

钛白粉行业清洁生产技术推行方案（征求意见稿）

一、总体目标

（1）到 2014 年，预计氯化法钛白粉生产技术产能达到 30 万吨/年，沸腾氯化生产技术在氯化法钛白粉生产中的普及率将达到 60%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 24 万吨，可产生如下节能减排效果：沸腾氯化法钛白清洁生产技术可节约标准煤 10.32 万吨标煤/年，节水 1200 万立方米/年，减少废渣 38.4 万吨/年，减少有害废气排量 48000 万立方米/年，通过提高资源利用率节约钛精矿 5.76 万吨/年；较熔盐氯化技术减少废盐排量 3.6 万吨/年。

（2）到 2014 年，预计硫酸法钛白粉连续酸解生产技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，可产生如下节能减排效果：节约标准煤约 2.4 万吨/年，节水约 1600 万立方米/年，削减二氧化硫排放量约 2.8 万吨/年。

（3）到 2014 年，预计尾气余热浓缩废酸技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，可综合利用废酸液（浓度为 20%）600 万吨/年。

（4）到 2014 年，预计硫钛联产热能利用技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预

计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，节约的能源相当于每小时产生 3.82 兆帕过热蒸汽 390 吨，即过热蒸汽 320 万吨/年，折算标准煤约 33 万吨/年。

(5) 到 2014 年，预计酸解黑渣回收利用技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨。利用酸解黑渣处理技术，将黑渣中钛回收率达到 85% 以上，钛的原子利用率提高 4% 以上，以此普及率计算，每年可回收钛矿约 9 万吨。

(6) 钛白副产石膏综合利用技术的应用推广，可在 2014 年前消耗 800 万吨至 1000 万吨化学石膏，产生直接经济效益约 25-30 亿元。

(7) 到 2014 年，预计钛白粉副产硫酸亚铁综合利用技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，以此产量计算，国内钛白粉行业可通过综合利用副产硫酸亚铁约 150 万吨/年，并将其转化为可再生使用的副产品，提高产品附加值。

通过以上清洁生产技术推广开展，预计到 2014 年，可产生如下的节能减排效果：节约标准煤 46 万吨标煤/年，节水 2800 万立方米/年，减少废渣 38.4 万吨/年，减少有害废气排量 48000 万立方米/年，节约钛精矿 14.7 万吨/年，减少废盐排量 3.6 万吨/年，削减二氧化硫排放量约 2.8 万吨/年，综

合利用废酸液（浓度为 20%）600 万吨/年，综合利用硫酸亚铁约 150 万吨/年，在 2014 年前消耗 800 万吨至 1000 万吨化学石膏。

二、应用技术

序号	技术名称	适用范围	技术主要内容	解决的主要问题	技术来源	所处阶段	应用前景分析
1	氯化法钛白粉沸腾氯化生产技术	氯化法钛白粉生产企业	<p>1.氯化法是用含钛的原料,如天然金红石、人造金红石或氯化高钛渣等与氯气反应生成四氯化钛,经精馏提纯,然后再进行气相氧化,在速冷后经过气固分离得到钛白粉,主要包括氯化、氧化、后处理等工段。</p> <p>2.沸腾氯化法是氯化过程中利用流体的作用将固体颗粒悬浮起来进行氯化反应,关键设备是氯化炉。</p> <p>3.研发大型(不小于3万吨/年)氯化法钛白集成技术,提高氯化法装置产能;采用沸腾氯化替代熔盐氯化,实现减排废盐0.15吨/吨;</p> <p>4.开发适合国产钛矿物的沸腾氯化法技术;改进氯化炉结构提高氯化率和产能;</p> <p>5.改进四氯化钛冷凝淋洗系统,提高淋洗效率;系统正压采用旋风收尘器-喷雾措施,提高系统收尘</p>	<p>1.打破国外对沸腾氯化技术的垄断和封锁,尽快提升国内氯化法钛白生产能力(发展大型化),可有效减少钛白行业污染物的产生和排放量;</p> <p>2.沸腾氯化替代熔盐氯化减少废熔盐排量0.15吨/吨产品;</p> <p>3.解决排渣废气和氯化尾气收集净化技术,可有效避免生产过程中有害废气污染排放;</p> <p>4.可通过提高钛资源利用率节约钛精矿用量。</p>	自主研发和技术引进相结合	应用阶段	<p>氯化法钛白在很多方面具有优势,目前已被列入国家产业结构调整中鼓励类项目。氯化法钛白的沸腾氯化技术比熔盐氯化技术更为先进,在国内氯化法钛白、海绵钛工业具有广阔的推广应用前景。发展沸腾氯化技术,推动大型氯化法钛白项目建设,可打破国外对沸腾氯化技术的垄断和封锁,对于实现产业结构调整,提高产品内在品质和提升国际市场竞争力具有极大的推动作用,是实现我国从钛白产量大国向钛白粉强国转变的战略决策。</p> <p>采用本技术生产每吨钛白粉产生如下节能减排效果:沸腾氯化法钛白粉清洁生产技术可节约标准煤0.43吨,节水50立方米,减少废渣1.6吨,减少有害废气排量2000立方米,通过提高资源利用率节约钛精矿0.24吨;较熔盐氯化技术减少废盐排量0.15吨。</p> <p>以年产3万吨沸腾氯化法钛白粉示范企业为例:可节约标准煤1.29万吨标煤/年,节水150万立方米/年,减少废渣4.8万吨/年,减少有害废气排量6000万立方米/年,通过提高资源利用率节约钛精矿0.72万吨/年;较熔盐氯化技术减少废盐排量0.45万吨/年。</p> <p>目前,国内氯化法钛白粉产能在总产能中所占比例仅在3%左右,然而长期预计沸腾氯化法钛白粉生产技术在氯化法钛白粉生产中的潜在普及率可达95%</p>

