



采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺的研究

张贇 钮德明

(广西经济职业学院, 广西南宁 530105)

[摘要] 优化采用反渗透法浓缩钛白废酸的工艺参数, 可以提升该工艺的技术经济性。通过实验, 研究了调配酸浓度与硫酸亚铁结晶析出情况及温度的关系, 并确定了采用反渗透法浓缩钛白废酸的最高浓度为 40%, 操作温度为 40℃; 单支反渗透膜的产水量为 2.5 L/min, 以及回收率应控制在 8% 以下比较合理。

[关键词] 反渗透 浓缩 钛白废酸 研究

自硫酸法钛白粉生产以来, 环保中最难解决的是废酸的处理及再利用, 因为废酸浓度低, 且量大, 再利用就必须先浓缩。废酸的浓缩常采用浸没燃烧法和真空蒸发浓缩法, 这些方法都要消耗大量的能源。为了找到一种能耗低、处理方法简单、占地少、又适用于中小型硫酸法钛白粉企业的钛白废酸浓缩方法, 笔者团队提出了采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺。该工艺采用反渗透法可将 20% 钛白废酸浓缩到 40%, 可视为钛白废酸再利用的预浓缩阶段。

团队通过实验, 研究了调配酸浓度与硫酸亚铁结晶析出情况及温度的关系, 并确定采用反渗透法浓缩钛白废酸的最高浓度和操作温度; 单支反渗透膜的适宜产水量和最佳回收率; 以提升采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺的技术经济性。

1 实验部分

1.1 反渗透膜元件

本实验中使用的膜组件为海德能科技有限公司的 PA2-4040 反渗透膜元件, 材料为聚酰胺复合材料, 其主要技术参数: 产水量 7.2 m³/d; 脱盐率 99.5%; 膜的有效面积 7.9 m²; pH 值运行范围 3-10; 单支膜元件回收率 15%; 进水温度 5℃-45℃。

1.2 试验用钛白废酸

试验用的钛白废酸取自广西德天化工公司钛白粉分公司的水解工段。废酸经两天自然沉淀、过滤后供实验用, 其主要杂质组分见表 1:

主要杂质组分	H ₂ SO ₄	FeSO ₄	MgSO ₄	Ti	Mn	Ca
含量 %	20	7.12	2.23	0.43	0.09	0.02

1.3 工艺流程及设备

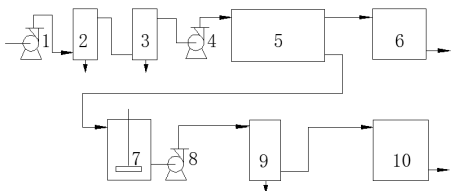


图 1 采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺流程图

1- 耐腐蚀稀酸泵 2- 粗过滤器 3- 精过滤器 4- 耐腐蚀高压泵 5- 反渗透装置 6- 清净淡水贮罐 7- 冷却结晶槽 8- 耐腐蚀浓酸泵 9- 压滤机 10- 浓酸循环槽

如图 1 所示, 采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺采用的设备包括: 1- 耐腐蚀稀酸泵, 2- 粗过滤器, 3- 精过滤器, 4- 耐腐蚀高压泵, 5- 反渗透装置, 6- 清净淡水贮罐, 7- 冷却结晶槽, 8- 耐腐蚀浓酸泵, 9- 压滤机, 10- 浓酸循环槽。其中耐腐蚀稀酸泵 1 的出口接到粗过滤器 2 的进口, 粗过滤器 2 设有排渣口; 粗过滤器 2 的出口接到精过滤器 3 的进口, 精过滤器 3 设有排渣口; 精过滤器 3 的出口接到耐腐蚀高压泵 4 进口, 耐腐蚀高压泵 4 出口接到反渗透装置 5 进口, 反渗透装置 5 清水侧出口接到清净淡水贮罐 6 进口; 反渗透装置 5 浓水侧出口接到冷却结晶槽 7 进口, 冷却结晶槽 7 出口接到耐腐蚀浓酸泵 8 进口, 耐腐蚀浓酸泵 8 出口接到压滤机 9 进口, 压滤机 9 设有排渣口; 压滤机 9 出口接到浓酸循环槽 10 进口。

