

附件三：

《钛白粉、立德粉工业污染物排放标准》编制说明
(征求意见稿)

《钛白粉、立德粉工业污染物排放标准》编制组

二〇一一年五月

项目名称：钛白粉、立德粉工业污染物排放标准

项目统一编号：400、402

标准编制单位：中国涂料工业协会、中国化工环保协会、青岛科技大学

标准编制人员：周献慧、杨渊德、张媛媛、庄相宁、王晨、刘杰、周波、杨民乐、王彦福、孙沿金、马恩泉、卢远强、刘均洪、杨蕾、刘婵婵

标准所技术管理承办人：王晟

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准处项目负责人：赵国华

目 录

1	项目背景.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	行业概况.....	1
2.1	钛白粉行业在我国的发展概况.....	1
2.2	立德粉行业在我国的发展概况.....	3
2.3	钛白粉行业在其他国家和地区发展概况.....	4
2.4	立德粉行业在其他国家和地区发展概况.....	4
3	标准制订的必要性分析.....	5
3.1	国家及环保主管部门的相关要求.....	5
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	5
3.3	行业发展带来的主要环境问题.....	6
3.4	行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展.....	7
3.5	现行环保标准存在的主要问题.....	8
4	行业产排污情况及污染控制技术分析.....	8
4.1	钛白粉行业主要生产工艺及产污分析.....	8
4.2	立德粉行业主要生产工艺及产污分析.....	13
4.3	行业排污现状.....	15
4.4	污染防治技术分析.....	20
5	行业排放有毒有害污染物环境影响分析.....	25
5.1	钛白粉工业的有毒有害污染物环境影响分析.....	25
5.2	立德粉工业的有毒有害污染物环境影响分析.....	27
6	标准主要技术内容.....	28
6.1	标准结构框架.....	28
6.2	标准适用范围.....	28
6.3	术语和定义.....	28
6.4	污染项目的选择.....	28
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据.....	29
6.7	监测要求.....	40
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	40
7.1	国外相关污染物排放标准中水污染物排放限值.....	40
7.2	国外相关污染物排放标准中大气污染物排放限值.....	41
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	42
8.1	实施本标准的环境（减排）效益.....	42
8.2	实施本标准的经济技术分析.....	44
9	对实施本标准的建议.....	45

《钛白粉、立德粉工业污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008年,原国家环境保护总局以《关于开展2008年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44号)下达了《无机颜料工业污染物排放标准-钛白粉》,项目统一编号分别为400,项目承担单位为青岛科技大学;2009年,环境保护部以《关于开展2009年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2009]221号)下达了《无机颜料污染物排放标准-立德粉》编制任务,项目统一编号分别为402,项目承担单位为中国化工环保协会。参加单位有中国涂料工业协会、山东东佳集团有限公司、河南佰利联化学股份有限公司、攀钢集团锦州钛业有限公司、广西藤县金茂钛白有限公司。

考虑到钛白粉和立德粉都是白色颜料,合并编制统一的排放标准较为有利,2010年10月,经沟通协调将2个标准合并为一个标准。

1.2 工作过程

1.2.1 钛白粉的相关工作

2007年底,青岛科技大学等单位成立标准编制组,开始《无机颜料工业污染物排放标准—钛白粉》编制工作。主要工作包括:

(1)2007年11月~2008年6月,到国内有代表性的钛白粉生产厂调研、采集污染物样品,分析生产工艺和三废处理工艺,选择较先进的生产工艺和三废处理工艺为基础,参考国外的排污数据,研究排放限值。此外,广泛调查研究样品测试方法,进行各样品分析方法的研究,基本确定了分析测试方法。

(2)2008年6月向环保部提交了开题报告、《无机颜料工业污染物排放标准—钛白粉》草稿及编制说明。

(3)2008年11月,环保部科技标准司在北京主持召开了本标准的开题论证会,会议听取了编制组的汇报,专家组同意开题并给出修改意见。

(4)编制组根据开题论证意见,开展了更具代表性的调研,覆盖了不同规模、不同地区、不同工艺的企业。对生产工艺和污染治理技术进一步深入调研,在考虑技术前瞻性的前提下,提出更加严格的污染控制要求。在此基础上,对标准草稿及编制说明进行了修改,形成征求意见稿,提交标准所审查。

(5)2009.5~2010.7,反复征求相关企业和标准所意见,修改标准。根据标准所提出的修改意见,对标准及编制说明的征求意见稿再次修改,形成征求意见稿。

1.2.2 立德粉的相关工作

2009年4月,中国化工环保协会在广西南宁组织召开了化工行业环保问题座谈会,并启动了无机颜料污染物排放标准-立德粉的制订工作,会议就当前立德粉行业环保标准的问题进行了讨论。此后,组织广州华立-萨其宾有限公司、河北玉环化工有限公司、青岛白玉化工有限公司等企业的专家组成了《无机颜料污染物排放标准-立德粉》编制组,并发放了调查表,请与会单位结合自身企业情况填报污染物排放及治理情况。

2009年8-11月,通过调研、资料整理、数据统计,并结合前期工作基础,我们编制了无机颜料污染物排放标准-立德粉(初稿)及开题报告。

2010年10月,形成征求意见稿。

2 行业概况

2.1 钛白粉行业在我国的发展概况

2.1.1 我国行业发展总体概况

钛白粉的学名为二氧化钛(Titanium Dioxide)，它有金红石型(Rutile, R 型)和锐钛型(Anatase, A 型)两种晶型。钛白粉的生产工艺有硫酸法和氯化法 2 种，其中，硫酸法可生产锐钛型钛白粉以及金红石型钛白粉，而氯化法只能生产金红石型钛白粉。钛白粉作为一种大宗的化工原料，主要用途包括：涂料/油漆占 58%~60%、塑料占 21%~23%、造纸占 11%~12%，与国民经济的发展紧密相关。

钛白粉被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料，广泛用于涂料行业，特别是金红石型钛白粉，大部分被涂料工业所消耗。近几年，由于中国经济的飞速发展，涂料产业也在逐步扩张，这为钛白粉带来了不小的市场。据了解，2009 年，全国钛白总产量达 104.66 万吨，创历史最高纪录，比上年净增 25.94 万吨，增幅为 32.9%。工业总产值占全国 GDP 的 0.037%。在 2009 年产量中，金红石型为 55.25 万吨，占钛白总产量的 52.8%，比上年增加 19.4 万吨，增幅为 54.1%；锐钛型产品为 45.98 万吨，占钛白总产量 43.9%，比上年增加 70131 吨，增幅为 18.0%；非颜料级产品为 34273 吨，占总量 3.3%。目前中国钛白粉总产能达到 130 万吨，其中山东东佳产能达到 10.5 万吨，河南佰利联为 8 万吨、江苏钛白为 5.6 万吨。2001 年~2007 年我国钛白粉年产量统计见表 1，国内钛白粉企业数量以及空间分布情况见图 1。由图 1 可见，我国共有 65 家钛白粉企业，产量较大的钛白粉企业主要分布在广西、山东、河南、江苏等地。从产品品种看，金红石型产品是钛白粉生产和应用的主流和方向。目前全球金红石型产品与锐钛型产品的比例大约为(85~90)：(10~15)。在我国，可生产金红石型产品的企业共 12 个，另外还有约 10 家企业拟向金红石型产品转化升级。

表 1 我国钛白粉年产量统计（产量：万吨，增长率：%）

年份	2005	2006	2007	2008	2009
产量（万吨）	58	72	100	78.75	104.66
增长率（%）	38.09	24.14	38.89	-21.25	32.9

据统计，2001~2005 年我国累计进口钛白粉 105 万吨，占同期国内总产量的 41.8%，其中 80%为金红石型钛白粉。2007 年我国进口各类钛白粉 29.4 万吨，主要为金红石型；出口钛白粉 25.2 万吨，主要是锐钛型。

我国钛白粉行业的发展是以硫酸法为主，中低档钛白粉已经满足国内需求，并有出口，但高档的金红石型钛白粉仍然依赖于进口。因此，金红石型产品在我国有巨大的市场空间，是我国钛白粉工业未来发展的方向。

2.1.2 “十一五”期间我国钛白粉行业的展望

“十一五”期间，我国钛白粉工业将遇到最严峻的挑战——世界级钛白巨头跨国公司来华投资建厂，欲占领我国富有潜力的钛白粉市场，如美国杜邦公司决策在我国山东东营独资建设 20 万吨/年的氯化法钛白粉厂，还有一些跨国公司也跃跃欲试。

目前，除杜邦公司和阿斯创的氯化法项目外，中国各地正处于施工、设计或筹划等不同阶段的钛白粉新项目多达 20 余个，它们分别是业内企业的异地扩建装置或新加盟钛白粉行业的业外企业工程，这些项目全部采用硫酸法工艺，分别位于山东、上海、江苏、浙江、广东、湖南、湖北和四川等地，涉及综合产能约 40 万吨/年以上。此外，有部分钛白粉企业原址扩建方案也在运作中。但与此同时，也有 5 个现有生产装置因地域关系将被关停，涉及产能 7 万吨/年。如果上述新的钛白粉扩建工程最终能够完成，到“十一五”末或“十二五”初，中国钛白粉工业的总产能将净增 60 万吨/年以上，至少达到 160 万吨/年，极有可能超过美国居全球第一。

