







## 二氧化钛水洗工序产生的废硫酸 waste sulfuric acid from the titanium dioxide washing process

二氧化钛（钛白粉）生产过程中，水合二氧化钛（偏钛酸）在一次水洗工序和二次水洗工序产生的硫酸溶液（硫酸含量为2%~10%）。

本文件中，以下将其简称为水洗废硫酸。

## 4 组成

二氧化钛（钛白粉）生产过程中产生的废硫酸包括水解废硫酸和水洗废硫酸，含有硫酸、二价铁离子，以及少量的铝、锰、钙、镁、钛等金属离子。

## 5 处理处置方法

### 5.1 浓缩回用

#### 5.1.1 适用范围

适用于水解废硫酸。

#### 5.1.2 工艺流程

##### 5.1.2.1 工艺流程描述

水解废硫酸在预浓缩器中利用煅烧烟气的预热浓缩后，以蒸汽为热源再浓缩，浓缩后的废硫酸回用到酸解工序中。

##### 5.1.2.2 工艺流程框图

浓缩回用工艺流程见图1。

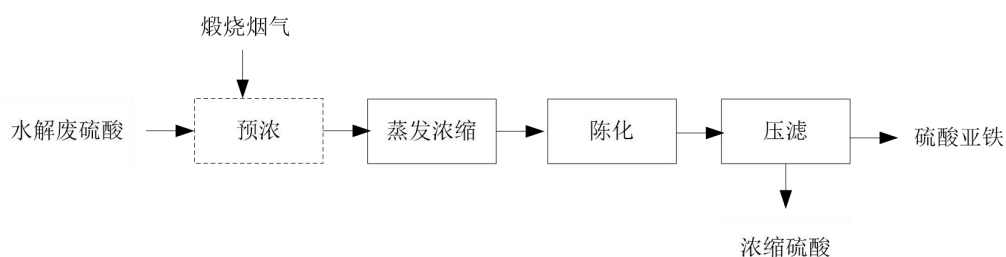


图1 浓缩回用工艺流程

### 5.1.3 工艺控制要求

5.1.3.1 如有预浓缩工序，使用的煅烧烟气温度宜为 350℃~450℃，预浓缩后的废硫酸的浓度宜为 28%~32%。

5.1.3.2 蒸发浓缩温度宜为：55℃~75℃。压力宜为：-0.08MPa~-0.095MPa。

### 5.1.4 设备

主要设备宜包括：预浓缩器（选用）、蒸发装置、酸储罐、酸泵组等。

### 5.1.5 处理结果

经浓缩后的硫酸浓度应 $\geq 50\%$ 。

## 5.2 三段式负压蒸发结晶

### 5.2.1 适用范围

适用于水解废硫酸。

### 5.2.2 工艺流程

#### 5.2.2.1 工艺流程描述

水解废硫酸经过除杂处理后泵入冷冻结晶釜，结晶完成后进入离心机进行固液分离，分离出硫酸亚铁。母液进入二效蒸发浓缩系统蒸发浓缩，二效浓缩后得到硫酸含量 $\geq 50\%$ 的浓缩液进入冷却结晶釜。结晶完成后进入压滤机进行固液分离，分离出硫酸亚铁。母液进入单效蒸发浓缩系统再次蒸发浓缩，单效浓缩后得到硫酸含量 $\geq 70\%$ 的浓缩液进入冷却结晶釜，结晶完成后进入压滤机进行固液分离，分离出硫酸亚铁。母液收集后排至回收硫酸收集罐。

