

氯化法钛白生产装置三废处理工艺改进

孙洪涛

(东华工程科技股份有限公司, 安徽 合肥 230024)

摘要:针对氯化法钛白生产中常规三废处理方法的不足进行了完善和优化,即利用氯化尾气洗涤产生的酸性废水对氯化废渣进行制浆,经过压滤,中和沉降,再压滤处理后的废渣可以进行回收利用,压滤产生的废液利用含高浓度CO的氯化尾气焚烧产生的高温烟气进行直接蒸发浓缩,并对尾气脱硫,同时获得二水氯化钙副产品,既解决了氯化尾气SO₂浓度超标的问题,又通过综合处理给企业创造新的经济效益。生产实践表明:通过此三废处理工艺,废渣和废水的排放量比传统工艺大大降低,氯化尾气中的CO、SO₂和较难处理的COS都得到很好的解决和利用,每吨产品能够回收约100 kg的原料和副产250 kg的氯化钙晶体。

关键词:氯化法钛白;三废;废水蒸发;综合利用

中图分类号:TF09, X756 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-7638(2012)06-0035-05

New Treatment Process for Three Wastes Generated from Chloride TiO₂ Pigment Production

Sun Hongtao

(East China Engineering Science and Technology Co., Ltd., Hefei 230024, Anhui, China)

Abstract: In view of shortcomings in conventional 'three wastes' treatment method, a new process is developed to deal with the wastes generated from chloride TiO₂ pigment production. In the process, waste slag from chlorination can be slurried with acid waste water produced from washing off-gas, and then it can be recycled after filter pressing, neutralization and sedimentation, and refiltering. The liquid waste generated from filtration can be directly evaporated and concentrated with high temperature flue gas from burning off-gas containing high CO, and a co-product of calcium chloride dihydrate can be obtained at the same time by desulfurizing the off-gas. The process not only solves the problem that SO₂ concentration in the off-gas exceeds standard, but also creates economic benefits for enterprises through comprehensive treatment. The practical production shows that with this process, waste dust and waste water emissions are greatly reduced compared with the traditional process, and CO, SO₂ and COS difficult to deal with in the off-gas are successfully eliminated or recycled. About 100 kg of raw materials can be recycled and about 250 kg of by-product calcium chloride can be produced per ton TiO₂ product.

Key words: chloride TiO₂ pigment; three wastes; waste water evaporation; comprehensive utilization

0 引言

钛白粉作为一种重要的基础化工颜料,广泛应用于建筑、汽车、交通、国防和人们日常生活等各

个领域。随着我国经济的快速增长,钛白粉的消费量大幅度提升,特别是高端的金红石型钛白粉,市场潜力和价格优势很大。因此,代表行业发展趋势的氯化法钛白工艺技术正在逐渐取代落后的硫酸法

钛白工艺技术,再加上目前国家产业结构政策的鼓励和支持,国内企业已开始陆续引进更先进的、大型化的氯化法钛白生产技术来提升钛白粉生产工艺水平,包括装置能力更大、自动化程度高的沸腾氯化技术以及气相氧化防疤除疤技术等,不仅提高装置生产能力,而且保证氧化产品质量。然而,虽然氯化法钛白工艺相比硫酸法有三废排放少的优势,但是氯化法钛白装置氯化工序中废渣,氯化尾气以及洗涤废水的毒性、强腐蚀性和可能含有的放射性介质危害性更大^[1-3]。因此氯化法三废的处理工艺总是成为环保部门重点关注的问题,并且可能成为项目实施的决定性因素。于是采用先进合理的“三废”处理技术成为企业优先考虑的重要因素,也符合中国目前环保法规的要求。笔者结合目前氯化法钛白装置三废处理的现状和不足,介绍一种针对氯化法钛白氯化装置的三废处理和综合利用的技术。

1 现有的“三废”处理状况与不足

虽然目前现有大型氯化法钛白生产装置的工艺流程都不尽相同,主要设备选型也各具特点,但都是按照同样的基本工艺原理进行的,主要包括氯化、除尘、冷凝、精制、氧化五个工序,如图1所示。在氯化法钛白生产中,废渣主要来自沸腾氯化炉反应混合气体冷却后进入收尘系统的收尘渣和氯化炉为稀释钙镁含量而不定期进行的下排渣;废气主要包括氯化尾气、精制尾气等;废水主要来自废渣制浆之后的过滤水、尾气洗涤产生的废酸以及装置冲洗水。

