

# 钛白粉副产物硫酸亚铁生产硫酸铵和氧化铁红的研究

夏举佩, 张健, 苏毅

(昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224)

**摘要:** 以硫酸法钛白粉副产物绿矾为原料, 生产硫酸铵和铁红粉. 用含臭氧(500 mg/h)的空气在 50 将  $\text{FeCO}_3$  氧化成  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . 通过煅烧制铁红产品, 其质量达 HO<sub>01-02</sub> 一级品要求; 硫酸铵通过净化、除杂、浓缩、结晶, 生产一级品硫酸铵. 实验证明, 本工艺氧化时间短, 产品质量稳定.

**关键词:** 硫酸亚铁; 钛白粉副产物; 硫酸铵; 氧化铁红; 臭氧氧化

**中图分类号:** O611.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2004)06-0111-04

## Preparation of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and Red $\text{Fe}_2\text{O}_3$ from Side Product of Making $\text{TiO}_2$ Powder

XIA Ju-pei, ZHAN Jian, SHU Yi

(Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

**Abstract:** Copperas, which is the byproduct in making  $\text{TiO}_2$ , can be used to produce  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and red  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder. The  $\text{FeCO}_3$  is been oxygenated by ozone (500mg/h) to  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  in the air at the temperature of 50. By means of burning,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  can be made for red  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder product, and first-rate of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  can be made by purifying, concentrating, and crystallizing in vacuum. The experiment indicates that this technology can be effected in a shorter time of oxygenating and more stable than other technologies.

**Key words:**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; byproduct of  $\text{TiO}_2$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; red  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powder; oxygenation of ozone

## 0 引言

氧化铁红是一种无机颜料<sup>[1]</sup>, 广泛地用于建筑材料、涂料、塑料、橡胶、陶瓷、玻璃、油墨等工业中.

硫酸亚铁又称绿矾, 是硫酸法钛白粉生产中的固体废弃物. 生产 1 t 钛白粉, 产生 3 ~ 3.2 t 的七水硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). 硫酸亚铁部分用于饲料添加剂、净水剂、农用化肥外, 部分可生产氧化铁红颜料, 但大部分作为废弃物无法有效加以利用.

利用钛白粉副产物硫酸亚铁生产铁红粉, 有干法和湿法两种工艺<sup>[2]</sup>. 干法生产工艺简单, 但原料中杂质含量高, 通过水洗处理后产品仍然难上档次, 同时造成二次空气污染; 湿法生产工艺经过沉淀转化, 提高了铁红粉原料品质, 但成本较高. 硫酸盐产品的有效回收、产品质量的提高, 成了影响该工艺生产成本关键性因素. 本文所述工艺能较好地解决上述问题.

## 1 原料来源及处理

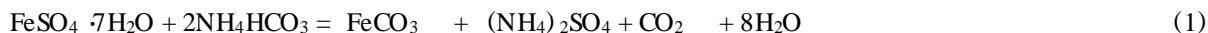
绿矾取自攀钢钛业公司钛白粉厂, 七水硫酸亚铁含量 96.5%, 残余  $\text{TiO}_2$  小于 1.2%, 原料品质符合湿法铁红粉生产要求; 碳酸氢铵来自昆明化肥厂, 含氮量 14.1%; 消泡剂为磷酸三丁脂, 化学纯; 活性炭, 化学纯; 臭氧由 GRS-0.5A 型多功能解毒消毒机产生.

## 2 原理

硫酸亚铁为酸式盐, 其饱和水溶液 pH 值在 3.5 左右, 而碳酸氢铵则为碱式盐. 两者发生化学反应:

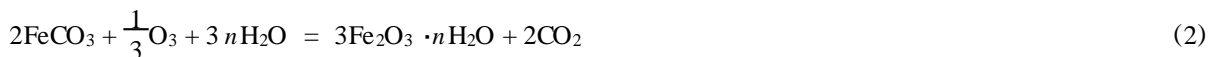
收稿日期: 2003-12-19.

第一作者简介: 夏举佩(1966~), 男, 研究生. 主要研究方向: 固体废弃物利用. E-mail: dp6570081@yahoo.com.cn.



