

钛白粉行业不同工艺废渣产生特性和污染特性的研究

靳留洋¹, 栗 歆¹, 董 芬², 张鹏飞², 王兴润³

(1. 中国无机盐工业协会, 北京 100013; 2. 北京和平宇清科技有限公司, 北京 100101;
3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012)

摘要:针对我国钛白行业已经投产的硫酸法和熔盐氯化法 2 种工艺的生产原理, 分析了其废渣的产生特性, 通过对废渣的取样检测分析了各种废渣的污染特性。结果表明: 硫酸法工艺废渣的产生种类多且产生量大, 其吨产品的废渣产生量是熔盐氯化法的数十倍; 硫酸法工艺产生的酸解残渣属于危险废物, 但是通过浮选回收其中的钛后将其混入到钛石膏当中, 其不再具有腐蚀性和毒性; 2 种工艺所产生的其他废渣均不具备危险特性, 属于一般工业固体废物。

关键词: 钛白粉; 硫酸法工艺; 熔盐氯化法工艺; 废渣; 产生特性; 污染特性

中图分类号: X781

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0121-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.030

The generation and pollution characteristics of titanium dioxide industry wastes from different technologies

JIN Liu-yang, LI Xin, DONG Fen, ZHANG Peng-fei, WANG Xing-run

(1. China Inorganic Salt Industry Association, Beijing 100013, China; 2. Beijing Hepingyuqing Technology Co., Ltd., Beijing 100101, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment of Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: In China, there are two titanium dioxide production processes, sulfate technology and salt furnace chloride technology. Based on the production principles of two processes, the waste generation characteristics are analyzed. At the same time, the pollution characteristics of various waste residues are also studied by analysis of waste samples. The results show that sulfate technology results in many types and large quantity of waste residues. Its amount of waste residues is dozens of times of that produced from salt furnace chloride technology. Moreover, the acid hydrolytic residues are hazardous waste. However, when they are mixed with titanium gypsum after recovery of titanium by flotation, they are no longer corrosive and toxic. In addition, other wastes generated by the two processes have no hazardous characteristics, belonging to the general industrial solid wastes.

Key words: titanium dioxide; sulfate technology; salt furnace chloride technology; waste residue; generation characteristics; pollution characteristics

钛白粉即二氧化钛, 是当今白色颜料中性能最为优异而全面的品种, 具有无毒、白度、不透明和亮度高等优点, 在涂料、塑料、造纸、化纤、油墨、橡胶、化妆品、食品和医药等行业应用广泛, 是无机化工产品里销售额最高的 3 大商品之一^[1]。

截至 2014 年底, 我国钛白粉总产能 321 万 t/a, 2014 年全年总产量 246.6 万 t^[2]。目前我国钛白粉行业主要采用硫酸法工艺和氯化法工艺^[3]。根据《产业结构调整指导目录(2011 年本)(2013 年修正)》要求^[4]: 单线产能 3 万 t/a 及以上, 并以二氧化钛质量分数不小于 90% 的富钛料(人造金红石、天然金红石、高钛渣)为原料的氯化法钛白粉生产装置为鼓励类项目; 新建硫酸法钛白粉生产装置为限制类项目。目前, 国内已经投产的氯化法工艺有锦州钛业、河南漯河兴茂钛业和云南新立 3 家, 其综合

生产量为 4.4 万 t/a, 占全国总产量的 1.78%, 比上年提高了 0.67 个百分点, 取得了新的进展, 其余的企业均为硫酸法工艺。

由于 2 种工艺方法的反应原理以及工艺流程均不相同, 废渣的产生特性和污染特性也有差别, 因此, 有必要从钛白粉制备的基础化学反应机理角度结合对钛白粉企业现场调查取样分析的结果, 研究这 2 种工艺各种废渣的产生特性和污染特性, 为今后钛白粉行业的环境管理提供技术依据和支撑。