工艺流程如下: 用耐腐蚀稀酸泵 1 将含酸浓度为 20% 左右的钛白废酸压入粗过滤器 2 和精过滤器 3, 除去微粒悬浮物后, 经过耐腐蚀高压泵 4 加压, 通过反渗透装置 5, 其中少部分透过反渗透膜, 制成清净淡水, 走净水侧, 直接送到清净淡水贮罐 6 贮存备用; 其中大部分留存了硫酸根及其它杂质, 因此含硫酸浓度增高, 走浓水侧, 直接送到冷却结晶槽 7 中, 同时轻微搅拌, 使杂质充分析出、沉淀, 然后用耐腐蚀浓酸泵 8 将浓缩后的废酸打入压滤机 9, 除去微粒悬浮杂质, 经除杂后的浓废酸放入循环槽 10 中, 以备再次经反渗透处理。当含酸浓度达到 40% 以上, 就可以送到硫酸生产装置, 与浓酸混合增浓除杂后, 再制取 98% 浓硫酸。

2 结果与讨论

2.1 采用反渗透法浓缩钛白废酸的最高浓度

在温度为 22℃ 的前提下, 将含酸浓度为 20% 左右的钛白废酸与 98% 的浓硫酸调配、静置, 观察调配酸结晶析出情况, 见表 2:

H ₂ SO ₄ %	FeSO ₄ l/g	结晶析出情况
23.01	109.3	绿色透明液体, 无沉淀物
43.79	34.01	浅绿色透明液体, 有松散的沉淀物, 较难沉淀
64.64	8.5	浅绿色透明液体, 沉淀物颗粒明显, 沉降较快
69.89	7.3	浅褐色透明液体, 沉淀物颗粒明显, 沉降较快
71.14	8.5	褐色加深, 沉淀物颗粒明显, 沉降较快
73.44	12.1	褐色继续加深, 沉淀物颗粒明显, 沉淀物减少
78.2	14.6	褐色液体, 有少量白色透明沉淀物



当含酸浓度为 43.79% 时, 调配酸上层为浅绿色透明液体, 下面出现比较松散的沉淀物, 但较难沉淀; 另外, 稀硫酸浓度增高, 其粘度随之快速增高, 不利于反渗透装置高效而正常的运行。因此, 采用反渗透法浓缩钛白废酸, 其含酸最高浓度不宜超过 40%, 当将其冷冻、除杂后, 含酸浓度可达 45% 左右。

2.2 反渗透装置的运行温度

由表 1 可知, 钛白废酸含有大量的杂质, 其中硫酸亚铁会随废酸浓度增高而析出, 堵塞反渗透装置, 影响其正常运行, 但是废酸对硫酸亚铁的溶解度也随温度增高而增大。将含酸浓度为 20% 左右的钛白废酸与 98% 的浓硫酸调配、静置, 然后加热, 观察调配酸结晶析出情况, 见表 3:

H ₂ SO ₄ %	30℃	40℃	50℃
30	无结晶	无结晶	无结晶
40	微结晶	无结晶	无结晶
50	少结晶	无结晶	无结晶

当调配酸温度为 40℃ 时, 硫酸亚铁无结晶析出, 这有利于采用反渗透法浓缩钛白废酸时, 不会因硫酸亚铁析出而堵塞反渗透膜; 另外, 稀硫酸温度增高, 其粘度随之快速降低, 考虑到反渗透膜对温度的忍耐力, 废酸温度取 40℃ 为宜。

2.3 水与溶质的通量

反渗透过程中水和溶质透过膜的通量可分别表示为:

$$J_w = W_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = K_p \Delta C \quad (2)$$

式中 J_w —水透过膜的通量, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

W_p —水的透过系数, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;

ΔP —膜两侧的压力差, Pa;

$\Delta \pi$ —膜两侧的渗透压差, Pa;

J_s —溶质透过膜的通量, $\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;

K_p —溶质的透过系数, cm/s ;