硫酸亚铁、碳酸氢铵易溶于水,而碳酸亚铁的溶度积只有  $3.2 \times 10^{-11}$ ,同时生成的  $\text{CO}_2$  气体则逸出离开体系.因此反应(1)是不可逆反应.由于反应本征速率大,传质阻力小,所以反应的宏观速率很大,反应可以在较短时间内完成,生成的固体颗粒粒径很大<sup>[3]</sup>.便于过滤和洗涤.

将上述生成物进行分离、洗涤,得固相碳酸亚铁和液相硫酸铵母液.碳酸亚铁在  $70 \pm 5$  的温度下,用含臭氧的空气氧化.臭氧比氧溶解度大<sup>[4]</sup>,氧化性更强,且具有一定的催化作用.因此,臭氧的存在加快了反应速度,缩短了反应时间.有关反应为:



硫酸铵母液中含有未反应的硫酸亚铁及其他溶解杂质,严重影响了硫铵产品的质量,需在结晶前除去.利用含臭氧的空气对母液进行氧化,用活性炭吸附除杂,用量为硫铵总量的 0.8%,即可得到品质优良的硫铵产品.

### 3 工艺流程

图1为硫酸法钛白粉副产物硫酸亚铁生产硫铵和铁红粉工艺流程.

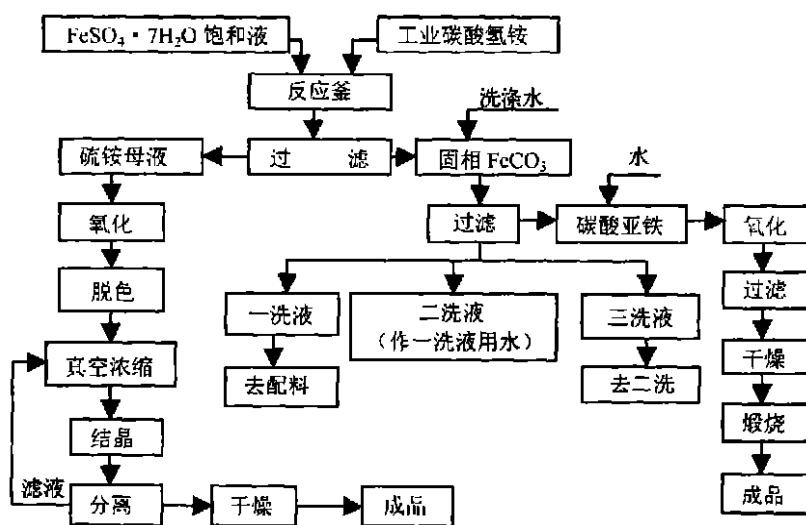


图1 硫酸法钛白粉副产物硫酸亚铁生产硫铵和氧化铁红工艺流程

Fig.1 The technology of producing  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and Iron oxide red with by-product  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  from  $\text{TiO}_2$  manufacture by  $\text{H}_2\text{SO}_4$  method.

### 4 工艺条件的确定

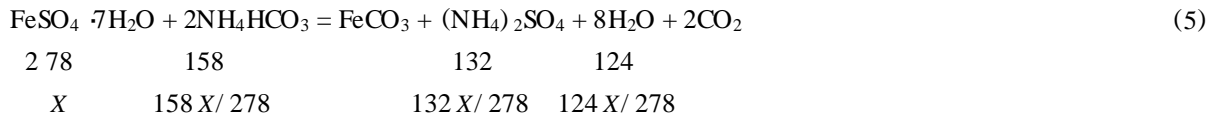
#### 4.1 沉淀反应工艺条件的确定

反应(1)非常容易进行.为了尽可能地提高生产容量,确保硫酸铵母液中硫酸含量 35%,即  $\text{Be} = 30$  (20),但不能超过 40%,太高了反应液粘度大,原料分散不好,反而会影响过滤操作及产品质量.本工艺采用第二次洗涤液(与配料液量相等,20,  $\text{Be} = 10$ ),在  $70^\circ\text{C}$  时将硫酸亚铁配制成饱和溶液.在此温度下采用碳酸氢铵固相加料方式,在搅拌条件下,维持反应 1.5h.碳酸氢铵加入量比理论量多 5%左右,主要是为了保证溶液中硫酸亚铁反应转化彻底.为了防止反应液随气体溢出,加入数滴磷酸三丁脂消泡剂.反应终了升温至  $80^\circ\text{C}$  左右,趁热过滤.用配料用水量 20% 的热水 ( $80^\circ\text{C}$ ) 洗涤一次,并入母液.第二次洗涤用配料等量冷水,滤液用于下次配料使用 (20,  $\text{Be} = 10$ );第三次同于第二次,滤液  $\text{Be} = 0$ ,留于下次反应完成

后第二次洗涤.洗涤液循环使用,无二次染污.