			效果; 6.沸腾氯化装置大型化、国产化; 7.改进排渣和氯化尾气淋洗工艺和设备,提高控制水平。			。到 2014 年, 预计沸腾氯化法钛白粉生产技术在氯化法钛白粉生产中的普及率将达到 60%, 则预计采用该技术的钛白粉产能约有 24 万吨, 可产生如下节能减排效果: 沸腾氯化法钛白清洁生产可节约标准煤 10.32 万标煤/年, 节约水 1200 万立方米/年, 减少废渣 38.4 万吨/年, 减少有害废气排量 48000 万立方米/年, 通过提高资源利用率节约钛精矿 5.76 万吨/年, 较熔盐氯化技术减少废盐排放量 3.6 万吨/年。	
2	连续酸解技术	硫酸法钛白粉生产企业	钛矿连续酸解技术: 酸解实现连续控制和调节, 确保指标的稳定可控; 酸、矿反应连续、放热均衡, 反应平缓发生, 酸解尾气生成均匀, 瞬时量小 (0.5-0.8 万标准立方/小时), 而传统间歇法瞬时量大 (3-4 万标准立方/小时*10 分钟)。	1.酸解反应连续、稳定, 单位时间内产生的酸解尾气量较少, 夹带的酸雾量小, 尾气处理较为容易, 可确保酸解尾气达标排放; 2.提高废酸回用量, 废酸浓缩后实现废酸闭路循环, 解决废酸处理难题; 3.钛渣连续酸解除具备以上优势外, 可减少或不产生硫酸亚铁, 并可降低蒸汽耗量约 30-45%左右, 实现硫酸法钛白清洁生产。	引进吸收和自主创新	应用阶段	连续酸解可实现连续控制和调节, 确保指标的稳定可控; 由于连续酸解工艺酸、矿均反应连续、放热均衡, 反应平缓发生, 酸解尾气生成均匀, 单位时间内酸解尾气量较少, 夹带的酸雾量小, 尾气处理较为容易, 具有较大的环保优势; 由于对反应进行全面的调节控制, 大大提高了废酸回用量, 如将废酸浓缩至 55%的浓度, 可实现全工艺中产生废酸量的闭路循环, 解决废酸处理难题; 再加上连续酸解自动化程度高、装备占地面积小等优点, 被国际上公认为硫酸法钛白环保技术之一。若采用钛渣为原料进行连续酸解, 除具备以上优势外, 还可以减少或不产生硫酸亚铁, 并可降低蒸汽耗量约 30-45%左右, 真正实现硫酸法钛白的清洁生产。
			钛渣连续酸解技术: 1.酸解浆料补热模式研究, 包括酸解浆料补热介质、酸解浆料补热模式及钛渣酸解补热装置及反应器、溶出装置等设备材质研究; 2.钛渣连续酸解工艺技术研究; 3.钛渣连续酸解装置设计与开发。		自主研发	研发阶段	采用本技术生产每吨钛白粉产生如下节能减排效果: 节约标准煤约 0.024 吨, 节约水约 16 立方米, 削减二氧化硫排放量约 0.028 吨。 以年产 4 万吨钛白示范企业为例: 节约标准煤约 960 吨/年, 节约水约 64 万立方米/年, 削减二氧化硫

