

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 17/90 (2006.01)

C01G 49/14 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029057.9

[43] 公开日 2006年11月15日

[11] 公开号 CN 1863732A

[22] 申请日 2004.10.1

[21] 申请号 200480029057.9

[30] 优先权

[32] 2003.10.6 [33] EP [31] 03022600.5

[86] 国际申请 PCT/EP2004/010992 2004.10.1

[87] 国际公布 WO2005/040040 英 2005.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.5

[71] 申请人 多诺克斯颜料股份有限公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 格哈德·奥尔

贝恩特·乌尔里希·克勒

本诺·劳巴克

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

含铁的废弃硫酸的处理方法

[57] 摘要

本发明涉及处理含重金属的废弃硫酸的方法。为此，将含铁废弃硫酸或由含铁废弃硫酸得到的含铁的含硫物质与包含氯化铁和非必须的其他金属氯化物的物质进行反应，以制备硫酸亚铁(II)。所述废弃硫酸优选来自二氧化钛的生产。

1. 一种处理含铁废弃硫酸或由所述含铁废弃硫酸得到的含铁硫酸物质的方法，其中使所述废弃硫酸或硫酸物质与包含氯化铁和非必须的其他金属氯化物的物质进行反应，由此得到硫酸亚铁(II)。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于将所述废弃硫酸与所述金属氯化物反应所产生的盐酸以气态形式和/或以盐酸水溶液的形式分离出来然后利用。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸来自使用硫酸盐法的二氧化钛生产。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸来自铜、铅或锌的熔炼。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸是有机合成的副产物。

6. 如权利要求1所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸是酸洗液。

7. 如前述权利要求任一项所述的方法，其中所述废弃硫酸的硫酸含量为10%~90%。

8. 如权利要求7所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸的硫酸含量为20%~30%。

9. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质为盐酸溶液的形式。

10. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质包含10重量%~30重量%的铁离子。

11. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于在所述废弃硫酸或在由所述废弃硫酸得到的含铁物质中铁离子浓度为20重量%~22重量%，优选为8重量%~22重量%。

12. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质是酸洗液或由酸洗液处理产生的产物。

13. 如权利要求12所述的方法，其特征在于通过浓缩酸洗液而得到

所述包含氯化铁的物质。

14. 如权利要求 1~11 任一项所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质来自使用氯化物法的二氧化钛生产。

5 15. 如权利要求 14 所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质包含氯化后分离出来的含铁金属氯化物。

16. 如权利要求 1~11 任一项所述的方法，其特征在于所述包含氯化铁的物质由含氯残留物组成，所述含氯残留物是在由含钛和含铁原料合成金红石的生产中产生的。

10 17. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于，通过加入金属铁和/或铁氧化物，降低了所述包含氯化铁的物质或所述包含硫酸铁的物质在与另一物质反应前的酸度，或者降低了反应产物的酸度，并且同时增大了铁的浓度。

15 18. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于为了分离利用或处理，将硫酸铁结晶后残留在溶液中的除硫酸铁之外的金属硫酸盐除去。

19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于用 Ca 化合物中和除硫酸铁之外的金属硫酸盐。

20 20. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于仅通过管道将含硫酸铁的废弃硫酸或由含硫酸铁的废弃硫酸得到的具有包含氯化铁的物质产物从其产生地输送到反应地。

21. 如前述权利要求任一项所述的方法，其特征在于所述废弃硫酸中铁离子的浓度为 2 重量%~5 重量%。

## 含铁的废弃硫酸的处理方法

### 5 技术领域

本发明涉及包含重金属的废弃硫酸的处理方法。

### 背景技术

在使用硫酸盐法生产二氧化钛期间，形成了含重金属的废弃硫酸。

10 因此，过滤出二氧化钛水合物后所残留的稀酸中包含重金属(如铁)，这使其难以利用或处理。

因此，一直在进行以生态安全的方式对稀酸进行处理或处置的尝试。例如，EP 132820 描述了以下可能性：蒸发稀酸，需要的话，萃取金属硫酸盐并使残留的金属硫酸盐与  $\text{CaO}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和/或  $\text{CaCO}_3$  进行反应，以  
15 形成石膏和微溶的金属化合物。然而，特别是由于浓缩稀酸需要能量，该方法非常不经济。相应地，包含重金属的其他废弃硫酸的处理通常也是昂贵和不经济的。