2010 年 6 月 20 日，中国化工集团公司济南裕兴化工有限责任公司年产 30 万吨金红石钛白粉项目一期工程建成投产庆典仪式在济南化工产业园举行。该项目将是亚洲规模最大、技术最先进的硫酸法钛白粉项目。

2010 年 6 月，国内最先进、单线产能最大的氯化法钛白项目——攀钢集团有限公司重庆钛业环保搬迁建设氯化法钛白工程在重庆市长寿化工园区奠基。

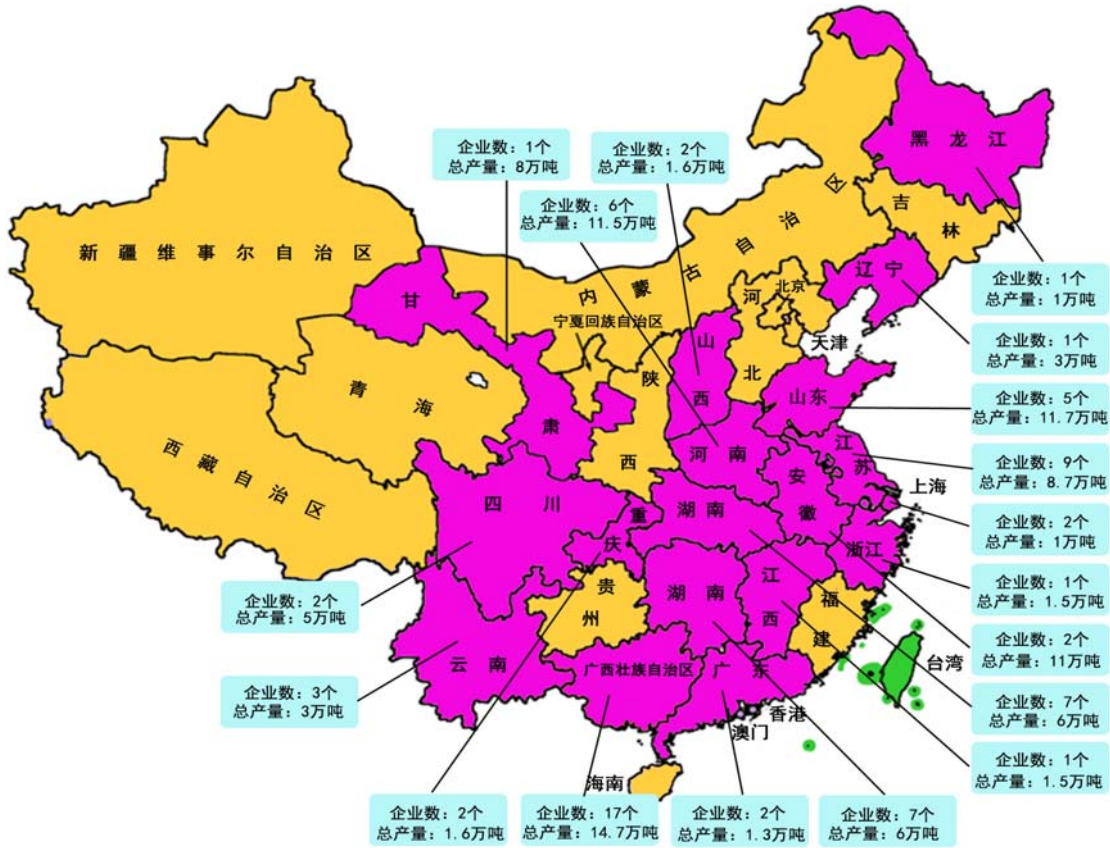


图 1 钛白粉企业地理分布情况

我国钛白粉产品质量近年来有很大改善，但与国外相比，仍有差距，特别是锐钛型产品，白度和水分散性指标较差，出口产品价格上不去。若能把锐钛型产品质量提高到国际造纸钛白粉质量水平，就为进入国际钛白粉市场创造条件，因为锐钛型产品世界供应量不足，而我国目前锐钛型产品生产能力超过 50 万吨/年（包括非颜料级），将来完全有可能冲破这缺口占领锐钛型钛白粉国际市场。

2.2 立德粉行业在我国的发展概况

立德粉（锌钡白）是硫化锌和硫酸钡的共沉淀物经煅烧而成的白色颜料。立德粉具有一定的遮盖力，耐热性、耐碱性和流动性且无毒、防霉、杀藻，广泛用于涂料、塑料、油墨、橡胶、造纸、皮革、搪瓷、纺织、粘合剂、密封胶等行业。由于我国生产立德粉用主要原料，即锌资源与钡资源均储量丰富，处于世界前列，具有生产立德粉的天然资源优势。我国的锌资源产量一直处于世界前列，据有关资料反映，我国锌基础储量为 3756 万吨，其中可开采储量 2518 万吨。我国重晶石（硫酸钡矿）资源丰富，全国保有储量矿石 3-4 亿吨，居世界首位（全世界总储量约为 5 亿吨）。国内储量最大的地区是贵州（占全国总量的 34%）其次是湖南和广西等地，优质富矿主要集中在贵州和广西两地。

我国立德粉生产最早始于二十世纪三十年代。当时全国仅有二家：上海京华化工厂（1931 年建厂）；重庆染料厂（1939 年建厂）生产规模都不大。全国解放以后，立德粉市场发展较快，到 1957 年全国生产总量已有 13095 吨，1960 年为 24200 吨，1970 年为 36312 吨，1980 年为 74679 吨。改革开放以后立德粉行业发展进入一个新的阶段。1990 年全国立德粉年产

量达到 232500 吨，比 10 年前增长 311%。2000 年实际产量达到 25 万吨的创历史新高。2005 年产量为 23 万吨，总产能达到最高的 34 万吨/年。2006 年总产能在 20 万吨左右，产量在 18 万吨上下。到 2007 年总产能跌至 15 万吨，产量约为 12 万吨。2008 年产量约 10 万吨，2010 年初步估计产量在 5 万吨不到。由此可见，近十年来我国立德粉产量呈逐年下降趋势，如表 2 所示。

表 2 我国立德粉年产量统计（产量：万吨）

年份	2005	2006	2007	2008	2009	2010
产量	23	18	12.5	10	8	5

在 2000-2005 年高峰时期，5 万吨以上年生产能力的企业有 1 家，2~4 万吨有 7 家，1~2 万吨有 6 家。不足万吨的企业有近十家。生产区域主要集中在湖南、广西、广东三省份（占总生产能力的 67%）。具有一定规模的 10 家生产企业占全国总量的 80%。从 2006 年年初开始，立德粉行业因受原材料、能源、运输价格不断上涨，生产成本不断上升；国家对环保要求日趋严格；产品价格受制于钛白粉价格的封顶而无法调整（同是白色颜料的钛白粉，其性能和应用领域都比立德粉有很大的强势），加之 2007 年 7 月 1 日国家取消出口退税政策，致使立德粉行业近几年产、销量和效益连续大副下滑。整个行业能否继续生存已到了非常关键时期。2008 年全行业总产量不足 10 万吨/年，2009 年不到 8 万吨/年，2010 年初步估计产量在 5 万吨不到，为近年来降幅最大的一年。目前仍在维持生产的企业大约有 6~7 家。

2.3 钛白粉行业在其他国家和地区发展概况

除中国大陆以外，世界钛白粉生产商共有 20 余家，生产厂约 60 座，年总生产能力超过 470 万吨（不包括中国大陆的产量）。目前，钛白粉的生产被一些大公司高度垄断，6 个公司的钛白粉产量约占世界总产量的 65%，除日本外，世界前 5 名钛白粉生产商全部是美国公司。

美国杜邦（DuPont）公司共有 5 座生产厂，分布于美国、墨西哥和台湾地区，总产能为 108 万吨/年。

美(礼)联(Millennium)化学品公司目前共有 8 座生产厂，位于美国、英国、澳大利亚、法国和巴西，总产能 72 万吨/年。

科美基(Kerr-McGee)公司的生产厂分布于美国、荷兰、德国、比利时、澳大利亚和沙特阿拉伯，总产能 50 万吨/年，公司打算在 2-3 年内将其产能提高到 55 万吨/年。

亨兹曼的工厂分布于英国、法国、意大利、西班牙、南非、马来西亚等，随着在英国 Greatham 第 3 个生产线的安装，总产能已达 60 万吨/年，这个厂采用亨兹曼公司所独有的 ICON 氯化法工艺。

国家铝业有 5.5 座(其中 1 座为合资)生产厂，分别位于加拿大、比利时、德国、挪威和美国，总产能 43 万吨/年。

第 6 位钛白粉生产商是日本的石原公司，有 4 座生产厂，位于日本、新加坡和台湾，总产能 22 万吨/年。

目前，国外产品对我国的影响主要是高档产品方面，由于我国产品质量的迅速提高，国外产品的影响将日益减小，且我国产品对国外产品的定价将产生较大影响。

2.4 立德粉行业在其他国家和地区发展概况

立德粉作为一种传统白色颜料，全球发展至今已有近 160 年的历史，真正形成规模生产是在二十世纪五十年代中期。当时世界各国总产能达到 30 万吨/年。进入 70 年代，由于金属锌价格不断上涨以及国外环保要求不断提高，日本、美国等西方国家分别于 1973 年和 1979 年停止了立德粉生产。唯有德国萨其宾公司通过利用锌渣代替金属锌，降低成本，并加大废水处理 and 废渣的综合利用，控制污染，开发新品，实施有针对性的推广应用服务等有效措施，