#### 4.2 原料配比理论计算

计算配料时,原料绿矾按 100% 的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  计. 配料用水量以 1 000 mL 含硫铵 12% 为标准,初过滤母液硫铵含量以 35% 计. 所需七水硫酸亚铁用量设为  $X$ , 则



#### 4.3 实际操作

在 1 000 mL 含硫铵 12% 的水溶液中加入 1 500 g 含七个结晶水的硫酸亚铁, 70 °C 下配制成饱和溶液. 此温度为反应初始温度, 缓慢加入  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . 由于反应吸热, 随着反应进行, 温度下降至 45 °C 左右, 反应终了升温至 80 °C, 趁热过滤.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  加入量为 840 g.

#### 4.4 母液的净化和浓缩

净化主要目的是将母液中的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 以便除去. 本工艺采用含臭氧 (500 mg/h) 的空气作氧化剂, 温度控制在 70 °C 为宜. 反应时间为 1 h (见图 2). 最后用活性炭吸附杂质, 过滤分离净化硫酸铵母液. 由图 2 可知, 反应温度对产品硫酸铵含氮量影响很大, 温度在 70 °C 时, 效果最好. 氧化温度过高时, 硫酸铵则会发生如 (6) 式所示的分解反应, 部分转化为酸式硫酸铵, 使得产品硫铵含氮量降低, 影响其品位. 这一点从母液 pH 值变化可以得到进一步证实.

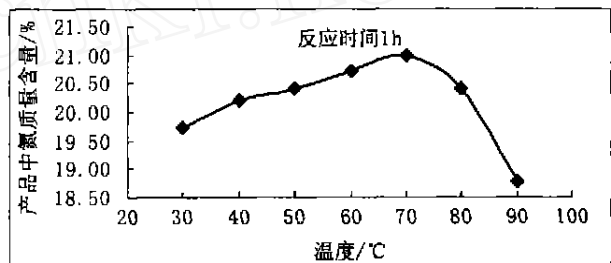
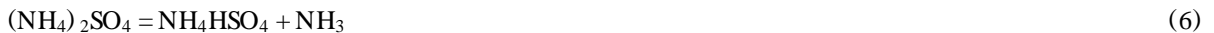


图 2 净化温度对  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  中氮含量的影响

Fig. 2 The removal temperature effect on N content of  $\text{NH}_4\text{SO}_4$



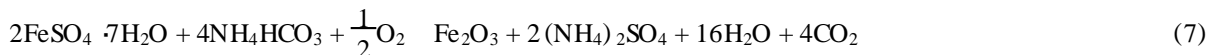
母液用活性炭吸附除去杂质, 经真空浓缩、分离、干燥得产品硫铵. 按 GB 535 - 1995 检测, 产品符合国家一级品要求.

#### 4.5 碳酸亚铁的氧化和铁红煅烧

碳酸亚铁中杂质含量直接影响铁红品质, 在洗涤时应尽可能多洗、抽干. 本实验采用分批洗涤方式, 从而保证了碳酸亚铁的纯度. 氧化时温度控制在 50 °C 左右 (温度低氧化慢, 温度高则铁红色泽不好), 当反应液色泽接近标准样时, 进行过滤分离. 反应时间在 5 h 左右, 这比文献报导的反应大为缩短<sup>[1]</sup>. 滤饼经干燥后在 700 °C 下煅烧 1 h. 产品按 GB 1863 - 89 分析检测, 达到 HO 01 - 04 一级品要求. 详见表 1.

#### 4.6 产品收率

原料硫酸法钛白粉副产物硫酸亚铁含  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为 96.5%, 反应为:



由 (7) 式可知, 理论产物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 416.5 g,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为 687.3 g. 三次实验平均得  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为 404 g, 收率为 97%;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为 667 g, 收率为 95%.

理论过滤液总量为: 1 000 + 200 + 124X/278. 查表得 20 °C 含 35%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液的比重为 1.260, 含量 12% 的比重为 1.075, 则可建立  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的平衡计算式, 计算求得  $X = 1 482 \text{ g}$ , 理论需  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  量为: 842.3 (g).