### 发明内容

20 在该背景下，本发明的基本课题是提供一种从环境和成本的角度进行了改善的含铁废弃硫酸的处理或利用方法。

根据本发明，通过这样的方法解决了该课题：其中，使含铁废弃硫酸或由含铁废弃硫酸得到的含铁处理产物与包含氯化铁和非必须的其他金属氯化物的物质进行反应，由此得到硫酸亚铁(II)。以此方式优选还得到  
25 到  $\text{HCl}$ ，并且  $\text{HCl}$  可以以气态形式和/或作为盐酸水溶液来分离和再利用。

对废弃硫酸的浓度没有特别地限定，通常为 10%~90%。因此，可直接使用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度为 20%~30%的稀酸。或者可以使用包含稀酸且具有低  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度的洗涤酸或处理酸。然而，在反应之前，可以将酸浓缩到例如 50%~70%的浓度，或甚至 70%~90%的浓度。除铁离子外，废弃

硫酸还可以包含其他金属离子，如锰或钛。铁离子的含量优选为 2 重量%~22 重量%。

也可以使用由废弃硫酸得到的产物，例如：

- 已被浓缩的废弃硫酸，其中包含悬浮的结晶硫酸铁；
- 5 - 包含硫酸铁(例如为滤饼形式，在该形式中所述滤饼在从包含硫酸的溶液中分离金属硫酸盐(其中包含硫酸铁)期间产生)和附着在硫酸铁上的硫酸的固体(过滤盐)。

这些由废弃硫酸得到的产物还可以与包含硫酸铁的废弃硫酸以任何所需组合来使用。

- 10 根据本发明所使用的废弃硫酸或由废弃硫酸得到的物质优选来源于使用硫酸盐法的二氧化钛生产，来源于铜、铅或锌的熔炼，或作为有机合成过程的副产物而产生，或者用硫酸对钢进行酸洗所产生的酸洗液。

- 15 与硫酸反应的物质除包含氯化铁外，还包含其他另外的金属氯化物，例如铬、钒、铌和锆的氯化物。该物质可以以固体、悬浮液或在盐酸中的溶液的形式存在，且优选为在盐酸中的溶液。该物质优选以 10 重量%~30 重量%的量包含氯化铁。然而，当存在固体、浆料或悬浮液时，氯化铁也可以以 30 重量%~60 重量%的量存在。例如，在酸洗液的处理中或作为在通过氯化物法生产二氧化钛中的残留物而形成各物质。通常地，所述物质并非来自与废弃硫酸相同的过程。

- 20 例如，在钢的酸洗期间产生的盐酸酸洗液通常包含 14%~25%的氯化亚铁(II)、3%~7%的 HCl 和来自于酸洗钢的多种杂质。使这些酸洗液或它们的处理产物与硫酸反应以得到硫酸铁并再循环酸洗液的多种方法是已知的。例如，US 4,222,997 描述了一种方法，其中首先浓缩酸洗液，然后与浓(95%~98%)硫酸反应。根据 US 4,382,916，浓缩酸洗液直到沉  
25 淀出氯化亚铁(II)，然后氯化亚铁(II)与硫酸反应以形成硫酸亚铁(II)一水合物。DE 4122920 A1 和 WO 01/49901 A1 描述了一种方法，其中使酸洗液与硫酸反应以形成硫酸亚铁(II)七水合物。当使用来自二氧化钛生产的废弃硫酸时，根据本发明也可使用这些文献中所描述的使硫酸与酸洗液反应的反应条件。然而，由于通常使用浓度大于 90%的纯浓硫酸来实施

5 这些方法，而根据本发明，废弃硫酸具有通常小于 90%，且经常只有 20%~30%的浓度，而且还包含铁离子和其他金属离子，因此可合适地调节含氯化铁物质的浓度。当使用稀酸时，与固体含氯化铁物质或含氯化铁悬浮液或高浓度含氯化铁溶液的反应是优选的，然而浓缩的稀酸或过

10 滤盐优选与更小浓度的  $\text{FeCl}_2$  溶液进行反应。  
最初，可以通过浓缩酸洗液从酸洗液中分离出作为固体的氯化亚铁(II)和其他金属氯化物。然后在升温下将固体物质溶解在废弃硫酸中，然后通过降低温度沉淀出硫酸亚铁(II)。另外，酸洗液也可直接与废弃硫酸进行反应。然后，通过降低温度沉淀出硫酸亚铁(II)。作为适当选择参数的

15 的结果，可得到其中硫酸铁基本上以硫酸铁七水合物的形式结晶析出的状态。然而，也可以以这样的方式设定反应条件，使得主要结晶析出硫酸铁一水合物。参数的选择自然是取决于与硫酸铁的进一步用途有关的要求。反应期间的高温和硫酸的高浓度有利于硫酸铁一水合物的结晶，而反应期间的低温和硫酸的低浓度有利于硫酸铁七水合物的结晶。