						<p>排放量约 0.112 万吨/年。</p> <p>目前，国内连续酸解硫酸法钛白粉产能在总产能中所占比例约 10%，潜在普及率 100%。到 2014 年，预计连续酸解硫酸法钛白粉生产技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，则预计采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，可产生如下节能减排效果：节约标准煤约 2.4 万吨/年，节约水约 1600 万立方米/年，削减二氧化硫排放量约 2.8 万吨/年。</p>
3	尾气余热浓缩废酸技术	<p>利用余热将硫酸法钛白粉产生的特征污染物低浓度废酸液浓缩成可再被利用的浓缩净化酸，废酸浓度可由 3-20%提高到 60%左右。</p>	<p>1.变废为宝，合理利用硫酸法钛白生产的废硫酸，增加了浓硫酸的产量，每吨钛白可增加浓硫酸的产量 1 吨；</p> <p>2.降低钛白生产过程中硫酸的消耗，使每吨钛白的硫酸消耗在 3.5 吨以下。</p>	自主研发	应用阶段	<p>废酸浓缩综合利用是解决钛白废酸出路、降低企业环保治理成本之关键，使废酸被浓缩后循环利用，不仅使废水得到了治理，而且变废为宝，对企业利润与环境保护都具有较大的经济与社会意义。</p> <p>此技术将每吨钛白粉生产中产生的 6 吨浓度为 20%的稀硫酸加工成 2 吨浓度为 60%的浓缩净化酸。以年产 10 万吨钛白示范企业为例：将生产中产生的 60 万吨/年浓度为 20%的稀硫酸加工成 20 万吨/年浓度为 60%的浓缩净化酸，实现了资源的二次循环综合利用。</p> <p>目前，国内采用尾气余热浓缩废酸技术的硫酸法钛白粉产能在总产能中所占比例较小，然而长期潜在普及率可达 100%。到 2014 年，预计尾气余热浓缩废酸技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到 50%，采用该技术的钛白粉产能约有 100 万吨，则以上数据预计可综合利用废酸液（20%）600 万吨/年。</p>
4	硫钛联产热能利用技术	1.制酸系统高、中、低温余热利用技术。	1.制酸系统的余热利用问题；	自主研发	应用阶段	<p>浓硫酸（98%）是硫酸法钛白行业生产的重要原料，一套年产 6 万吨钛白粉示范企业装置至少需配套</p>

		<p>2.工业汽轮机使用技术。</p> <p>3.制酸系统与硫酸法钛白粉生产水、电、汽平衡控制技术。</p> <p>4.废酸回用技术(将已浓缩到48%的废酸,与浓硫酸混合到75-80%,再次净化除去亚铁后用于制酸做为吸收酸使用)。</p>	<p>2.解决钛白生产用水的加热、输送及储存问题;</p> <p>3.解决制酸与钛白粉生产蒸汽及用电平衡问题;</p> <p>4.解决75-80%废酸除杂和硫酸生产应用问题。</p>		<p>20万吨硫磺制酸,配套硫酸装置首先可保证原料酸的供应。更重要的是,可副产3.82兆帕过热蒸汽23.5吨/小时,折算标准煤约6.6万吨/年,即每吨产品约0.33吨标准煤,可基本满足钛白粉生产过热蒸汽需求量,如运作得当则基本可以不需再为另配锅炉,节能效果可观。</p> <p>目前,国内采用硫钛联产热能利用技术的硫酸法钛白粉产能在总产能中所占比例较小,然而长期潜在普及率可达80%。到2014年,预计硫钛联产热能利用技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到50%,则预计采用该技术的钛白粉产能约有100万吨,节约的能源相当于每小时3.82兆帕过热蒸汽390吨,即过热蒸汽320万吨/年,折算标准煤约33万吨/年。</p>	
5	酸解黑渣回收利用技术	<p>采用酸解残渣浮选钛矿技术包括将含二氧化钛(TiO₂)20%、三价铁(Fe³⁺)10%、硫酸(H₂SO₄)5%及杂质的钛白酸解残渣制浆分散后,加入浮选剂,而后通过选矿机,实现重质钛矿与废渣的分离,然后将所得的重质钛矿用干燥设备进行干燥,根据所用钛矿产地的不同,对浮选产品利用磁选设备进行磁选,进一步提高所选矿的品位,钛含量达到40-50%;</p> <p>所得到的钛矿按5-10%的比例与新矿一起进行粉碎或单独粉</p>	<p>1.利用降低残渣中游离硫酸和回收硫酸氧钛,将钛白粉酸解收率提高1.5%,减少酸性废水对分散设备的腐蚀;</p> <p>2.每吨钛白减少酸性固体废弃物排放0.50-0.6吨,解决固体废弃物的堆存环境问题;</p> <p>3.提高了钛资源利用率,将钛的原子利用率提高4%以上,每吨钛白收率提高3%。</p>	自主研发	应用阶段	<p>目前我国硫酸法钛白总产量已突破130万吨,到2014年将突破200万吨,每吨产品需消耗2.5吨钛矿,酸解率按95%计算,每年未酸解的钛矿达24万吨以上。利用酸解黑渣处理技术,将黑渣中钛回收率达到85%以上,钛的原子利用率提高4%以上,生产每吨产品可回收钛矿约0.09吨。以年产10万吨钛白示范企业为例可回收钛矿约0.9万吨/年。</p> <p>目前,国内采用此技术的硫酸法钛白粉产能在总产能中所占比例约为7%,然而长期潜在普及率可达100%。到2014年,预计此技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到50%,则预计采用该技术的钛白粉产能约有100万吨。利用酸解黑渣处理技术,将黑渣中钛回收率达到85%以上,钛的原子利用率提高4%</p>