ΔC —膜两侧的浓度差, mg/cm^3 。

整理实验数据, 可得到净水流量(产水量)与高压泵压力的关系, 如表 4 所示。

高压泵压力 (Mpa)	0.98	1.00	0.70	0.75	0.90	0.95	0.98	1.00
净水流量 (L/min)	3.00	3.10	2.20	2.46	2.40	2.10	2.00	1.85
浓液流量 (L/min)	26.0	27.4	26.1	26.2	26.2	26.6	26.9	25.3
废酸流量 (L/min)	29.0	30.5	28.3	28.7	28.6	28.7	28.9	27.2

由上两式与表 4 可知, 在给定条件下, 透过膜的水通量与压力差成正比, 而透过膜的溶质通量则主要与分子扩散有关, 因而只与浓度差成正比。

从表 4 可看到: 在反渗透膜工作的初始期, 高压泵压力为 1Mpa 时, 净水流量为 3.1L/min; 高压泵压力为 0.7Mpa 时, 净水流量为 2.2L/min。在反渗透膜工作的末期, 高压泵压力为 1Mpa 时, 净水流量为 1.85L/min; 说明钛白废酸

含溶质太高, 对反渗透膜极易造成污染和堵塞。

2.4 回收率 y

回收率: 透过水(净水)的流量与给水(废酸)的流量比。

$$y = \frac{Q_f}{Q} \times 100\% \quad (3)$$

式中 Q_f —净水流量, L/min;

Q —给水流量, L/min。

高压泵压力 (Mpa)	0.98	1.00	0.70	0.75	0.90	0.95	0.98	1.00
净水流量 (L/min)	3.00	3.10	2.2	2.46	2.40	2.10	2.00	1.85
废酸流量 (L/min)	29.0	30.5	28.3	28.7	28.6	28.7	28.9	27.2
回收率 (%)	10.0	10.1	7.78	8.57	8.39	7.31	6.91	6.80

在回收率方面要注意浓差极化的问题。当回收率增大时, 浓差极化度也会增加, 出现的浓差极化现象造成膜堵塞和截留率的下降, 尤其对较低扩散系数的物质, 如高分子有机物或胶体更易极化, 回收率应控制在更低的情况下。对于本实验使用的卷式膜组件, 单支膜的回收率应控制在 8% 以下比较合理的。

当回收率变小时, 虽然浓差极化度也会降低, 但处理量也会降低, 这就加大了设备的投入。对于采用反渗透法浓缩钛白废酸的工艺来说, 需要选择耐污染、抗堵塞的反渗透膜是能推广应用的关键。

3 结论

实验研究了调配酸浓度与硫酸亚铁结晶析出情况及温度的关系, 并确定了采用反渗透法浓缩钛白废酸的最高浓度为 40%, 操作温度为 40℃; 单支反渗透膜的产水量为 2.5 L/min, 回收率应控制在 8% 以下比较合理。

采用反渗透法浓缩钛白废酸的工艺是可行的, 但是需要选择耐污染、抗堵塞、大通量的反渗透膜, 才能实现能耗低、投资省、综合成本最低的钛白废酸浓缩工艺在中小型硫酸法钛白粉企业内推广。

[参考文献]

- [1] 钮德明. 一种采用反渗透法浓缩钛白废酸的方法: 中国, CN104176714B[P].2016-02-10.
- [2] 范兵, 李志广, 李昭等. 硫酸法钛白废酸的处理 [J]. 河南化工, 2013,30(3-4):12-15.
- [3] 吕利平, 李航, 张红晶等. 废硫酸浓缩工艺的改进设计 [J]. 广州化工, 2015, 8:69-71.

[作者简介] 1. 张贇 (1962-), 广西经济职业学院副教授, 硕士, 研究方向: 节能减排项目技术经济。2. 钮德明 (1952-), 广西经济职业学院教授, 研究方向: 从事节能减排工艺及设备的研究。广西南宁 530105。

[基金项目] 广西高校科研资助项目: 采用反渗透法浓缩钛白废酸工艺的研究 (立项编号: KY2015YB563)。