## 5 结论

(1) 提出了有效利用硫酸法钛白粉副产绿矾硫酸亚铁制取氧化铁红和硫酸铵的新工艺, 该工艺尚未见文献报道.

表1 铁红样品检测结果

Tab.1 The analysis result of Iron oxide red sample

项 目	HO <sub>01-02</sub>		样品(实测)
	一级品	合格品	
铁的含量以 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (105 烘干)表示,质量分数	94	90	96
105 挥发物的质量分数	1.0	1.5	1.0
水容物的质量分数	0.3	0.5	0.28
水溶性氧化物及硫酸盐,以 Cl <sup>-</sup> 和 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 表示,质量分数	0.2	0.3	0.2
筛余物(63 μm网眼)的质量分数	0.3	0.5	0.3
水萃取液酸碱度,mL,	20	20	18
水悬浮液 pH 值	5~7	5~7	6.5
吸油量,g/100g	15~25	15~25	20
铬酸铅	阴性	阴性	阴性
总钙量的质量分数,以 CaO 表示	0.3	0.3	0.3
颜色(与标准量比)	近似~微	稍	近似
相对着色力(与标准量比)/%	95	90	95
有机着色物的存在	阴性	阴性	阴性

注:“颜色”、“相对着色力”的标准样为常熟铁红厂生产。

(2) 实验表明该工艺路线可行,所得产品符合相关的国标一级品要求.臭氧的使用很好地解决了亚铁离子的氧化和硫酸铵的净化除杂问题,大大缩短了 FeCO<sub>3</sub> 氧化转化时间,提高了生产容量.母液容易过滤,滤液循环使用,无新的三废产生。

(3) 产品以 FeSO<sub>4</sub> 计,硫酸铵收率达 95%,铁红粉收率达 97%(见表 2).本工艺生产成本低,产品质量稳定,具有推广价值。

表2 产品 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 收率Tab.2 The percent age of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

产品	理论产量/g	实验结果/g	收率/%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	416.5	404	97
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	687.3	667	95

#### 参考文献:

- [1] 周苏闽.用铁泥制氧化铁红[J].化工环保,1999,19(6):357~360.
- [2] 程文敢.硫酸法钛白副产硫酸亚铁制取氧化铁红的研究[J].福建化工,2000,(2):25~27.
- [3] 刘晓红,郑典模,孙日圣,等.由硫酸亚铁制取硫酸钾和氧化铁红[J].化学反应工程与工艺,2000,(3):295~300.
- [4] 石锦文,陈培德,苏小云.无机化学[M].上海:华东理工大学出版社,1999.

(上接第 110 页)

CS<sub>2</sub> 废气是可行的,当最佳操作条件为进口气体浓度 100 mg/m<sup>3</sup>、气体流量 0.1 m<sup>3</sup>/h、循环液流量 20 L/h、pH = 4.0 时,CS<sub>2</sub> 去除率可达到 80%左右.本研究结果为进一步研究生物膜填料塔对 CS<sub>2</sub> 废气的净化特性提供了重要依据。

#### 参考文献:

- [1] 陆继来,孙耀石,黄兵,等.低浓度工业废气生物净化技术[J].环境工程,2002,(增刊):133~137.
- [2] 孙耀石,杨显万,黄若华,等.生物法净化低浓度有机废气技术基础与应用研究[J].昆明:云南科技出版社,2004,(2):3~63.
- [3] 刘荷想,刘月梅.意大利斯尼亚公司的 H<sub>2</sub>S、CS<sub>2</sub> 废气治理技术[J].人造纤维,2000,(1):29~33.
- [4] 刘真牛.粘胶纤维工厂的废气处理[J].人造纤维,1999,(1):20~25.
- [5] 姜安玺,杨义飞.生物处理硫系恶臭气体现状及展望[J].哈尔滨建筑大学学报,2001,34(1):45~48.
- [6] 孙耀石,杨显万,黄若华,等.生物膜填料塔净化有机废气的研究[J].中国工程科学,1996,16(2):92~95.
- [7] Warren J Swanson, et al. Biofiltration Fundamentals Design and Operations Principles and Applications[J]. Journal of Environmental Engineering,1997,123(6):538~546.