20 由于作为高含水量结晶的结果，只需要对溶液进行轻微程度的浓缩，或者甚至可以完全省略该浓缩过程，因此结晶硫酸铁七水合物的方法通常是优选的。  
通过将反应器中的温度适当控制在最大  $50^\circ\text{C}$ ，优选  $30^\circ\text{C}\sim 45^\circ\text{C}$ ，硫酸亚铁(II)以七水合物的形式沉淀出来，这是特别优选的。可选择参数以

25 使得既来自废弃硫酸也来自酸洗液的其他金属硫酸盐在该反应条件下未达到它们的溶度积，并保留在溶液中(以此方式，能够以高纯度得到硫酸亚铁(II))；或者可选择参数以使得其他金属硫酸盐基本上与硫酸铁一起结晶析出。参数的选择自然是取决于硫酸铁进一步使用方面的纯度要求。  
如果得到了包含其他金属的上清液，则可以用已知方式进行处理。

例如，可将金属以其氢氧化物的形式沉淀出来然后干燥。在此方面在这些步骤中优选增大 pH 值，由此使得可以进行选择性沉淀。  
与由纯硫酸生产硫酸亚铁(II)相比，由废弃硫酸和酸洗液制备硫酸亚铁(II)是特别经济的，这是因为(i) 废弃硫酸在经济上更为有利，(ii) 尽管存在重金属，但其使用并未引起任何其他的花费，因为即使当使用纯硫

酸时，由于酸洗液中的杂质，仍需要进一步的处理，及(iii) 由于废弃硫酸含有铁，使用废弃硫酸增大了硫酸亚铁(II)的产量，且这种高浓度促进了硫酸铁的结晶处理。因此，在酸洗液的处理中，废弃硫酸基本上可以代替纯硫酸而没有品质损失，且如果希望使用硫酸铁，则其进一步具有其他优势。因此，不但可以确保利用例如由使用硫酸盐法的二氧化钛生产得到的含铁废弃硫酸或硫酸酸洗液的经济性，而且可以确保其生态相容性。而且，通过添加金属铁或铁氧化物或二者的混合物，可以降低含氯化铁物质和/或含硫酸铁物质在与另一物质反应之前或之后的酸度，且同时能增大铁的含量。

10 为了尽可能有效地使含氯化铁物质与含硫酸铁物质进行反应，以及尽可能有效地进行硫酸铁的结晶和分离，在适当浓度的选择中存在很大的自由度；因此当使用低浓度的含铁硫酸(例如，来自二氧化钛生产的稀酸)时，在金属氯化物的高浓缩水悬浮液中与固体金属氯化物进行反应是特别有利的。当使用高度浓缩的硫酸(例如，来自气体纯化工艺，或来自  
15 二氧化钛、金属硫酸盐或悬浮在硫酸中的结晶含铁金属硫酸盐的生产的浓缩稀酸，这些金属硫酸盐是在来自二氧化钛生产的稀酸的浓缩过程中产生的形式，该二氧化钛可包含仍旧附着在其上的硫酸)时，相反地，与低浓度金属氯化物的溶液的反应是特别有利的。为了以可控方式结晶出硫酸铁一水合物或硫酸铁七水合物，除温度和压力以外，还可以利用这  
20 些自由度。

可用来与废弃硫酸进行反应的另一物质为在使用氯化物法生产二氧化钛中产生的金属氯化物残留物。这些残留物的处理因其含有重金属而特别昂贵，并且在 EP 390293 A1 和 DE 4243559A1 等中进行了描述。通常通过串联在流化床反应器下游的旋流器将固体混合物从四氯化钛流中  
25 分离出来后，得到了固体混合物，该固体混合物也称为气旋尘(cyclone dust)，包含未消耗的二氧化钛、二氧化硅、焦炭、氯化亚铁(II)以及其他氯化物。通过将该气旋尘溶解在稀盐酸中，并分离水不溶性组分或通过用盐酸浸出，得到主要包含氯化亚铁(II)的溶液，该溶液还包含氯化铝、氯化锰、氯化镁、氯化锆和氯化物形式的铬、铌和钒的微量元素。铁离

子含量优选总计为 10 重量%~30 重量%。

任选地，在分离出不溶性组分后，将该含氯化亚铁(II)物质与废弃硫酸进行反应，该废弃硫酸例如来自使用硫酸盐法生产二氧化钛的废弃硫酸，因此选择温度控制以使硫酸亚铁(II)沉淀出来。通过将反应器中的  
5 温度适当控制在最大为 50°C，优选为 30°C~45°C，硫酸亚铁(II)以七水合物的形式沉淀出来，这是特别优选的。由于来自废弃硫酸和金属氯化物废液的其他金属硫酸盐在反应条件下通常未达到溶度积，因此它们残留在溶液中。因此，以优良的纯度得到了硫酸亚铁(II)。