1 调查数据与分析方法

1.1 数据来源

(1) 利用钛白粉制备的基础化学反应机理研究 2 种工艺生产过程中所发生的热化学反应^[5-8], 以此推算出各种废渣的产生节点和理论产生量。

(2)分别选取 1 家采用硫酸法工艺的企业和 1 家采用氯化法工艺的企业,开展生产工艺流程、各种废渣的产生节点和实际产生量的现场调研以及废渣的取样分析工作。

1.2 主要钛白粉生产企业生产数据统计

我国主要钛白粉生产企业的生产数据统计情况如表 1 所示。

表 1 我国主要钛白粉生产企业情况统计表 万 t/a

序号	企业名称	现有产能	在建产能	拟建产能	总产量
1	四川龙蟒	30	—	—	18.02
2	山东东佳	16	—	—	14.5
3	河南佰利联	16	—	6(L)	12.8
4	安徽金星	15	—	—	10.05
5	济南裕兴	10	—	—	7.5
6	南京钛白	10	8	—	7.2249
7	攀枝花大互通 云南大互通	8	3	—	6.31
8	江西添光	7	—	—	6.2062
9	宁波新福	7	4	—	6
10	山东道恩	10	—	10	6
11	云浮惠沅	6	4	—	5.0606
12	中盐株化	6	—	10(L)	5
13	安徽安纳达	5.5	—	—	4.8348
14	漯河兴茂	6	6	6(L)	4.5
15	江苏太白	5	—	—	4.3
16	广西金茂	5	10	—	4.1
17	攀钢集团重庆钛业	4	—	6	3.787
18	攀枝花东方	4	6	—	3.4321
19	攀枝花兴中	5	—	—	3.4
20	武汉方圆	3	—	—	3.314922
21	锦州钛业	3	3	—	2.4

注:“L”代表氯化法工艺。

1.3 数据评估与分析方法

通过对理论分析得出的废渣产生数据与现场调研的废渣产生数据进行比较和分析,确定废渣的产生节点和产排污系数。通过对废渣样品进行重金属质量分数和浸出的特性分析,研究不同工艺废渣的污染特性。

废渣中重金属质量分数的测定:采用酸消解-ICP-MS 方法测定,并参照《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别(GB 5085.3—2007)》附录 B 中有关固体废物元素的测定电感耦合等离子体质谱法^[9]。

废渣中重金属浸出浓度测定:首先采用《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法(HJ/T 299—2007)》进行样品的浸出处理^[10],然后采用 ICP-MS

进行样品的测定。

pH:利用固体废物腐蚀性测定玻璃电极法(GB 5085.1—2007)进行测定^[11]。

2 结果与讨论

2.1 废渣的产生特性

钛白粉 2 种不同生产工艺流程分别如图 1 和图 2 所示。

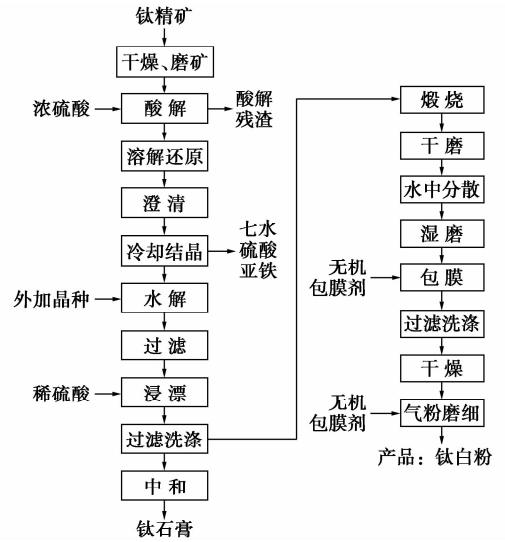


图 1 硫酸法工艺生产流程

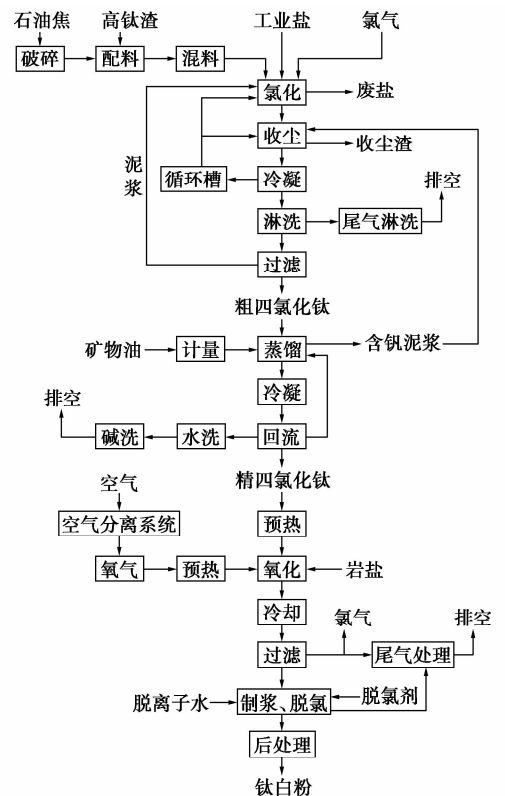


图 2 熔盐炉氯化法工艺流程

由图1、图2可知,在钛白粉生产过程中,不同工艺所使用的原料均为原矿经过重选、磁选、静电选等浓缩或富集措施处理后所得的品位在45% (TiO₂质量分数)以上的钛精矿或品位在80% (TiO₂质量分数)以上的高钛渣。除此之外,原料中还含有一定量的Fe₂O₃、FeO、MgO、SiO₂和V₂O₅等杂质。调研的2家企业所使用原料的成分如表2所示。