延续发展。1997 年该公司将其生产装置移至中国广州，合资组建了广州华立—萨其宾化工有限公司。生产适合中国市场的 4 个规格（B301、B302、B311 和耐晒白）和国外市场的 4 个规格（Lithopon L、D、DS 和 E）立德粉系列产品，规模达到 6.2 万吨/年，成为当时全球立德粉生产技术和装备水平最高、产销规模最大的立德粉合资企业，但由于种种原因于近年关闭。目前，除中国（印度及东欧零星生产）之外，其他国家基本不再生产。因此，中国立德粉的发展趋势基本反映了全球立德粉市场的变化。

3 标准制订的必要性分析

3.1 国家及环保主管部门的相关要求

2007年3月1日，原国家环保总局发布《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》公告。规定了国家污染物排放标准体系的设置原则、排放标准内容的设定要求及各类排放标准之间的关系等内容。本标准的提出适应了新形势下我国环境管理的需要，对完善我国环境保护方面的法规标准体系，促进环境监督管理具有重要意义。

我国环境保护虽然取得积极进展，但环境形势依然严峻，废水、大气污染物排放总量居高不下，城市环境形势依然严峻，区域性污染问题日趋明显。《国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》提出主要污染物排放总量显著减少，化学需氧量、二氧化硫排放分别减少 8%，氨氮、氮氧化物排放分别减少 10% 的约束性指标。由此可见，国家对环境保护工作，特别是对工业污染物排放控制提出了更高的要求。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

2009年7月19日，国务院办公厅以国办发[2009]48号文下发了《国务院办公厅关于印发 2009 年节能减排工作安排的通 知》。通知要求各地区、各部门要进一步统一思想，充分认识节能减排工作的重要性和艰巨性，增强紧迫感和责任感，以科学发展观为指导，在保持经济平稳较快增长中坚持节能减排不动摇，继续把节能减排作为调整经济结构、转变发展方式的重要抓手，作为应对国际金融危机，扩内需、保增长、调结构的重要内容，作为减缓和适应全球气候变化、促进人类可持续发展的重要举措，全面落实各项节能减排政策措施，进一步加大工作力度，务求取得更大成效。2009年11月25日，国务院常务会议决定到2020年单位国内生产总值二氧化碳排放比2005年下降40%~45%，作为约束性指标纳入国民经济和社会发展中长期规划，并制定相应的国内统计、监测、考核办法。

2009年12月，国务院批转了环境保护部、发展改革委、工业和信息化部等八部门《关于加强重金属污染防治工作的指导意见》，环保部也召开了全国重金属污染防治工作会议，对加强重金属污染防治工作做出了一系列重要部署，明确了重金属污染防治目标、工作重点及加大资金投入等保障措施，并将化工行业作为重点防控行业之一。

2009年国务院印发的《石化产业调整和振兴规划》中要求到2011年，石化产业单位工业增加值能耗下降12%以上，污水、二氧化硫和粉尘等污染物排放量减少6%以上，行业特征污染物排放得到控制。

当前，我国经济社会发展与资源环境约束的矛盾日益突出，环境保护面临严峻的挑战。国务院《节能减排综合性工作方案》指出要控制增量、调整和优化结构，措施包括控制高耗能、高污染行业过快增长，加快淘汰落后生产能力，完善促进产业结构调整的政策措施等。

纵观我国钛白粉，目前总产能已经不能算低，钛白粉基本生产工艺全球都类似，两种主要的生产方法均已被中国生产厂家所掌握，但是每年中国市场上仍有超过30%的颜料钛白依赖进口，仅杜邦一家在中国的市场占有率就高达17%。

近年来，我国钛白粉工业发展迅速，但同时也暴露出很多问题，主要是受利益驱使盲目扩充产能，技术整体落后，能耗高、污染严重的小规模企业比例过大，导致行业低水平、低技术、低价格竞争，致使有限的钛精矿资源浪费严重。我国钛白粉工业要实现产业升级，必

须进行产业结构调整，形成规模效益，才能增强竞争力，最终达到与国际同步。

本标准的制定和实施，有助于从环境保护的角度优化产业结构，对于落实节能减排工作，构建社会主义和谐社会具有积极的意义；将为建设资源节约型、环境友好型社会，推进经济结构调整、转变增长方式做出应有的贡献。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

3.3.1 钛白粉行业

目前我国钛白粉生产大都采用硫酸法，其所带来的环境污染问题严重制约着我国钛白粉产业的发展。

硫酸法生产钛白粉工艺在酸解、沉降、过滤、水解、漂洗、盐处理、煅烧、粉碎等主要工序都有污染物产生。废气污染源主要有两个：一是酸解过程中有组织、间断排放出大量的含酸尾气，主要污染物是二氧化硫和酸雾，二是煅烧尾部连续排出的煅烧尾气，主要污染物为二氧化硫、酸雾及钛白粉粉尘。废水污染源主要是水洗酸性废水，其中含有游离硫酸、硫酸亚铁、偏钛酸等。根据废水中的硫酸浓度不同，一般分为浓度 17%~22%的水解废酸（亦称浓废酸，主要是水解后偏钛酸的母液，或称吸片酸）；浓度 4%~10%的漂白废酸（亦称稀废酸，是过滤漂白后偏钛酸的母液或上述吸片酸水洗时回收的前段滤液）；浓度 2%以下的酸性废水（洗涤偏钛酸的滤液，煅烧尾气处理洗涤水等）。废渣来源于酸解沉降后的残渣，主要成分是未分解的钛铁矿、金红石、锆英石、脉石、泥砂、硫酸亚铁等和部分可溶性钛（ TiOSO_4 ）。

一般每生产 1 吨钛白粉需消耗钛铁矿（含 TiO_2 50%）2~3 吨，硫酸 3.5~4.5 吨。根据原料不同和收率高低平均要副产硫酸亚铁（七水）2.5~4 吨、20%左右的废硫酸 6.5~11 吨、酸性废水 70~90 吨、酸性含尘废气 12500~16500 立方米、废渣 0.2~0.3 吨（干基计）。

2009 年全国污染物排放总量以及钛白粉行业的污染物排放量统计见表 3。2009 年钛白粉产量为 104.66 万吨，取行业污染状况的平均水平，得到各种污染物的排放量见表 3。根据 2009 年的环境统计年报数据，钛白粉工业排污量占全国工业源的比例分别为：排水量 0.37%、废气量 0.03%、 COD_{cr} 0.3%，氨氮 0.79%等。据业内专家估计，2008~2015 年，我国钛白粉产量将以 5-10%的年平均增长率增加，如果不设定标准限制排放，则污染物排放也将随之大幅度增加，对环境质量产生不利影响。所以，设定标准，控制污染是非常必要的。

3.3.2 立德粉行业

立德粉生产主要以硫酸锌和硫化钡的溶液共同沉淀而制得硫酸钡和硫化锌的混合物，生产过程所使用的原料硫酸、高锰酸钾如使用和处理不好时很容易把酸根夹带进入废水中，如排放到河流，河水就会受到严重的污染。

次氧化锌等锌原料中拌有少量砷化物。当硫酸和次氧化锌酸溶反应时（放热）产生大量的酸雾。根据砷含量多少而产生相应的砷化氢有毒气体。如没有完善的废气处理设施和正常的运行，将对大气、周边环境和人体健康都会造成极大的影响和破坏。

从目前立德粉行业的经济效益情况看，随着原材料价格的上涨、出口退税的取消、市场消费量的萎缩、销售价格受钛白粉价格的挤压提升不上去（钛白粉的性能及应用领域都比立德粉强出许多倍），加之三废处理费用高，成本远远超出承受范围。从另一个角度说，立德粉企业已无资金保证三废处理装置正常运行。如此下去，将给社会环境带来的风险越来越大。

立德粉产量逐年下降，2010 年立德粉产量仅 5 万吨，排污量很小，所以，不在表 3 中列出比较。

表 3 2009 年钛白粉行业排污统计

项目	废水（亿 m^3 ）	化学需氧量（万吨）	氨氮（万吨）	总氮（万吨）	悬浮物（万吨）	总磷（万吨）
钛白粉行业	0.8372	1.256	0.2177	0.234	1.256	0.01

全国工业污染物排放量	220	404.8	132.4	—	—	—
占工业比例%	0.38	0.31	0.16	—	—	—
项目	废气 (亿m ³)	颗粒物 (万吨)	二氧化硫 (万吨)	硫酸雾(吨)	氯气(吨)	氯化氢(吨)
钛白粉行业	152.8	0.2292	0.7869	320.9	7.9	14
全国工业污染物排放量	403866	986.6	2468.1	—	—	—
占工业比例%	0.038	0.009	0.076	—	—	—

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

3.4.1 行业清洁生产工艺

本行业同国内其它行业一样，在清洁生产方面也开展了一定的工作，其最新进展主要在于减少用水量。具体介绍如下：

氯化法钛白粉生产用水主要是工业水和脱离子水两大部分，工业水一小部分用于其它岗位使用，绝大部分经过砂磨机与真空泵直接排放去污水处理车间，而这些水是完全可以再利用的。脱离子水少部分用于氧化半成品打浆用水，大部分为后处理工序使用。后处理工序除配制及其它岗位使用一小部分外，绝大部分都供洗涤过滤岗位使用。汽粉冷凝回水可通过增加 1 个回收罐，1 台离心泵就可将此水供给氧化半成品打浆或其它后处理工序使用，也可以经过膜处理，再排至工业循环水系统中。通过这样处理不仅可以回收部分钛白粉、节约大量脱离子水，还可以延长汽粉袋滤器布袋的使用寿命，节省布袋使用费用。