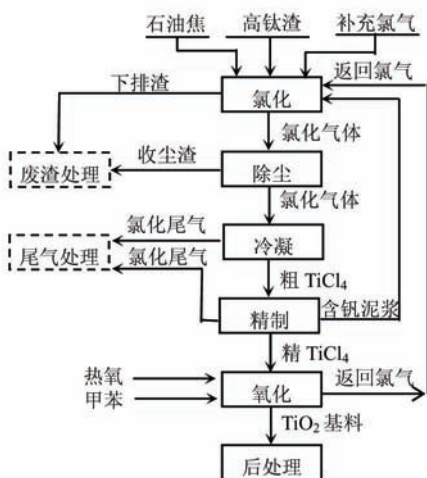


图1 氯化法钛白生产工艺流程

Fig. 1 The process flow of TiO_2 pigment production by chlorination process

国内目前已建的氯化法钛白装置的三废处理工艺大体相同,三废的处理相对独立,没有很好地结合装置的整体工艺及三废情况来系统地处理和利用。参考目前相关的专著和文献^[2-3],具体处理情况如下。

废渣的处理方法:把氯化废渣用循环水打浆后用石灰中和,沉降后渣浆进行压滤洗涤,过滤后的废渣送渣场封存;或者将废渣直接打浆后与水泥、砂子按一定比例均匀搅拌混合,作为一般固体废弃物送往渣场填埋或制成建筑材料。

废水的处理方法:氯化法钛白生产废水大部分是酸性废水,常用中和法处理,即在中和池内调至呈中性,经中和沉淀、过滤后,作为工业水加以利用,返回对氯化废渣制浆。

废气的处理方法:第一步先经湿法净制处理,即用水喷淋洗涤尾气中 HCl 和 TiCl_4 气体,并副产 18%~30% 的盐酸进行外售或用于后处理的包膜,然后再用 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液进行碱洗,来吸收尾气中的氯气,最后的尾气达标排放。

上述三废处理方法,虽然都进行相应的处理并最终达标排放,但是还有很多地方需要优化和完善。①首先氯化废渣的量很大而且含有没反应的原料,以最常用的 TiO_2 含量 92% 的高钛渣计,每吨钛白会产出 0.5 t 左右的废渣,对于一个 10 万 t/a 的氯化法钛白装置,仅废渣一年就有 5 万 t 的量,应充分考虑回收其中的有用成分;其次由于钛矿本身成分的复杂性,氯化废渣可能会含有重金属和放射性元素(如 Cr^{+6} 、 Th 和 U 等),仅仅简单的固化处理就作为建筑材料使用是欠妥的;②氯化装置产生的是酸性废水,结合废渣的回收处理,可以用于氯化废渣的制浆液,直接中和后排放,但也加大了后续污水处理站的配套处理能力。③氯化尾气采用多级酸洗加碱洗的处理工艺是有很多优点的,既能洗涤尾气中的酸洗气体副产盐酸,又能通过碱洗来处理尾气中的氯气和 SO_2 气体,但是由于尾气组分复杂,生产的盐酸因杂质含量高也很难进行外售,更不用说进行后处理包膜,只有经过净化处理才能有效利用;而氯化尾气中大量的 CO 气体不能有效利用,直接排放也会对环境产生影响。如文献^[2]中某沸腾氯化生产四氯化钛工业生产装置实测尾气成分中 CO 浓度高达 53% 以上,见表 1。

表 1 某沸腾氯化制 TiCl_4 工业生产中实测的尾气成分
Table 1 Composition of off-gas from industrial production of TiCl_4 by fluidizing chlorination process %