		<p>碎后再进行混配,按照优化的工艺条件,使反应的最高温度达到180摄氏度以上,进行酸解反应;</p> <p>由于回收的钛矿存在部分细粒子,酸解后难于实现钛液的净化,采用控制过滤技术,实现钛液和残渣的分离,使净化后的钛液固含量小于30ppm以下,达到酸解残渣得到充分利用,而生产能够顺利进行的目的。</p>				<p>以上,以此普及率计算,每年可回收钛矿约9万吨。对提高我国钛资源利用率,减少固体废弃物的排放具有极大的推动作用。</p>
6	钛白副产石膏综合利用技术	<p>1.利用水洗低浓度废酸与石灰中和生产石膏。</p> <p>2.利用“免煅烧脱硫石膏干粉砂浆技术”去除了传统生产工艺中的煅烧环节,直接利用二水脱硫石膏制备干粉砂浆,使生产工艺简化,生产成本大幅度降低。</p> <p>3.利用石膏煅烧、加压技术和硫酸法工艺生产过程中制酸余热,将二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)除去结晶水,变成$\beta$-半水石膏;加压将$\beta$-半水石膏转成$\alpha$-半水石膏以提高材料强度。</p>	<p>1.利用水洗低浓度废酸生产石膏代替天然石膏用于建材生产工艺的开发,开辟了低浓度废酸利用的新途径。</p> <p>2.石膏在建材方面有广泛的应用,用于制造水泥缓凝剂、石膏板、墙体、墙体装饰腻子、卫生和日用陶瓷生产用石膏模具等。基于以上应用,可消耗我国钛白粉生产中所产生的所有红、黄化学石膏副产品,达到物料零排放,进而形成全行业清洁生产发展模式。</p>	自主研发	应用阶段	<p>硫酸法钛白粉生产工艺中一般每生产1吨钛白粉便产生的2-4吨石膏。以年产10万吨钛白示范企业为例,可综合利用的石膏副产品为20-40万吨/年。</p> <p>到2014年,预计此技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到50%,潜在普及率100%。则预计采用该技术的钛白粉产能约有100万吨。钛白副产石膏综合利用技术的应用推广,可在2014年前消耗800万吨至1000万吨化学石膏,产生直接经济效益保守估计约25-30亿元。</p>

三、推广技术

序号	技术名称	适用范围	技术主要内容	解决的主要问题	技术来源	所处阶段	应用前景分析
7	钛白副产硫酸亚铁综合利用技术	硫酸法钛白粉生产企业	提取副产物硫酸亚铁并综合利用为有经济价值的产品:采用真空结晶技术分离硫酸亚铁;将分离出的硫酸亚铁用作铁系颜料、水处理产品、磁性材料和饲料的原料。	<p>1.变废为宝,合理利用,采用硫酸亚铁提取技术和硫酸亚铁多用途综合利用技术,使我国生产钛白粉时所产生的副产品硫酸亚铁多用途综合利用。</p> <p>2.硫酸法钛白粉生产工艺中一般每生产2万吨钛白粉便产生的3万吨硫酸亚铁。解决了以往此种大量的固体废物的堆存环境问题。如生产铁系颜料60万吨,便可消耗亚铁120万吨。</p>	自主研发	推广阶段	<p>副产品硫酸亚铁以往被作为废渣堆放,易变为溶液对水域造成环境污染。经过此清洁生产技术,副产品硫酸亚铁可被逐渐开放用作铁系颜料、水处理产品、磁性材料和饲料的原料等具有良好经济价值的产品,对硫酸法钛白粉生产废渣处理具有重要的经济与环境价值。</p> <p>硫酸法钛白粉生产工艺中一般每生产1吨钛白粉便产生的1.5吨硫酸亚铁。以年产10万吨钛白示范企业为例,可综合利用的硫酸亚铁副产品为15万吨/年。</p> <p>到2014年,预计钛白副产硫酸亚铁综合利用技术在硫酸法钛白粉生产中的普及率将达到50%,潜在普及率100%。则预计采用该技术的钛白粉产能约有100万吨,以此产量计算,国内钛白粉行业可通过综合利用减排硫酸亚铁约150万吨/年,并将其转化为可再生使用的副产品。</p>