2010 年 6 月，成都千砾金科技创新有限公司自主建设的硫酸法钛白粉废稀硫酸浓缩除杂循环利用产业化项目通过四川省科技厅鉴定，5 万吨/年钛白粉配套浓缩回收装置已完成一年的示范运行。

为了节能减排，部分企业利用自然地势的高差进行汽车卸料，从而节省了能源。利用混凝土大料仓存放生石灰避免了因库棚存放而导致的石灰扬尘，从而改善环境，避免可能形成的二次污染。增加曝气装置，以降低废水中的 SS 和 COD_{Cr}，曝气风机选用高压离心鼓风机替代罗茨风机。经处理的污水回到系统中再次利用，产生的黄石膏则可综合利用来制水泥缓凝剂和建筑石膏粉，充分体现了国家节能减排的战略思想。

立德粉行业现阶段已呈现每况日下，逐步要退出消费市场舞台，成为夕阳产业的状况。目前还在进行生产的企业基本维持现状，无力进行生产、环保工艺的改造和技术投入。因此在清洁生产工艺和污染防治技术方面没有任何的改变和新进展。

3.4.2 污染防治技术的最新进展

钛白粉生产废水由废酸和含酸废水两部分构成，具有水量大，含酸量大，悬浮物和含Fe²⁺浓度高等特点。根据其特点，将废酸和含酸废水分开处理。先行回收废酸，生成副产品二水硫酸钙，此后二次废水再并入含酸废水进行处理。目前在含酸废水处理方面的最新进展，是采用“中和法+曝气法”治理酸性钛白粉废水，使出水达标排放。钛白粉废气中的主要污染物是二氧化硫、酸雾及钛白粉粉尘，其污染防治技术的最新进展是采用大烟筒喷淋法处理废气。分别介绍如下：

(1) 废酸中和处理

钛白粉生产排出的废酸进入废酸调节池内进行调节、均化水质后，用耐酸泵送入中和反应池，通入石灰乳并控制 pH 值。采用机械搅拌方法进行搅拌，出水自流进入机械刮泥竖流沉淀池，再加入石灰乳调整混合液的 pH 值。根据沉淀分离效果加入絮凝剂。经机械刮泥竖流沉淀池处理后的二次废水进入混合废水调节池。来自中和反应池、机械刮泥竖流沉淀池的

污泥依其液位差排入污泥浓缩池。污泥经浓缩后用泵抽至污泥脱水设备进行脱水。经脱水处理后的污泥送到专用造粒机、烘干机处理后即得副产品二水硫酸钙。污泥浓缩池的上清液、污泥脱水设备的压滤液返回混合废水调节池。

(2) 废水处理部分

混合废水进入调节池内进行调节水量、均化水质后，用耐酸泵送入中和反应池，通入石灰乳，采用压缩空气搅拌（即曝气），控制pH值使 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} ，同时消除部分中和反应产生的热量及去除有机污染物质。出水自流进入机械刮泥竖流沉淀池，加入石灰乳调整混合液的pH值，根据沉淀分离效果补加入絮凝剂，进行沉淀分离，经沉淀池处理后的水可达标排放或回用。调节池内的沉淀物定期用穿孔曝气管搅拌混合后，用污泥泵抽至中和反应池，加石灰乳搅匀调节pH后自流进入污泥浓缩池，竖流沉淀池污泥自流进入污泥浓缩池。浓缩后的污泥脱水后送到专用渣场堆放。污泥浓缩池的上清液、污泥脱水设备的压滤液返回调节池。

(3) 废气处理

硫酸法生产废气的治理重点是酸解尾气中的二氧化硫和煅烧工段的硫酸雾，主要靠大量的水来冷凝可凝性的水蒸气并吸收酸雾，目前，废气污染治理技术的最新进展是大烟筒喷淋法。该方法由欧洲、日本、捷克、波兰等国引进，原理是把酸解废气引入一直径和容积较大的喷淋烟囱中，烟囱下半部是一扩大段，在烟囱的中部或上部用水喷淋。其优点是利用烟囱的自然高度拔风而不必设置风机，可节省运行费用。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

目前，我国钛白粉工业污染物排放执行污染物综合排放标准，包括《污水综合排放标准》（GB8978-1996）和《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996），综合排放标准适用于所有行业，缺乏行业针对性，不利于环境保护行政主管部门监督管理，也不利于钛白粉工业企业开展污染防治。所以，制订《钛白粉工业污染物排放标准》，对于促进标准体系的完善将产生积极作用。

由于未制订有关钛白粉工业的污染物排放标准，目前，钛白粉工业企业污染物排放管理和建设项目的环评评价、设计和竣工验收等，只能执行《污水综合排放标准》和《大气污染物综合排放标准》。但是，随着我国钛白粉工业的迅速发展，钛白粉生产厂在全国的分布相当广泛，生产中的污染物控制存在的问题，对环境的污染较严重。尤其是在环境质量要求日趋严格的情况下，通用性的污染控制标准缺乏针对性，其在钛白粉行业的应用逐渐凸显不足，因此根据钛白粉工业的自身特点，制订适用于本行业的《钛白粉工业污染物排放标准》是十分迫切和必要的。

《钛白粉工业污染物排放标准》的制订和实施将从环境保护方面促进钛白粉工业的升级换代，淘汰落后的生产能力和设备；防止以牺牲环境为代价的无序竞争。

目前，我国没有专门的立德粉工业污染物排放标准。立德粉工业废气排放执行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996），立德粉工业废水排放执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996），其中缺乏对立德粉工业的针对性，如缺少水中硫化物、砷化氢气体、钡等污染物的规定。为了促进立德粉工业的技术升级，优化产业结构，有效控制企业污染物排放行为，有必要制订国家《立德粉工业污染物排放标准》。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 钛白粉行业主要生产工艺及产污分析

钛白粉的生产工艺主要有硫酸法和氯化法 2 种。

硫酸法是将钛铁粉与浓硫酸进行酸解反应生产硫酸亚钛，经水解生成偏钛酸，再经煅烧、

粉碎即得到钛白粉产品。此法可生产锐钛型钛白粉和金红石型钛白粉。硫酸法的优点是能以价低易得的钛铁矿与硫酸为原料，技术较成熟，设备简单，防腐蚀材料易解决。硫酸法为间歇操作。

氯化法是将金红石或高钛熔渣粉料与焦炭混合后进行高温氯化生产精四氯化钛，精馏、除钒后，进行高温氧化，分级、表面处理，再经过滤、水洗、干燥、粉碎得到钛白粉产品。氯化法只能生产金红石型钛白粉。氯化法可连续自动化操作。

4.1.1 硫酸法钛白粉生产工艺简介

硫酸法钛白粉生产工艺包括钛矿粉碎、酸解、沉降、洗渣、结晶、钛液压滤、浓缩、水解、水洗、漂白、盐处理、煅烧、粉碎与包装，具体见图2。

硫酸法工艺的主要反应如下：

偏钛酸亚铁酸解反应： $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

水解反应得到偏钛酸： $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + y\text{SO}_3$

煅烧即得钛白粉 TiO_2 ： $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + y\text{SO}_3 = \text{TiO}_2 + x\text{H}_2\text{O} + y\text{SO}_3$

(1) 钛矿粉碎

将购进的钛矿砂用雷蒙机或者风扫磨等粉碎成符合工艺要求的钛矿粉，并送到储存和计量钛矿粉的料仓。

(2) 酸解

用浓硫酸分解钛矿，制取可溶性的钛的硫酸盐。钛铁矿的主要成分为偏钛酸铁(FeTiO_3)，是一种弱酸弱碱盐，可以用强酸把它分解，用过量的酸就能使反应进行到底。在酸解过程中产生 SO_2 废气。

(3) 沉降

酸解浸取、还原以后的体系是一个复杂的体系，含有可溶性杂质和不溶性的杂质。铁、钒、铬、锰等金属的硫酸盐为可溶性的杂质，在结晶或水解、水洗的过程中除去。不溶性杂质中的大多数，如未分解的钛矿、沙粒等靠重力的作用可以自然沉降除掉。

(4) 洗渣

经过净化沉降后的泥渣中还含有大量的可溶性与不可溶性的钛，为保证收率，要通过用板框压滤机压滤的办法回收其中的大部分可以溶解的钛元素，不溶性钛和其他的未溶解杂质作为废渣排掉。

(5) 结晶

结晶有两种方式：冻结结晶和真空结晶。 FeSO_4 溶解度受溶液的温度影响很大。因此，在组成一定的钛液中， FeSO_4 的溶解度随温度的降低而降低，本工序的主要目的就是使钛液的温度降低。

(6) 钛液压滤

沉降后的钛液当中还有一些肉眼看不到的悬浮杂质，这些杂质如果不除去的话，将会影响到成品的色相。因此，必须要进行精密过滤。利用板框压滤机，并以木炭粉(或者硅藻土、珍珠岩)为助滤剂进行压滤，利用木炭粉的强吸附作用进一步除去钛液中的不溶性杂质，达到净化的目的。