$\text{TiCl}_4 + \text{HCl}$	CO	CO_2	N_2	Cl_2	其他
16.7	53.2	21.5	8.8	微量	微量

2 新型的三废处理工艺

改进后的氯化法钛白三废处理工艺流程如图 2 所示。

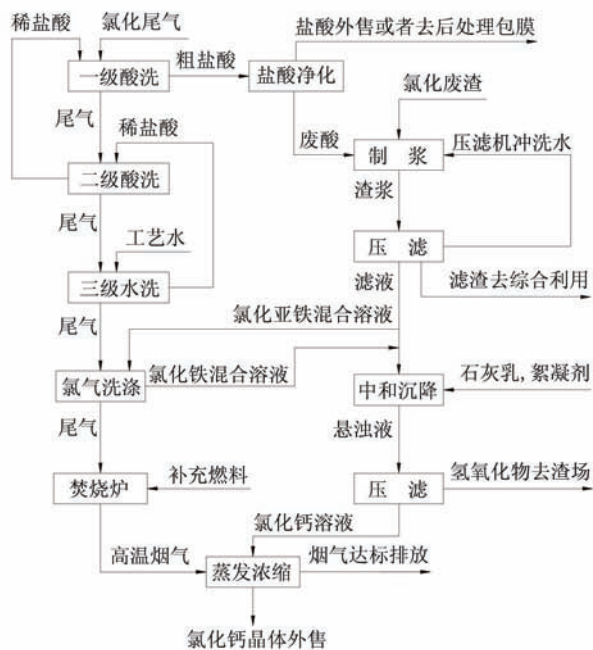


图 2 “三废”处理工艺流程

Fig. 2 The process flow of ‘three wastes’ treatment

2.1 氯化废渣处理

从氯化炉出来的混合气体快速冷却后进入收尘器,排出的收尘渣主要成分为金属氯化物和没有反应完全的原料细颗粒,通过旋转阀下落到废渣制浆槽与尾气洗涤产生的废盐酸和压滤机冲洗水一起溶解打浆,根据金属氢氧化物沉淀对应的溶度积常数,可以得出浆液的 pH 值应小于 1,才能保证废渣中的金属氯化物不会水解生成沉淀,渣浆送入压滤机中进行压滤,压滤机为分批次间歇操作,为保证滤饼中的金属离子冲洗彻底,通过在滤液管道上设置在线浊度仪和 pH 计来控制过滤、压榨、洗涤和吹扫的程序,初期过滤的金属氯化物溶液去滤液储槽,后阶段滤饼的冲洗水再返回氯化工段进行废渣打浆,最后排出的滤饼主要是不溶解的原料细颗粒(高钛渣和石油焦),经过干燥后外售用于熔盐氯化法生产的原料(由于颗粒细小,不能再用于沸腾氯化);滤液主要是金属氯化物溶液(主要含有 FeCl_2 、 FeCl_3 、 MnCl_2 、 AlCl_3 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等),根据表 2 所列的金属氯化物性质参数,用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中和滤液并调

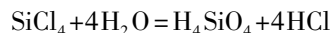
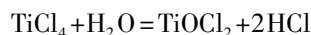
节 pH 到 12 左右使溶液的主要金属离子生成氢氧化物沉淀,加入絮凝剂沉降后送入压滤机压滤,金属氢氧化物和可能含有的重金属离子等危险成分从滤饼中排出,并一起送往渣场封存,剩余滤液的主要成分为 CaCl_2 和过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,送到废水蒸发工段进行蒸发浓缩。对于氯化炉的下排渣,由于其成分主要是氯化炉下部没有反应的高钛渣、石油焦以及富集的中温型 SiO_2 晶体(方石英)和钙镁的氯化物,相对于氯化炉的收尘渣,下排渣的量也不大,而且富集的钙镁也不适合返回氯化装置回用,而且该下排渣也存在部分反应的金属氯化物杂质,因此下排渣在经过冷却与处理的收尘渣一并送往渣场封存。

表 2 各金属氯化物沉淀时对应的 pH 值
Table 2 Corresponding pH value of metal chloride in precipitation

FeCl_3	FeCl_2	MgCl_2	MnCl_2	AlCl_3
1.9 ~ 4.1	6.8 ~ 9	9.1 ~ 11	8.1 ~ 10.2	3.4 ~ 5.2

2.2 氯化尾气处理

冷凝后氯化尾气含 TiCl_4 、 SiCl_4 和 HCl 等酸性气体,由于 TiCl_4 、 SiCl_4 易水解分别生成 TiOCl_2 、 H_4SiO_4 溶胶和盐酸,反应方程式如下:



尾气先分别通过二级酸洗塔和一级水洗塔除去 TiCl_4 、 SiCl_4 和 HCl 等酸性气体,然后进入氯气洗涤塔,而工艺水分别经过一级水洗塔和二级酸洗塔与尾气逆流,在一级酸洗塔生成 30% 粗盐酸,由于尾气成分复杂,生成的盐酸杂质含量很高,主要含有硅胶、 TiOCl_2 和粉尘等,需要送入后续的盐酸沉降槽进行净化处理,并加入凝胶用于沉淀盐酸中的杂质,上部溢流出的清洁盐酸进行外售或者送至后处理工序进行包膜,下部沉降的废酸和杂质一起送到废渣处理工段,用于氯化废渣的制浆。