#### 5.2.2.2 工艺流程框图

三段式负压蒸发结晶工艺流程见图2。

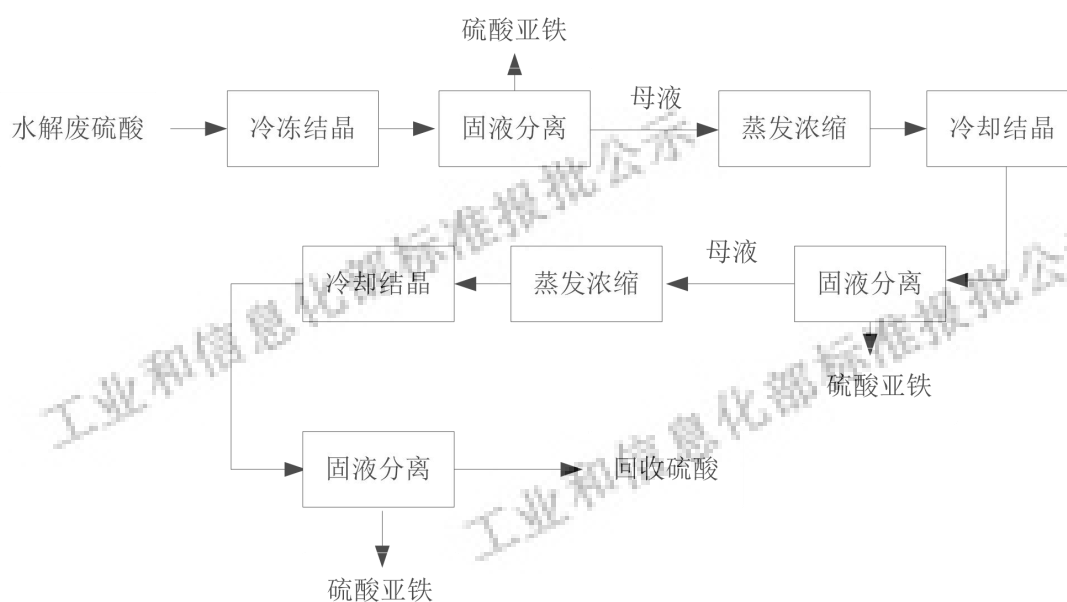


图2 三段式负压蒸发结晶法工艺流程

### 5.2.3 工艺控制要求

#### 5.2.3.1 工艺参数

三段式负压蒸发结晶法的工艺参数如下：

- 蒸发浓缩温度宜控制在 120 °C 以下；
- 蒸发浓缩宜采用多效负压蒸发结合强制循环蒸发模式；
- 蒸发浓缩过程中硫酸浓度宜控制在 80% 以下；
- 冻结结晶温度宜控制在 -5 °C 以下；

生产过程中产生的尾气宜采用回收冷凝器处理。

工艺参数见表1。

表 1

序号	项目	冻结结晶	一效	二效	冷却结晶	单效	冷却结晶
1	加热蒸汽温度 (°C)	进水: -15	132±2 汽相	80±2 汽相	进水: 25	132±2 汽相	进水: 25
2	二次蒸汽温度 (°C)	出水: -5	86±2 汽相	50±2 汽相	出水: 35	50±2 汽相	出水: 35
3	料液温度 (°C)	-5±2 液相	80±2 液相	60±2 液相	35±2 液相	80±2 液相	35±2 液相
4	压力或者真空(MPa)	~-0.05	~-0.06	~-0.09	~-0.05	~-0.099	~-0.05
5	蒸发器循环类型	—	强制循环	强制循环	—	强制循环	—

#### 5.2.3.2 过程控制

三段式负压蒸发结晶法过程控制如下：

——运行前，全面系统检查设备安装的正确性、安全性和精密度，并做好试水试压试验，保证所有设备具备正常开车运行条件；

——三段式负压蒸发结晶装置不宜频繁启停；

——升温过程中，严格控制热源的温度；

——设备的投料运转过程中不允许中断物料；

——控制系统宜采用分散控制系统（DCS）或可编程控制系统（PLC）；

——工艺过程监视和连续故障分析的各个测量数据应予以记录；

——自控系统应包括正常操作条件下的控制参数、非正常操作条件下的报警参数及需要的联锁保护要求；

——控制系统应具备紧急事故停车功能。

#### 5.2.4 设备

三段式负压蒸发结晶法的主要设备：

——蒸发器、分离器、预热器、冷凝器：特制石墨设备；

——分离器：特制搪玻璃设备或者三氟氯乙烯及乙烯共聚化合物（ECTFE）设备；

——冷凝液罐、结晶釜：宜为搪玻璃设备；

——气液分离罐、回收液罐、母液罐：采用聚丙烯材料；

- 泵：采用特制改性超高分子聚乙烯或者聚四氟乙烯材质；
- 离心机：衬塑材质的全自动刮刀下部卸料离心机；
- 真空泵和真空机组：耐腐蚀水环式真空泵，聚丙烯材质系列水喷射真空机组，水箱内带特制冷却器。

### 5.2.5 处理结果

5.2.5.1 回收硫酸：硫酸含量 $\geq 70\%$ ；铁离子含量 $\leq 50\text{ g/L}$ 。

5.2.5.2 生产的硫酸亚铁应符合表2的规定。

表 2

项 目	指 标	检 验 方 法
硫酸亚铁 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) w/%	90.0	GB/T 10531
二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) w/%	$\leq 0.75$	
不溶物 w/%	$\leq 0.50$	
游离酸 (以 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 计) w/%	$\leq 1.00$	
砷 (As) w/%	$\leq 0.0002$	
铅 (Pb) w/%	$\leq 0.0004$	
镉 (Cd) w/%	$\leq 0.0001$	
汞 (Hg) w/%	$\leq 0.00002$	
铬 (Cr) w/%	$\leq 0.001$	