(7) 浓缩

浓缩是为了将钛液的浓度提高到水解所要求的指标。钛液的沸点较高，已经高于钛液水解的临界温度，因此，钛液的浓缩必须在较低温度下进行。利用溶液在真空状态下沸点降低的原理，在低温下使钛液沸腾，将钛液中的水分蒸发掉，使精滤后的钛液浓度得以提高，以符合水解要求。

(8) 水解

钛液的水解是二氧化钛从液相(钛液)重新转变为固相的过程。钛液具有普通离子溶液

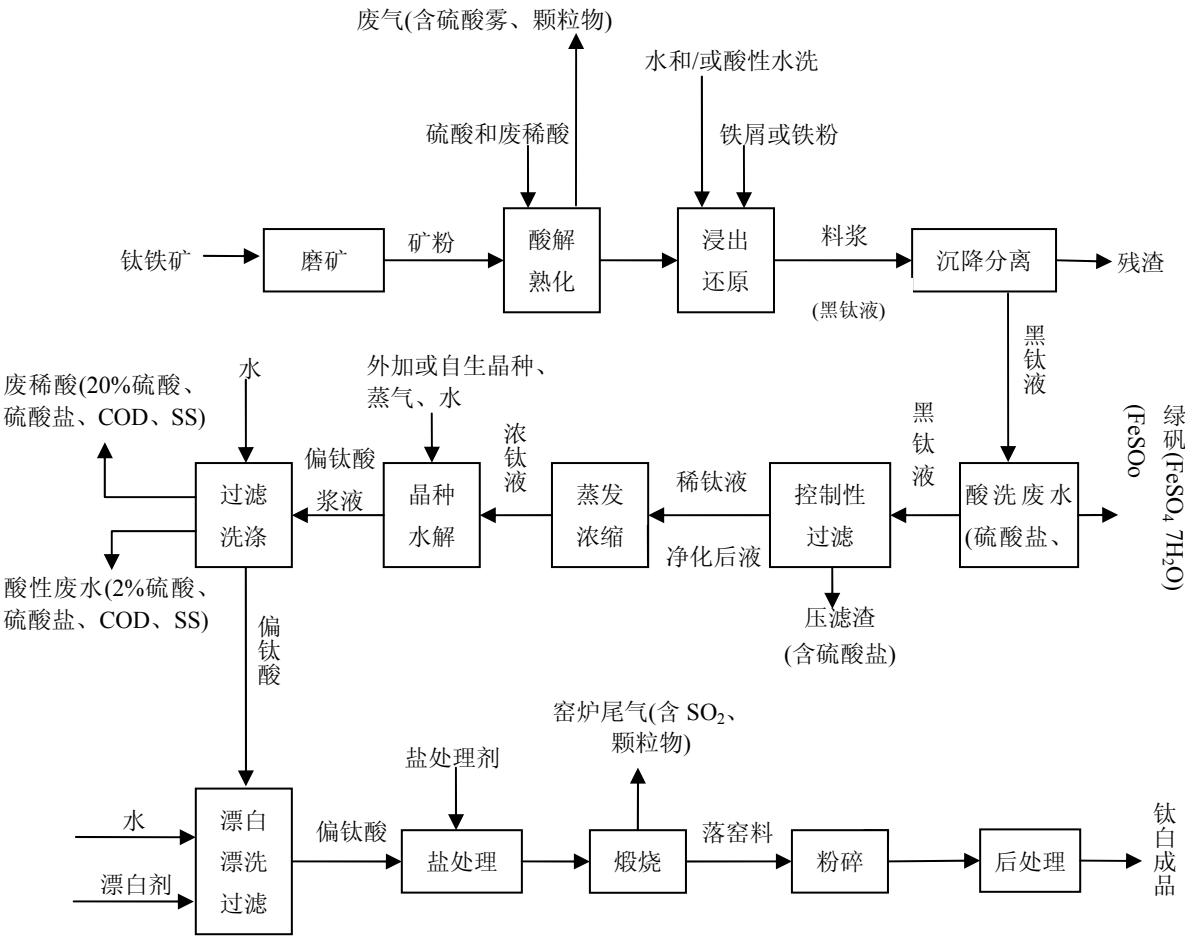
的性质，在 pH 值 >0.5 时便发生水解，生成水和二氧化钛粒子。

(9) 水洗

水解后的水合二氧化钛含有硫酸以及铁、铝、锰、铜、镍、钒等离子，利用洗涤用水和水合二氧化钛中杂质离子的浓度差将杂质用水除去。水洗过程主要是防止可溶性的杂质离子转变成不溶性的杂质沉淀。

(10) 漂白

经过初次水洗的偏钛酸，在一定的浓度下，加入定量的浓硫酸，使部分偏钛酸与浓硫酸反应生成硫酸氧钛，然后加入铝粉，把硫酸氧钛溶于水中的四价钛还原成三价钛，保持漂白以后的料液中有一定量的三价钛，把在水洗过程中又被氧化的铁离子还原为低价钛铁离子，使偏钛酸洗涤的更彻底。



(11) 盐处理

偏钛酸在煅烧前需要加入不同类型的添加剂，以使得在煅烧过程中，温度适当，内部变化平稳，使成品的钛白粉具有稳定的晶型，良好的色相、光泽，较好的着色力、遮盖力，较低的吸油量和合适的晶粒大小、形状，以及在使用介质中良好的分散性。

(12) 煅烧

煅烧是把水合二氧化钛经过脱水、脱硫转变为锐钛型钛白粉。高温下，将水合二氧化钛中的游离水、结合水、三氧化硫等除去，然后在高温区进行晶型的整理和转化，形成钛白粉的颗粒料。

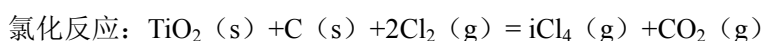
（13）粉碎和包装

将煅烧后的有些粘结的物料进行破碎。物料在雷蒙机内，经过高速旋转的磨辊和磨环的撞击，迅速被粉碎，再经过分级叶轮的分级，粗料返回粉碎室，细料进入袋滤器，经星型下料器进入螺旋送料器，送至成品料仓，进行包装后即为成品。

4.1.2 氯化法钛白粉生产工艺简介

氯化法钛白粉生产工艺流程主要分为 5 个工段：配料工段、氯化工段、精制工段、氧化工段、后处理工段。氯化法工艺流程见图 3。

氯化法的主要反应如下：



（1）配料工段

来自高位料仓合格粒度的富钛料与破碎、干燥后的石油焦按一定配料比加入到螺旋输送机，经初混后送入流化器，风送至氯化工段，经旋风和布袋收尘卸入混合料仓，供氯化炉使用。

（2）氯化工段

来自混合料仓的富钛料和石油焦连续加入氯化炉，与氧化工段返回氯气和补充的新鲜氯气在高温下反应生成含 TiCl_4 的混合气体，向混合气体中喷入精制返回钒渣泥浆和粗四氯化钛泥浆以回收 TiCl_4 ，并使热气流急聚冷却，在分离器中分离出矾渣、钙、镁、铁等氯化物固体杂质。分离器顶部排出的含 TiCl_4 气体进入冷凝器，用粗 TiCl_4 循环冷却液将气态 TiCl_4 冷凝，冷凝尾气再经冷冻盐水冷凝后，废气进入废气处理系统处理合格后，由烟囱排空。粗 TiCl_4 送至精制工段除钒。

（3）精制工段

粗 TiCl_4 和矿物油按一定比例连续加入除钒反应器，控制一定的温度和压力，使矿物油和粗 TiCl_4 中的 VOCl_3 反应生成不溶性 VOCl_2 ，同时使 TiCl_4 大量蒸发， TiCl_4 蒸汽进入装有填料精馏塔，塔顶排出的 TiCl_4 气体经冷凝器冷凝后收得精 TiCl_4 。不凝性气体送废气处理工序处理，钒渣泥浆返回氯化工段回收 TiCl_4 。

（4）氧化工段

从精制工段来的精 TiCl_4 用泵连续送入 TiCl_4 预热器，用燃料油间接加热，预热后的 TiCl_4 气体进入 AlCl_3 发生器，同时氯气与铝粉通过精确计量加入到 AlCl_3 发生器中，铝粉与氯气反应生成 AlCl_3 并利用反应热进一步预热四氯化钛， TiCl_4 和 AlCl_3 混合物进入氧化反应器。氧气经氧气预热器用燃料油间接加热，预热后的氧气导入燃烧室，加入燃料燃烧进一步提高氧气温度。热氧流进入氧化反应器与热 TiCl_4 流迅即混合，反应生成 TiO_2 和氯气。反应生成的 TiO_2 悬浮在含氯尾气中，经套管快速冷却后，进入布袋过滤器收集 TiO_2 。