经过酸洗后的尾气进入到 Cl_2 洗涤塔,用废渣处理工段压滤的金属氯化物滤液(主要成分为 FeCl_2 溶液)作为循环洗涤液,吸收尾气中的 Cl_2 成分,洗涤后的溶液(主要成分为 FeCl_3)返回废渣处理工段进行中和,经 Cl_2 洗涤塔处理的氯化尾气主要成分为 CO 、 CO_2 、 N_2 和少量的 COS 、 SO_2 ,然后送往废水蒸发工段进行焚烧。充分利用尾气中 CO 的热值,通过焚烧之后的高温烟气来蒸发浓缩废渣处理后的废水,而且把尾气中难以处理的有机硫(COS)

通过焚烧转化成容易处理的无机硫(SO_2),在蒸发碱性 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液同时脱除尾气中的 SO_2 气体。

2.3 废水蒸发

废渣处理后滤液(主要是 CaCl_2 和部分过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液)经过高压泵送入一级浓缩塔,通过喷头雾化后与高温烟气直接蒸发浓缩,滤液浓度从 15% 浓缩到 40%,然后再送到二级浓缩塔浓缩到 74%,最后经制片机冷却制得片状二水氯化钙产品;

经过尾气处理后的氯化尾气(主要含 40% CO 气体)进入焚烧炉内焚烧,焚烧炉中出来的 600 $^\circ\text{C}$ 高温烟气通过二次风调配到 280 $^\circ\text{C}$ 首先进入二级浓缩塔蒸发,出来的烟气再通过配比高温烟气到 200 $^\circ\text{C}$ 进入一级浓缩塔直接蒸发,同时把尾气燃烧生成的二氧化硫与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成硫酸钙和亚硫酸钙沉淀来定期清理,最后从一级浓缩塔出来的烟气经引风机后通过烟囱高空排放,工艺流程如图 3 所示。

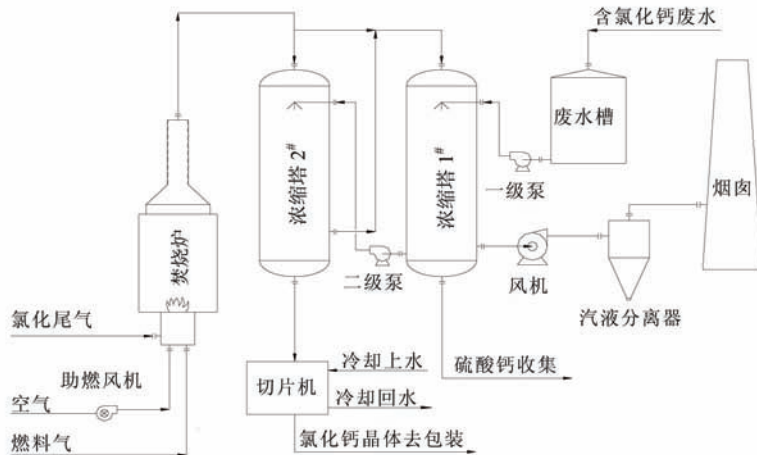


图 3 废水蒸发工艺流程

Fig. 3 The process flow of evaporation of waste water

正常生产时氯化尾气中的 CO 含量在 42% 左右,经过计算其燃烧热值满足氯化装置中废水的蒸发,考虑到氯化在开车阶段不稳定因素会导致尾气 CO 浓度的波动,因此为保证焚烧炉能够连续正常工作,专门接入一个备用燃气管线用来补充。

3 应用效果

某氯化装置产生的尾气平均每吨产品约 1 000 m^3/h (具体数据按每吨产品进行折算,以下相同),氯化尾气各组分浓度见表 3,尾气通过洗涤后副产 30% 粗盐酸,经过净化处理后产量约 250 kg,并完全满足后处理包膜的质量要求,富余的盐酸可以出售。

表 3 氯化尾气各组分浓度

Table 3 Concentration of each composition in off-gas from chlorination %

TiCl_4	SiCl_4	CO	CO_2	COS	SO_2	HCl	N_2
2~3	少量	32~40	30~48	0.3	0.3	6.5	11~20

装置的熔盐氯化装置;在正常生产时为保持氯化炉较高的温度(大于 800 $^\circ\text{C}$),氯化尾气的 CO 浓度一般在 40% 左右,废渣处理后产生的滤液(10% 的 CaCl_2 溶液)约 1.8 t,利用氯化尾气直接燃烧的高温烟气进行蒸发浓缩,经计算尾气燃烧的热量折成每吨产品约为 5 800 MJ,完全满足废水的蒸发浓缩的热量平衡,并副产约 240 kg 的二水氯化钙晶体。