### 5.3 生产聚合硫酸铁

#### 5.3.1 适用范围

适用于水解废硫酸。

#### 5.3.2 工艺流程

##### 5.3.2.1 工艺流程描述

水解废硫酸导入配料釜，投入适当比例的硫酸亚铁、水，混合均匀后，泵入反应釜，经催化氧化聚合，生产聚合硫酸铁。

##### 5.3.2.2 工艺流程框图

水解废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程见图3。

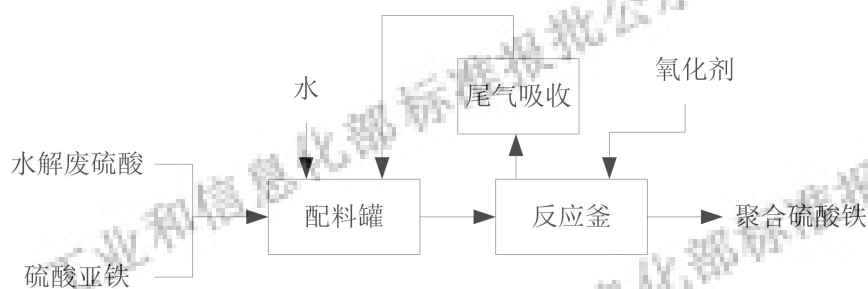


图3 生产聚合硫酸铁工艺流程

### 5.3.3 工艺过程控制

#### 5.3.3.1 工艺参数控制

生产聚合硫酸铁的工艺参数控制如下：

- 溶配料的温度不高于 50 ℃；
- 氧化聚合温度在加压情况下不宜高于 110 ℃；
- 氧化聚合工序尾气吸收液宜采用水吸收和碱吸收；
- 氧化聚合过程压力宜不大于 0.2 MPa；
- 氧化聚合的氧化剂为氧气或其他固体氧化剂，氧化过程中氧气流量应根据反应程度及时调整；
- 氧化聚合的催化剂为硝酸或亚硝酸钠。

#### 5.3.3.2 过程控制

生产聚合硫酸铁的过程控制如下：

- 升温过程中，如采用蒸汽加热，需严格控制反应温度；
- 氧化聚合过程中，通氧气流量应根据釜内压力及时调整；
- 定时检测尾气吸收液，及时更换；
- 尾气吸收液回用至生产配料。

#### 5.3.4 成品控制

生产的聚合硫酸铁应符合表 3 的规定。



表 3

项目	指标		检验方法
	液体	固体	
全铁 (Fe) w/% $\geq$	11.0	19.5	GB/T 14591
还原性物质 (以 Fe <sup>2+</sup> 计) w/% $\leq$	0.10	0.15	
盐基度 w/%	5.0~20.0		
pH (10 g/L 水溶液)	1.5~3.0		
密度 (20 ℃) / (g/cm <sup>3</sup> ) $\geq$	1.45	—	
不溶物 w/% $\leq$	0.3	0.6	
砷 (As) w/% $\leq$	0.0005	0.001	
铅 (Pb) w/% $\leq$	0.001	0.002	
镉 (Cd) w/% $\leq$	0.00025	0.0005	
汞 (Hg) w/% $\leq$	0.00005	0.0001	
铬 (Cr) w/% $\leq$	0.0025	0.005	
锌 (Zn) w/% $\leq$	0.005	0.01	
镍 (Ni) w/% $\leq$	0.005	0.01	

### 5.3.5 设备要求

5.3.5.1 储酸设备：宜耐腐蚀。

5.3.5.2 聚合反应釜：宜耐温、耐腐蚀、耐压。

5.3.5.3 尾气处理设备：应使用玻璃钢或聚丙烯（PP）。

### 5.4 中和处理

#### 5.4.1 适用范围

适用于水洗废硫酸。

#### 5.4.2 原理

废硫酸经石灰粉或电石渣中和，生成钛石膏，废水达标排放

#### 5.4.3 工艺流程

##### 5.4.3.1 工艺流程描述

废硫酸进入均质池，混合均匀后，泵入一级中和反应池，与石灰粉或电石渣进行一级中和反应，达标后泵入二级中和池，加入石灰浆或电石渣，同时曝气，再溢流至缓冲池继续曝气后进入压滤工序，滤渣（钛石膏）进入临时堆场，根据相关标准进行后续处理处置，滤液进入中水池缓冲排放。