（5）后处理工段

后处理工段由分散湿磨、表面处理、过滤洗涤、干燥、微粉碎及成品包装等主要工序组成。

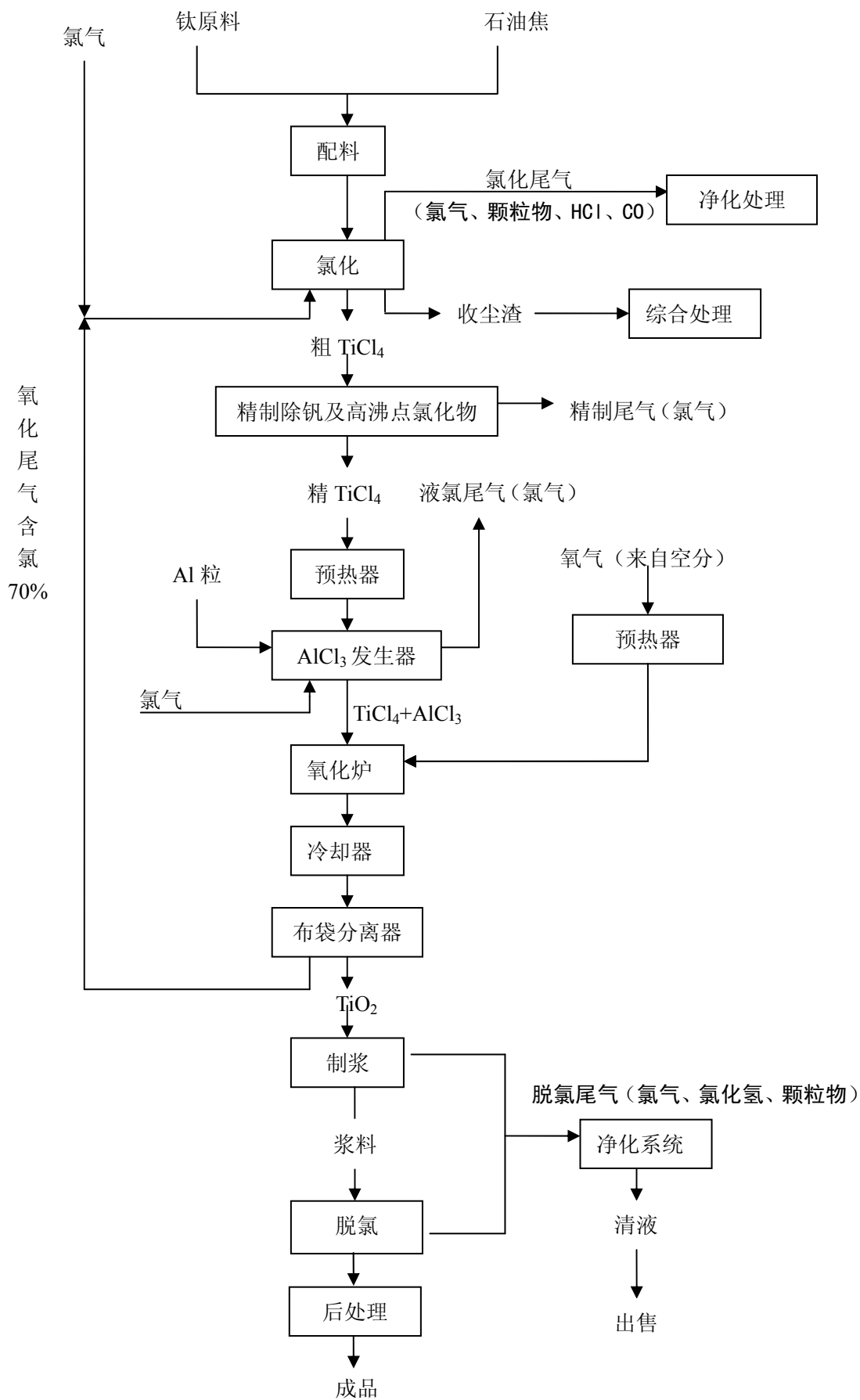


图 3 氯化法钛白粉生产工艺流程图

4.1.3 钛白粉工业产污分析

目前,钛白粉的生产方法有硫酸法和氯化法两种,在我国只有一家企业采用氯化法工艺,其它均采用硫酸法工艺。在硫酸法工艺生产钛白粉中,硫酸作为中间介质,它只参与反应而不进入最终产品。因此硫酸法工艺生产过程中将产生大量的酸性废液,每生产1吨钛白粉将产生浓度为20%的废酸8吨左右,浓度为2%的硫酸废水70吨左右,若不经处理直接排放,将会腐蚀下水道,造成水体污染、土壤酸化,恶化生态环境,严重危害附近居民的生活及工农业的生产和发展,并造成资源的严重浪费。

在生产过程中所排放的废酸来自于硫酸钛溶液净化过程中的一次水洗工序,产生量为6~8吨/吨(钛白粉),其中硫酸含量在18%~22%, FeSO_4 的含量约8%,其总排放量的20%可以直接返回酸解工序配酸和在浸取时用于调整钛液的酸度系数,其余废酸则无法直接自身回用。目前,国内硫酸法钛白粉厂多数是将这部分废酸供给附近的钢铁厂用以酸洗钢材或供给造纸厂、印染厂等处理碱性废水,但有时因用量少而无法根本解决废酸的治理问题。目前,这部分废酸的处理思路有两条:一是回收利用其中的游离酸,二是回收其中的 SO_4^{2-} 。钛白粉企业废水的主要污染物是酸性废水,在酸解工段产生。锻烧工段产生的废气中含有颗粒物和二氧化硫,酸解工段产生的废气中含有颗粒物和硫酸雾。

钛白粉工业水污染物包括SS、 COD_{Cr} 、氨氮、总磷、总氮。这些污染物是硫酸法工艺和氯化法工艺共有的,并且其数值相近。SS、 COD_{Cr} 、总磷由生产工艺产生,氨氮等主要来自厂区的生活废水。

测定的重金属数据表明,钛白粉行业废水中重金属含量很低,远低于《污水综合排放标准》一级标准指标,因此,重金属指标将不列入限值项目。

钛白粉工业大气污染物中颗粒物是硫酸法和氯化法工艺共有的污染物。

此外,硫酸法工艺生产中使用硫酸,会产生二氧化硫、硫酸雾。氯化法工艺生产过程中使用氯气,会产生氯气、一氧化碳和氯化氢,还可能产生二噁英。

主要钛白粉企业的污染物排放情况详见第6.4节,钛白粉行业污染物排放总量见表3,由表3可见,本行业污染物排放量占全国工业污染源排放总量的比重较小。

4.2 立德粉行业主要生产工艺及产污分析

4.2.1 立德粉行业主要生产工艺

工业上生产立德粉主要采用混合—沉淀—焙烧法。

一般规格立德粉生产主要以硫酸锌和硫化钡的溶液共同沉淀而制得硫酸钡和硫化锌的混合物。反应方程式可用下式表示:



此反应生成的混合物中硫化锌的理论含量为29.4%,其它更高硫化锌含量的立德粉可以采用在硫酸锌溶液添加所需的氯化锌或外加硫酸锌,通过硫化氢于过量的硫酸锌立德粉悬浮液中等方法制造。

4.2.1.1 立德粉主要生产工艺流程

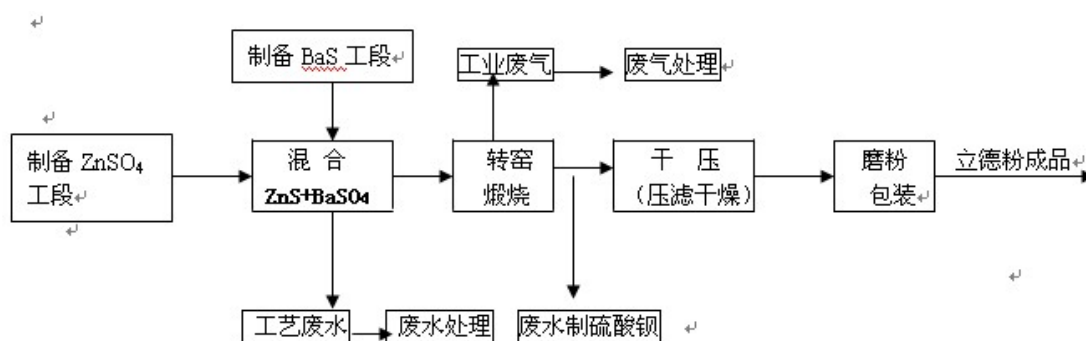


图4 立德粉生产工艺流程图

生产立德粉可分为三个主要工艺过程：中间体原料-硫酸锌溶液的生产制造、中间体原料-硫化钡溶液的生产制造、以及立德粉合成沉淀、焙烧、后处理、成品干燥、粉碎包装。立德粉生产工艺流程图如图 4 所示。

4.2.1.2 硫酸锌制备

硫酸锌由含锌原料和硫酸反应制备，也可用氯化焙烧法或加压酸(碱)溶直接浸取锌资源的方法制备。含锌原料可有锌矿砂（铅锌矿、闪锌矿、菱锌矿等）、焙烧脱硫后的锌精矿（或称次氧化锌）、氧化锌生产过程中的次料、各种有色金属冶炼中的含锌废料等。硫酸可用不同品级的，一般用浓度为 92.5%的硫酸。硫酸锌生产工艺流程图如图 5 所示。