根据尾气中总硫的量,尾气烧热后的 SO_2 浓度约为 4 200 mg/m^3 ,废渣处理后的 CaCl_2 溶液含有过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 成分,利用此碱性溶液($\text{pH}>12$)吸收尾气中的 SO_2 气体,脱硫效率一般在 90% 以上,最后排放烟气的 SO_2 浓度完全控制在大气污染物综合排放标准要求的 550 mg/m^3 以下,满足标准值的要求^[4]。把处理后的金属氢氧化物废渣和氯化物下排渣以最安全的方式送渣场封存,也完全符合危险废物贮存污染控制标准的要求^[5]。

4 结论

1) 该处理工艺合理地利用装置中三废来进行一个相互作用,实现了氯化钛白三废的综合处理与

第一道压滤处理后滤渣经过干燥筛选后,能够回收约 100 kg 没有反应的原料,并用于该厂海绵钛

回收。

2) 装置的氯化尾气通过分步处理,先把其中的酸性气体通过水洗生成 30% 盐酸,通过净化处理后可以作为副产品直接外售或者作为后处理的包膜剂回用;并用氯化渣浆的压滤溶液中 FeCl_2 溶液吸收尾气中的 Cl_2 ,与常规的用 NaOH 碱液直接洗涤氯化尾气工艺相比,既节约了生产成本,又为企业创造了新的经济效应。

3) 洗涤后的氯化尾气含有高浓度 CO ,通过焚烧后的高温烟气蒸发废水,不仅解决了 CO 直接排放带来的环保评审问题,也同时将尾气中有机硫 COS 转化为无机硫 SO_2 ,为后续的完全脱硫提供条件。

4) 氯化废渣处理后的滤液中富含 Cl^- 离子,通过污水处理站不能有效去除,高含量的 Cl^- 直接排放对环境影响很大,特别是农田灌溉区对工厂排水

中的 Cl^- 离子要求更高。通过废水蒸发处理后的氯化废水,既能副产氯化钙晶体,又大大减少了排放废水中 Cl^- 的含量。

5) 利用尾气洗涤的废酸和压滤机冲洗水溶解氯化废渣,将过滤后沉淀(未反应的细颗粒原料)干燥后回收利用,经过分类处理后的氯化废渣以最大程度的循环利用,大大减少了装置的废渣排放总量;把处理后的金属氢氧化物废渣和氯化物下排渣以最安全的方式送渣场封存,完全符合危险废物贮存污染控制标准的要求。

6) 通过对氯化尾气的焚烧和碱性洗涤,有效地解决了尾气中硫含量超标的问题,特别是其中的有机硫,也得到了较为合理的处理,使最后排放的烟气 SO_2 浓度完全满足标准值的要求。

参考文献

- [1] Chen Zhaohua, Liu Changhe. Production technology and application of titanium dioxide[M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006:10-523.
(陈朝华,刘长河. 钛白粉生产及应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:10-523.)
- [2] Mo Wei. Titanium metallurgical[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998:26-240.
(莫畏. 钛冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,1998:26-240.)
- [3] Luo Yuanhui, Liu Changhe, Wang Wuyu. Titanium compound[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011:201-206.
(罗远辉,刘长河,王武育. 钛化合物[M]. 北京:冶金工业出版社,2011:201-206.)
- [4] GB1629-1996. Discharge standard of atmospheric pollutant comprehensive[S].
(GB1629-1996. 大气污染物综合排放标准[S].)
- [5] GB18597-2001. Control standards of hazardous waste with storage pollution[S].
(GB18597-2001. 危险废物贮存污染控制标准[S].)

编辑 杨冬梅

鲁北钛业将投建年产 20 万 t 钛精矿厂和 10 万 t 高钛渣装置

通过前期的基础设施和钛矿考察,山东鲁北钛业与斯里兰卡政府签署了一项在斯里兰卡当地建立钛精矿生产项目的合作协议。根据协议,山东鲁北钛业与中国电科合作在斯里兰卡共同投资建设年产 20 万 t 的钛精矿厂,斯方以钛矿归还鲁北钛业投资,并优先向其供应钛精矿。同时,这三方在鲁北钛业建设年产 10 万 t 高钛渣厂。

此次合作将使鲁北钛业的钛白生产有了充足的原料供给。山东鲁北钛业目前具备年产 3 万 t 钛白的生产能力,并计划将扩能到 8 万 t。

(沈小小 供稿)