如果得到了包含上述其他金属的上清液，则可以用已知方式对其进  
10 行处理。例如，这些金属可以以其氢氧化物的形式沉淀出来，然后干燥。优选在与此有关的步骤中增大 pH 值，从而可以进行选择性沉淀。与 Ca 化合物进行反应是特别优选的，由此只有那些在水中具有低溶解度的组分被保留下来，这与使用 Ca 化合物中和金属氯化物形成了对比。

特别是在同时使用硫酸盐法和氯化物法生产二氧化钛的二氧化钛工  
15 厂中，或者是在同时使用硫酸和盐酸来进行酸洗的酸洗工厂中，从而在同一工厂中各自产生了这两种废物时，这种由废弃硫酸和来自使用氯化物法生产二氧化钛的金属氯化物废液制备该硫酸亚铁(II)的方法代表了这些废物的特别经济的用途。特别是由以下事实来看，根据本发明的解决方案产生了非凡的意义：迄今为止，对于以下两种废物，即含铁废弃硫  
20 酸和含铁的金属氯化物残留物，许多工业上高成本的和昂贵的或生态上有问题的处理方法已经以工业规模投入使用，而当使用根据本发明的方法时，上述的处理方法就变得过时了。

具体实施方式

25 实施例 1:

将具有下面组成的 100 mL (= 133.4 g) FeCl<sub>2</sub> 溶液

FeCl<sub>2</sub> = 250 g/l

Mn = 26 g/l

Nb = 8.1 g/l

Al	= 7.7 g/l
Mg	= 5.9 g/l
V	= 4.3 g/l
Ti	= 2.3 g/l
Cr	= 2.1 g/l
HCl	= 24 g/l

与 112.8 g 硫酸盐淤渣(含有约 120%的化学计量需求量的硫酸)进行混合, 该硫酸盐淤渣为浓缩来自用硫酸盐法生产二氧化钛中的稀酸所产生的形式。硫酸盐淤渣包含悬浮在硫酸中的结晶金属硫酸盐; 其铁含量通常为约 4 重量%~10 重量%(作为 Fe)。

- 5 在随后通过在 103°C~107°C 蒸馏所得盐酸进行分离后, 得到了约 118.6 g 残留物, 其主要含有硫酸铁和约 0.1 重量%的氯化物。

#### 实施例 2:

将具有下面组成的 100 mL (= 133.4 g) FeCl<sub>2</sub> 溶液

FeCl <sub>2</sub>	= 250 g/l
Mn	= 26 g/l
Nb	= 8.1 g/l
Al	= 7.7 g/l
Mg	= 5.9 g/l
V	= 4.3 g/l
Ti	= 2.3 g/l
Cr	= 2.1 g/l
HCl	= 24 g/l

- 10 与 96 g 硫酸盐淤渣(含有约化学计量必需量的硫酸)进行混合, 该硫酸盐淤渣为浓缩来自用硫酸盐法生产二氧化钛中的稀酸所产生的形式。硫酸盐淤渣包含悬浮在硫酸中的结晶金属硫酸盐; 其铁含量通常为约 4 重量%~10 重量%(作为 Fe)。

在随后通过在 103°C~107°C 蒸馏所得盐酸进行分离后, 得到了约 104.7 g 残留物, 其主要含有硫酸铁和约 0.3 重量%的氯化物。

### 实施例 3:

将 88.4 g 具有下面组成的金属氯化物和来自用硫酸盐法生产二氧化钛中的不溶性残留物的混合物

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  = 43.6 g

$\text{FeCl}_3$  = 3.9 g

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  = 8.3 g

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 9.2 g

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  = 5.1 g

$\text{TiCl}_4$  = 4.7 g

钛矿渣 = 7.2 g

石油焦 = 6.3 g

与 102.9 g 硫酸盐淤渣(含有约 120%的化学计量需求量的硫酸)进行混合,  
5 该硫酸盐淤渣为浓缩来自用硫酸盐法生产二氧化钛中的稀酸所产生的形式。硫酸盐淤渣包含悬浮在硫酸中的结晶金属硫酸盐;其铁含量通常为约 4 重量%~10 重量%(作为 Fe)。

在随后通过在 103°C~107°C 蒸馏(在油浴温度为 180°C 下进行 80 分钟)所得盐酸进行分离后,得到了约 127.1 g 残留物,其主要包含硫酸铁和约  
10 0.4 重量%的氯化物。