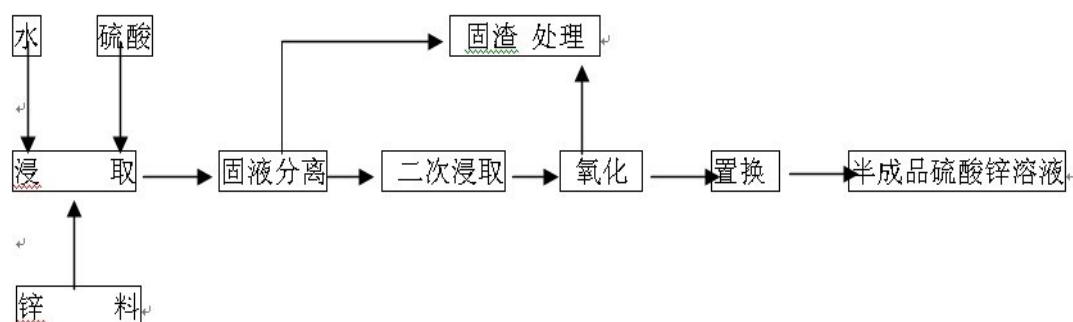


图 5 硫酸锌生产工艺流程图

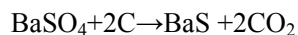
含锌原料与硫酸反应为放热反应，反应释放出的热量可使溶液接近沸腾。反应方程式可用下式表示：



然而，含锌原料中所含的杂质元素如铁、镉、镍、铜等也随之反应生成可溶性硫酸盐进入硫酸锌溶液。因此，由此制得的硫酸锌尚不能符合制备立德粉的要求，需经过滤以固液分离的方式去除机械杂质与不溶的盐类；通过净化与精制等过程以化学处理的方法除去影响产品质量的杂质元素及其硫酸盐，如：氧化除杂工段，即以氧化剂（如高锰酸钾）将二价铁离子氧化成易沉淀水解的三价铁离子，经水解为氢氧化铁沉淀去除；置换除杂工段，即以锌粉与含镉、镍、铜等离子的硫酸盐发生置换反应，镉、镍、铜等离子被还原为金属沉淀去除。

4.2.1.3 硫化钡溶液制备

硫化钡是以天然重晶石为原料，用碳或无烟煤作还原剂，在高温下焙烧，使重晶石中主要成分硫酸钡被还原为水溶性的硫化钡。反应方程式可用下式表示：



重晶石和煤粉碎后按比例一起放进转炉焙烧，焙烧温度约 900-1200℃，生成硫化钡和烟道气；生成的含有硫化钡的黑灰浸水制成硫化钡水溶液；产生的烟道气中的主要成分为二氧化碳和少量因所用煤产生的二氧化硫及灰尘，需对其进行净化处理。硫化钡生产工艺流程图如图 6 所示。

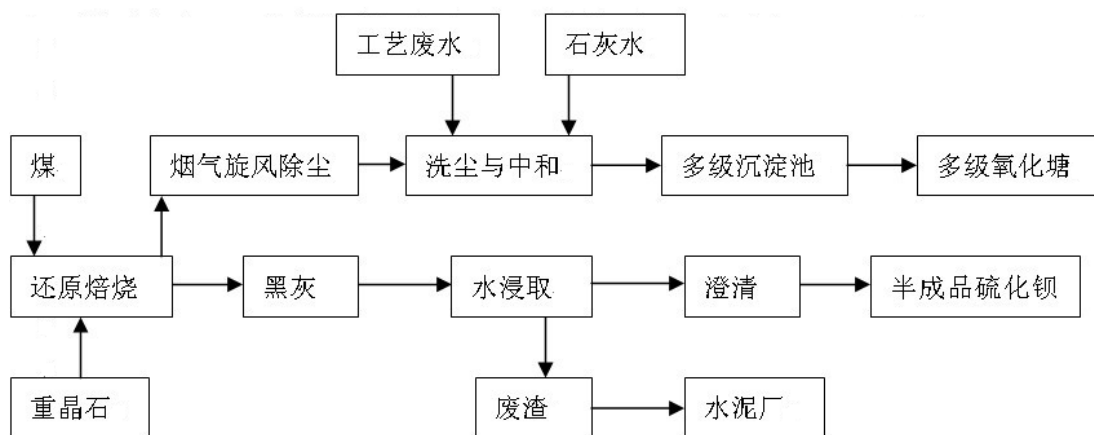


图 6 硫化钡生产工艺流程图

4.2.1.4 沉淀混合

把一定浓度的硫酸锌溶液和一定浓度的硫化钡溶液在工艺要求温度条件下以自流或自控方式流入装有搅拌器和 pH 计电极的合成反应桶内，以间歇或连续的形式合成浆液。

4.2.1.5 干燥、焙烧

将合成沉淀过滤后的物料通过回转窑、干燥炉进行干燥、焙烧。焙烧工艺的控制必须严格，以一定的焙烧温度，使物料受热均匀，焙烧完全。

4.1.1.6 后处理

通过对物料表面进行化学包膜、包核、微粉化等处理技术，降低成品中的可溶性盐、氧化锌以及碱性氧化物的含量，提高产品质量，扩大应用范围及适应性。

4.2.2 产污分析与对应防治技术分析

立德粉生产工艺过程中产生的三废种类、数量是随生产工艺、设备条件、原材料的杂质含量以及生产能力大小不同而有所差异的。这里以生产一般规格 5000 吨以上规模为主，从目前生产条件已实施三个转炉为基础作评述。

一般规格立德粉生产主要以硫酸锌和硫化钡的溶液共同沉淀而制得硫酸锌和硫化钡的混合物，其它高硫酸锌的含量的立德粉可以在硫酸锌溶液添加所需的氯化锌，或外加硫酸锌，或通过硫化氢于过量的硫酸锌立德粉悬浮液中等方法制造。为便于论述剖析，以表格形式说明。

立德粉主要生产过程中的“三废”产生及治理情况见表 4。

4.3 行业排污现状

4.3.1 钛白粉行业排污现状

(1) 废水排放情况

2009 年钛白粉工业废水排放情况见表 5。主要硫酸法生产企业废水排放情况见表 6，其中部分企业没有提供完整数据。

表 5 2009 年钛白粉工业废水排放统计表

项目	废水量	COD _{Cr}	氨氮	总磷	总氮	SS
年排放总量 (t)	8372 万 m ³	12559	2122	100.5	2344	12559
单位产品排放量 (kg/t)	80 m ³ /t	12	2.03	0.096	2.24	12

表 4 立德粉生产过程“三废”产生及治理情况一览表

项目 工序小组			三废污染物来源情况	治理方法和措施	行业实施状况
硫酸 锌工段	酸 溶	废 气	次氧化锌等含锌原材料中伴有少量砷化合物，当硫酸和次氧化锌发生酸溶反应时（为放热反应），产生大量的酸雾，以及视含量多少而产生相应的砷化氢有毒气体。	按生产能力配备相适应的引风机及喷淋吸收塔（防腐材质），用液体循环喷淋吸收，以次氯酸钠或其它氧化剂使砷化氢氧化成砷酸，再用碱液中和或石灰吸附之。	有少数生产企业采用类似此法来解决劳动保护及废气治理；其它企业采用升高拔（排）风筒体，自然稀释排放。
		废 水	冲洗过滤设备（如压滤机及滤布等）产生的含锌废水。	澄清回收，用做稀释浓硫酸，用于酸溶工段，降低含锌原料的单耗。	行业中实施回收利用较少，大部分排放或总体治理。
		废 渣	酸溶反应后产物经过滤后得到的废渣，以含铁、铅、锰等金属化合物为主，滤饼中含有硫酸锌等硫酸盐。	除用水漂洗回收浓的可溶性硫酸盐外，余下的废渣与下工段氧化除杂的废渣一起干燥，用火法或湿法冶炼工艺来回收金属铅、含铅氧化锌、锡、铟、锗等。	多数企业采取此综合利用回收措施，社会及经济效益尚可。
	氧 化 除 杂	废 渣	生产工艺要求硫酸锌溶液中除去 Fe、Mn 及其影响立德粉白度、水溶盐等质量指标的硫酸盐杂质，经氧化处理后转化为固体沉降物被过滤分离出来。	此类废渣，经压滤后与酸溶废渣合并一起处理。	同上。
	置 换 除 杂	废 气	用锌粉置换，原料中含有的砷化物在置换过程中，则同样会产生类似砷化氢的有毒废气。	可采用与酸溶废气治理一样办法或与通风管道联接，一套设备二用。	同酸溶工序三废废气治理一样。
		废 水	与前二工序一样，此类废水（冲洗压滤机及滤布时产生的废水）浓度较稀。	与前二工序一样，澄清后，作稀释浓硫酸用。	部分企业实施。
		废 渣	置换过程结束后，镉、镍等杂质被还原为金属沉淀物吸附在金属锌粉的表面。	废渣经漂洗回收 $ZnSO_4$ 后，通过湿法或干法经典工艺回收海绵镉、硫酸镉、碳酸镉、氧化镉以及镉系颜料、增塑剂、高纯金属镉等。	多数企业自己综合利用，或将此类废渣外卖。
	硫化 钡 工段	废 气 I	硫化钡还原转炉，转炉尾气中含有低浓度 SO_2 细微的尘埃， SO_2 主要来自所用的原煤。	先经重力沉降，利用余热预热锅炉，旋风分离器，随之用水喷淋吸收，液碱中和循环吸收，除去细尘和 SO_2 ；或用电除尘方式除去细粉尘。 SO_2 处理可用水（液）碱喷淋循环吸收或用水膜除尘器等。	多数企业有治理利用余热，有一般除尘措施，但基本上没有除 SO_2 的设施，用高烟囱稀释排放。
		废	采用连续机械浸取工艺（蛟龙设备）的则当热	在下料口处采用自然拔风筒让其接入排风系统。	企业基本采用。