表2 钛精矿和高钛渣的化学组分 质量分数/%

成分名称	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
钛精矿	48.57	45.18	1.12	0.08	1.53	0.98	0.08
高钛渣	89.87	1.97	2.02	0.08	0.53	1.07	0.12

由生产工艺流程和原料组分可以得出各工艺生产过程中发生的化学反应,如表3所示。

表3 钛白粉生产过程中发生的主要化学反应

工艺路线	硫酸法工艺
原料	钛精矿、浓硫酸
化学反应	$\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{V}_2(\text{SO}_4)_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{FeSO}_4$ $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{TiO}(\text{OH})_2 = \text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
工艺路线	熔盐氯化法工艺
原料	高钛渣、工业盐、石油焦、氯气、氧气
化学反应	$\text{TiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ $2\text{MgO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$ $2\text{CaO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$ $\text{SiO}_2 + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4 + \text{CO}_2$ $2\text{MnO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{MnCl}_2 + \text{CO}_2$ $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{VOCl}_3 + 2\text{CO}_2$ $2\text{FeO} + \text{C} + 2\text{Cl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 6\text{Cl}_2 = 4\text{FeCl}_3 + 3\text{CO}_2$ $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 = \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$

根据钛白粉生产的工艺流程和生产过程中发生的化学反应,计算出钛白粉废渣的理论产生量。同时对1家硫酸法生产企业和1家熔盐炉氯化法生产企业进行现场调研,理论数据和实际数据的对比如表4所示。

表4 钛白粉废渣的理论产生量和实际产生量

指标	硫酸法工艺		熔盐氯化法工艺	
	理论数据	调查企业数据	理论数据	调查企业数据
物料及能耗				
钛精矿消耗/[kg·(t产品) ⁻¹]	2200	2280	—	—
浓硫酸消耗/[kg·(t产品) ⁻¹]	2700	3730	—	—
高钛渣消耗/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	1110	1124
熔盐消耗/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	200	200
石油焦/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	163	230
氯气/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	148	456
氧气/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	400	402
综合能耗/[(kg标煤)·(t产品) ⁻¹]	—	1230	—	1200
废渣产生量				
酸解残渣	235	0	—	—
钛石膏/[kg·(t产品) ⁻¹]	3800	6000	—	—
七水硫酸亚铁/[kg·(t产品) ⁻¹]	3100	2800	—	—
废盐/[kg·(t产品) ⁻¹]	—	—	186	200

对理论数据和实际调研数据对比发现:①硫酸法工艺消耗大量的硫酸将原料中的TiO₂转化为TiOSO₄,后通过水解、煅烧转化为TiO₂;而氯化法工艺通过消耗少量的氯气将TiO₂转化为TiCl₄挥发分离,后再将TiCl₄氧化为TiO₂。②硫酸法工艺使用的原料为钛精矿,在酸解过程中会有一定量的酸不溶物产生,同时会有部分硫酸混在当中形成酸解残渣,该调研企业通过浮选回收酸解残渣中的钛并将其混入到钛石膏中。③钛精矿中含有大量的Fe₂O₃,通过与硫酸反应生产2.8 t/(t产品)的七水硫酸亚铁。④硫酸法工艺由于使用大量硫酸,在生产过程中会产生大量的酸性废水,该酸性废水经石灰中和后会产生6 t/(t产品)的钛石膏。⑤氯化法工艺使用的原料是高钛渣,原料中杂质总质量分数不到10%,所以每吨产品只产生0.2 t左右的废渣。

2.2 硫酸法工艺废渣的污染特性分析

2.2.1 钛石膏的污染特性分析

采用硫酸法工艺的企业使用的钛石膏的pH为9.03,不具有腐蚀性。钛石膏的重金属的浸出毒性如表5所示。

已知该企业将酸解残渣混入到钛石膏当中,而酸解残渣被列入《国家危险废物名录》(2008)^[12],理由为该废渣具有腐蚀性和毒性。通过对表5的检测数据分析可知:①将酸解残渣混入到钛石膏当中之后,其不再具有腐蚀性和毒性;②钛石膏中的重金

属均未超过危险废物鉴别标准的要求,不是危险废物,为一般工业固体废物。

表 5 钛石膏的重金属浸出毒性 mg/L

检测项目	铍(Be)	铬(Cr)	镍(Ni)	铜(Cu)	锌(Zn)
浸出毒性	未检出	未检出	未检出	未检出	4.234
浸出标准	0.02	15	5	100	100
检测项目	砷(As)	硒(Se)	钼(Mo)	银(Ag)	镉(Cd)
浸出毒性	未检出	未检出	0.007	未检出	未检出
浸出标准	5	1	—	5	1
检测项目	锑(Sb)	钡(Ba)	汞(Hg)	铊(Tl)	铅(Pb)
浸出毒性	未检出	4.205	未检出	未检出	未检出
浸出标准	—	100	0.1	—	5

