75.
- [32] Chen F, Wang X M, Liu W Z, *et al.* Selective extraction of nitric and acetic acids from etching waste acid using N235 and MIBK mixtures[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 169: 50–58.
- [33] Shin C H, Kim J Y, Kim J Y, *et al.* A solvent extraction approach to recover acetic acid from mixed waste acids produced during semiconductor wafer process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162(2/3): 1278–1284.
- [34] Ren X L, Wei Q F, Chen Y X, *et al.* Utilization of the dilute acidic sulfate effluent as resources by coupling solvent extraction–oxidation–hydrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299: 702–710.
- [35] Wei Q F, Ren X L, Guo J J, *et al.* Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 304: 1–9.
- [36] Hao Rongqing, Yan Yongqing. Review of circular economy pattern for S–P–Ti industry chain[J]. *Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering*, 2011, (4): 39–46, 52.
(郝荣清, 严永清. 硫–磷–钛产业链循环经济模式的评述[J]. *硫磷设计与粉体工程*, 2011, (4): 39–46, 52.)
- [37] Bao Shutao. Industrial practice of efficient and high-value utilization of spent acid generated during titanium dioxide production[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2014, (6): 20–24.
(鲍树涛. 钛白废酸高效高值利用工业实践[J]. *硫酸工业*, 2014, (6): 20–24.)
- [38] Chen Ling. Study on removal of iron from the waste sulfuric acid generated during the production of TiO_2 with sulfuric acid [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
(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.)
- [39] Ji LuoJun. Review and prospect of thiophosphate industry of China in ten years[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2017, (8): 4–17.
(纪罗军. 我国硫磷钛工业十年回顾及展望[J]. *硫酸工业*, 2017, (8): 4–17.)
- [40] Gavalas S, Gagaoudakis E, Katerinopoulou D, *et al.* Vanadium oxide nanostructured thin films prepared by aerosol spray pyrolysis for gas sensing and thermochromic applications[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 89: 116–120.
- [41] Wang Xin. Comprehensive utilization of waste acid from by-product of titanium dioxide production by sulfuric acid process[J]. *Henan Science and Technology*, 2017, (15): 136–137.
(王新. 硫酸法钛白粉生产副产品废酸的综合利用[J]. *河南科技*, 2017, (15): 136–137.)
- [42] Yu Wang, Zheng Yajie. Effect of recrystallization on formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles prepared from ferrous sulphate by hydrothermal process[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2016, 47(9): 2951–2957.
(余旺, 郑雅杰. 硫酸亚铁的重结晶对其水热法制备 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(9): 2951–2957.)
- [43] Zhou Juan. Phase transition of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system by modeling solubility [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
(周娟. 七水合硫酸亚铁在 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 体系中的溶解度测定及相变研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.)
- [44] Wu Jianchun, Lu Ruifang. Study on preparation of $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ from titanium white waste acid and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(6): 75–77.
(吴健春, 路瑞芳. 钛白副产废酸和七水硫酸亚铁制备一水硫酸亚铁的研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(6): 75–77.)
- [45] Zhen Mingkai, Yang Weixue. Study on producing yellow ferric oxide with by-product copperas of titanium white and waste acid[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2011, 29(8): 22–25.
(郑明凯, 杨为学. 利用钛白副产绿矾和废酸制备氧化铁黄的研究[J]. *中国资源综合利用*, 2011, 29(8): 22–25.)
- [46] Ke P C, Song K Z, Ghahreman A, *et al.* Improvement of scorodite stability by addition of crystalline polyferric sulfate[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 162–172.
- [47] Gong Jia Zhu, Wu Ninglan, Lu Xiangfang, *et al.* Research progress of recovery and utilization technology of waste sulphuric acid from titanium dioxide[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 2019, (12): 6–9.
(龚家竹, 吴宁兰, 陆祥芳, 等. 钛白粉废硫酸回收利用技术研究进展[J]. *硫酸工业*, 2019, (12): 6–9.)
- [48] Tao Houdong, Ma Zhengcheng, Qi Fei. Industrial practice of high efficiency and high value utilization of titanium white waste acid[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(5): 79–81.
(陶厚东, 马征程, 齐飞. 钛白废酸高效高值利用工业实践[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(5): 79–81.)