#### 5.4.3.2 工艺流程框图

废硫酸中和处理工艺流程（以石灰石粉为例）见图4。

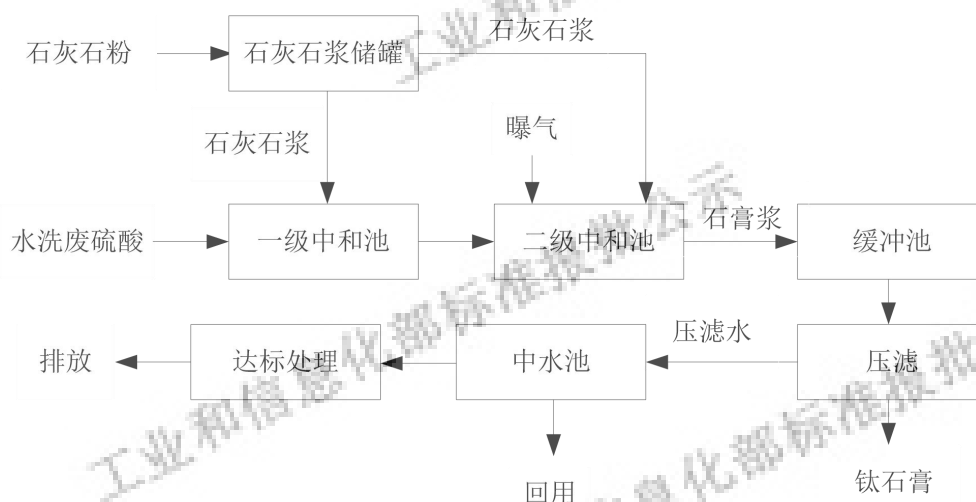


图4 中和处理工艺流程图

#### 5.4.4 工艺过程及控制

##### 5.4.4.1 工艺参数

水洗废硫酸中和处理的工艺参数如下：

——一级中和池中性和至 pH 约为 5。

——二级中和池中性和至 pH：6~8。

##### 5.4.5 设备

###### 5.4.5.1 储罐、中水池。

###### 5.4.5.2 中和池、缓冲池、过滤设备：应耐腐蚀。

#### 6 环境保护要求

##### 6.1 一般要求

6.1.1 废酸应贮存在耐酸储罐中，废液运输应采用专业运输车辆。运输、贮存废酸的车辆和储罐应根据废酸的特性而设计，其所用材料能耐酸腐蚀，有效地防止渗漏。不应擅自倾倒废液。

6.1.2 废酸集中化处理处置企业、运输企业组织运输车辆驾驶员和押运人员等开展危险废物和应急救援方面的培训，包括防火，防泄漏以及应急联络等。

## 6.2 废酸贮存污染控制要求

6.2.1 废酸的贮存应满足 GB 15603。

6.2.2 废酸集中化处理处置企业需有专用的贮存设施，贮存设施的建设、运行和关闭应满足 GB 18597 的技术要求。

6.2.3 废酸贮存设施中的废弃包装容器应根据容器材质、残液性质等分类存放，设立分界线和标识。禁止将残液有可能产生化学反应的废弃包装容器混存。

6.2.4 废酸贮存防漏堤的建设需满足 GB 50160 的要求。

6.2.5 宜使用相应衬层铺设防渗地面和台面。膜铺设选用的工程材料需满足 CJ/T 234 规定的技术指标要求。膜铺设过程中要对膜下介质进行目视检测，确保平整性，确保没有制造瑕疵以及没有遗留尖锐物质与材料。膜焊接过程中，应满足 CJJ 113 相关技术要求。在施工完毕后，需要对膜进行完整性检测。

6.2.6 废酸贮存罐之间需留够充足空间。贮存罐顶部与液体表面之间保留 300 mm 距离或总容积 20 % 以上的空间。贮存罐容器外部必须具备清晰明确的标识。

6.2.7 应避免废酸贮存时间过长，收集企业贮存时间最长不得超过 1 年，如确需延长期限的，必须报经生态环境行政主管部门批准。

## 6.3 废酸处理处置过程污染控制要求

6.3.1 废酸处理处置过程中排放的废水应满足 GB 8978 及 GB 18918 规定的排放浓度限值，排放的废气应满足 GB 16297 规定的排放浓度限值。

6.3.2 废酸处理处置过程中产生的固体废物属于危险废物的，按照 GB18597 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置；产生的固体废物属于一般工业固体废物的，按照 GB18599 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置。

6.3.3 废酸生产的水处理产品仅限用于工业园区或工厂污水的净化处理，禁止用于饮用水的净化处理。