2.2.2 七水硫酸亚铁的污染特性分析

经检测,该硫酸法生产企业所用的七水硫酸亚铁的 pH 为 2.40,可知该七水硫酸亚铁偏酸性,但是未超出腐蚀性鉴别标准的要求,不具有腐蚀性。对该硫酸法生产企业的七水硫酸亚铁的检测分析结果如表 6 所示。

表 6 七水硫酸亚铁的重金属的浸出毒性 mg/L

检测项目	铍(Be)	铬(Cr)	镍(Ni)	铜(Cu)	锌(Zn)
浸出毒性	0.001	未检出	2.147	未检出	4.884
浸出标准	0.02	15	5	100	100
检测项目	砷(As)	硒(Se)	钼(Mo)	银(Ag)	镉(Cd)
浸出毒性	未检出	未检出	0.005	未检出	0.001
浸出标准	5	1	—	5	1
检测项目	锑(Sb)	钡(Ba)	汞(Hg)	铊(Tl)	铅(Pb)
浸出毒性	未检出	0.802	未检出	未检出	未检出
浸出标准	—	100	0.1	—	5

对表 6 中的检测数据进行分析可知:七水硫酸亚铁中的重金属均未超过危险废物鉴别标准的要求,不属于危险废物。

2.3 熔盐炉氯化法工艺废渣的污染特性分析

经检测,该硫酸法生产企业所用的废盐的 pH 为 3.02,废盐偏酸性,但是未超出腐蚀性鉴别标准的要求,不具有腐蚀性。对该硫酸法企业的废盐的检测分析结果如表 7 所示。

表 7 废盐腐蚀性及其重金属的浸出毒性 mg/L

检测项目	铍(Be)	铬(Cr)	镍(Ni)	铜(Cu)	锌(Zn)
浸出毒性	未检出	0.318	2.320	0.438	3.974
浸出标准	0.02	15	5	100	100
检测项目	砷(As)	硒(Se)	钼(Mo)	银(Ag)	镉(Cd)
浸出毒性	未检出	0.006	0.087	未检出	0.106
浸出标准	5	1	—	5	1
检测项目	锑(Sb)	钡(Ba)	汞(Hg)	铊(Tl)	铅(Pb)
浸出毒性	未检出	17.880	未检出	0.002	未检出
浸出标准	—	100	0.1	—	5

对表 7 中的检测数据进行分析可知:废盐中的重金属均未超过危险废物鉴别标准的要求,不是危险废物,为一般工业固体废物。

3 结论

(1)硫酸法工艺生产钛白粉产生酸解残渣、钛石膏和七水硫酸亚铁 3 种废渣。

(2)熔盐炉氯化法工艺生产钛白粉产生废盐 1 种废渣。

(3)硫酸法工艺吨产品废渣的产生量是熔盐炉氯化法工艺的数十倍。

(4)将酸解残渣排入水处理工艺后混到钛石膏中,其不再具有腐蚀性和毒性,即不再属于危险废物。因此,建议采用硫酸法工艺的企业在对酸解残渣进行处理时可参考该方法。

(5)硫酸法工艺和熔盐炉氯化法工艺所产生的其他废渣均不具备危险特性,属于一般工业固体废物。

(6)建议新建、改建、扩建的钛白粉生产企业优先考虑氯化法生产工艺,以减少钛白粉生产过程中废渣产生量。

参考文献

- [1] 赵金榜.我国钛白粉工业现状及其未来发展[J].现代涂料与涂装,2012,15(3):23-27.
- [2] 邓捷.2014年中国钛白粉行业运营情况及发展预测[J].中国涂料,2013,28(3):13-20.
- [3] 邓捷.钛白粉硫酸法与氯化法清洁生产比较[J].中国涂料,2011,26(12):14-54.
- [4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会令.第21号,产业结构调整指导目录(2011本)(2013年修正)[R].2013:21-82.
- [5] 张益都.硫酸法钛白粉生产技术创新[M].北京:化学工业出版社,2010:29-295.
- [6] 邓婕,吴立峰.钛白粉应用手册(修订版)[M].北京:化学工业出版社,2005:36-64.
- [7] 刘长河,李俊强.熔盐氯化反应机理的研究[J].钛工业进展,2011,28(6):29-33.
- [8] 肖永华.熔盐氯化炉热平衡分析[D].四川:四川大学,2002.
- [9] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 5085.3—2007 危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [10] 国家环境保护总局.HJ/T 299—2007 固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [11] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局.GB 5085.1—2007 危险废物鉴别标准腐蚀性鉴别[S].北京:中国环境科学出版社,2007.
- [12] 中华人民共和国环境保护部,中华人民共和国国家发展和改革委员会令.第1号,国家危险废物名录(2008年本)[R].2008:20. ■