	气 II	料从回转窑下落时产生大量水雾及粉尘飞物。		
	废渣	浸取 BaS 溶液后的酸溶性钡盐渣及部分煤渣。	此废渣可用酸溶解来生产 BaCl_2 或 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$,也可用作水泥厂的添加物或直接供砖瓦厂制砖。	少数企业利用。
合成工段	废水	生产 B301、B302 型产品时,合成工艺控制结束后,含有少量(微量)硫化物(BaS)。	按废水中含有硫化物量和总量,加入一定浓度的 Na_2SO_4 反应后生成沉淀,澄清后排放。或者与后处理工段含硫酸锌的废水合并,沉淀物回收,可降低单耗。	同上。
干燥焙烧工段	废气	回转炉的尾气中含有少量的细微粉末及大量水蒸汽。焙烧后的物料急冷产生水蒸汽及颗粒物。	采用扩散式旋风分离器回收细粉。采用拔风管回收或密闭液封措施。	大部分已实施。
后处理工段	废水	为保证和提高产品质量,用稀硫酸飘洗以降低 ZnO 含量,产生低含量酸性的含硫酸锌废水。	可与合成工段废水相混,因地制宜,废水闭路循环利用;或总体治理排放;或用中和凝聚,碱中和沉淀法达标排放。	多数企业已采取各种办法,达标排放。
成品干燥工段	废气	回转炉的尾气含有大量的水蒸汽及颗粒物。	用重力沉降。一级旋风分离器,碰撞式水喷淋除尘(或水膜除尘器)及湍动除尘器,喷淋下来的液体含有立德粉,经斜板沉降回收,剩余废水循环使用。	部分企业采用不同措施,不同程度上达到排放要求。
成品粉碎工段	废气	物料粉碎过程中,选用粉碎机设备不同,产生粉尘有异	选用低耗高效粉碎机,布袋集尘措施效果好的设备装置;条件允许可在密闭室粉碎,自动加料,连续机械化包装。	正在实施攻关项目,成功后再向行业推广。
综合废水治理工段	废水	根据环境保护法及工厂企业的生产情况,对立德粉生产过程设置此工段很有必要,使从厂区排入公共设施时能达国标。	根据各生产厂的情况,结合生产实际,充分利用资源,可采用各种先进的治理措施,不仅降低单耗,保护环境,而且可提高社会效益及经济效益。	部分企业已采纳实施。

表 6 部分硫酸法企业的废水排放情况

序号	企业名称	废水量 m ³ /t	COD _{Cr} mg/L	SS mg/L	氨氮 mg/L	总磷 mg/L	总氮 mg/L
1	企业 1	74	110	109	15	0.85	20
2	企业 2	80	113	108	22	1.2	26
3	企业 3	68	125	85	19	0.82	22
4	企业 4	77	155	129	16	0.8	20
5	企业 5	83	135	135	26	0.83	28
6	企业 6	73	130	120	18	1.1	26
7	企业 7	81	145	100	25	1.3	20
8	企业 8	82	150	116	19	1.1	24
9	企业 9	69	110	90	16	0.8	20
10	企业 10	74	128	100	17	0.81	20
11	企业 11	82	145	110	21	1	24
12	企业 12	78	143	96	19	0.8	24
13	企业 13	69	130	115	21	1	27
14	企业 14	80	123	110	16		20
15	企业 15	78	116	122	22		25
16	企业 16	82	113	109	18		22
17	企业 17	81	126	115	23		28
18	企业 18	74	117	110			
均值		80	132	110	19.9	0.92	23.9

(2) 废气排放情况

2009 年钛白粉工业废气排放情况见表 7，部分硫酸法生产企业废气排放情况见表 8。

表 7 2009 年钛白粉工业废气排放统计表

项目	废气量	SO ₂	颗粒物	硫酸雾	氯气	CO	氯化氢
年排放总量 (t)	152.8 亿 m ³	7487.4	2292.1	320.9	7.9	260.4	14.0
单位产品排放量 (kg/t)	14600 m ³ /t	8.2	1.76	0.8	0.53	17.5	0.93

表 8 部分硫酸法企业的废气排放情况

序号	企业名称	废气量 (m ³ /t)	SO ₂ (mg/m ³)	颗粒物 (mg/m ³)	硫酸雾 (mg/m ³)
1	企业 1	15500	720	126	41
2	企业 2	16000	725	113	49
3	企业 3	13100	660	125	42
4	企业 4	15500	674	155	51
5	企业 5	13500	520	135	50
6	企业 6	13100	688	130	46
7	企业 7	16000	718	153	48
8	企业 8	15000	685	150	50

9	企业 9	12700	540	110	39
10	企业 10	13100	550	120	42
11	企业 11	13000	530	125	42
12	企业 12	16500	570	120	46
13	企业 13	16000	590	150	47
14	企业 14	13500	750	150	49
15	企业 15	15500	540	150	43
16	企业 16	13500	600	120	44
17	企业 17	12600	560	130	52
18	企业 18	16500	750	132	50
均值		14600	654	135	46.7

4.3.2 立德粉行业排污现状

(1) 行业废水污染物排放浓度现状情况调查

表 9 立德粉企业废水排放情况

企业名称		项目指标	COD mg/L	SS mg/L	PH 无量纲	重金属 mg/L (环保检测)	环保检测 时间	废水排 放量 t/t
1	企业 1	处理前	75.8			汞<0.00005 镉<0.001	07.12.24	11.86
		处理后	68.5					
		环 保 部 门 抽 检	66.9 62.0 均值 64.5	28 31 均值 29.5	6.73 6.89 均值 6.81	锌 0.730; <0.002 锰 0.08; 0.10	06.08.24 08.08.07	
2	企业 2	环 保 部 门 抽 检	238	36	7.95	未检测	09.11.8	
3	企业 3	处理前	220	119	5.5	未检测	02.03.29	4
		处理后	150	97	7			
		环 保 部 门 抽 检	150		7		09.08	
4	企业 4	处理后	93 115		8.72 8.23	镉 0.006,0.001 铅 0.02,0.02 砷 0.007,0.087	09.06.22 10.07.22	14.39
		环 保 部 门 抽 检	66 136 均值 101	122 84 均值 103	8.7 7.26 均值 7.98			
		处理和抽检的平均值		125	66		7.67	

(2) 行业废气污染物排放浓度现状情况调查

表 10 立德粉企业废气排放情况

单位:mg/m³

企业名称		装置		二氧化硫	颗粒物	氮氧化物	检测报告 时段	废气排放量 m ³ /t
1	企业 1	立德粉转窑	处理前		125.4 148		08.06.24 08.09.23	—
		锌精矿沸腾炉	处理前	173 173	56 56.7	465 465		

		钡转窑	处理前	176.8 176.8	125.4 125.4	187 187		
			处理后	95.2 107.6 均值 101.4	50.6 57 均值 53.8	132.4 141.2 均值 136.8	08.05.12 08.08.07	
2	企业 2	锅炉、炉窑	处理前	374	110	未测	06.06.12	—
3	企业 3	锅炉、炉窑	处理后	74.9	48	未测	09.06.26	2537
4	企业 4	锅炉、炉窑	处理前	173.5	697.6	104.7	10.03.31	6959
			处理后	54	164.8	42.4		—
5	企业 5	锅炉、炉窑	处理后	371.4	106.2	175.7	10.09.14	—
处理后和抽检的平均值				150.4	85.3	123		4748

4.4 污染防治技术分析

据统计，钛白粉行业目前污染治理设施投资在总投资中比例为 16.6%、治理设施运行成本在总成本中比例为 3.6%。

4.4.1 硫酸法工艺废水处理

硫酸法钛白粉工业是典型的高污染行业。我国硫酸法工艺生产企业大都采用低品质的钛铁矿为原料，生产中“三废”大量排放，对周边环境产生巨大的破坏作用。生产每吨钛白粉需要 100%的硫酸 4 吨左右，这些硫酸在使用后除少量生成副产品硫酸亚铁以外，其余全部变成酸性废水排出。目前各企业都已配置处理设施。对于前后酸性尾气大都采取电除雾和水喷淋吸收的方式；对于浓度在 20%左右的废硫酸，一些企业通过浓缩工序将其浓度提高，以便回收再利用；对于无法回用的废酸及浓度为 2%~5%的酸性废水，处理方式只有用碱类物质（石灰、电石渣）中和，再经过沉淀、分离后，以红石膏（污泥）的形式堆放。

（1）现有企业采用的废水工艺

硫酸法工艺废水的处理，通常采用中和法，一般分成三个组成部分：中和药剂的制备和投配；中和反应及沉降；污泥处置等。工艺流程见图 7。

由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以中和任何浓度的酸性废水，且其本身对废水中的杂质具有凝聚作用，钛白粉工业酸性废水处理一般采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作为中和药剂。其投加方法可采用干投或湿投，湿投反应迅速、彻底，投加量小，故而得到广泛应用。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液制备可采用生石灰通过消化反应制得，或直接利用粉末 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制得。采用生石灰消化，需增设石灰消化设备，并且相应的石灰贮存容积及石灰运输量都需增大，从而导致固定资产投资的增加。对石灰用量较小及粉末 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 运距较小的工程，建议直接采用粉末 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备。但无论采用何种原料，对于石灰乳制备、投配系统的设计都应尽量密闭化、自动化，以避免粉尘危害，保护工人的健康。根据经验，石灰乳浓度应以 5%-10%为宜。

硫酸法工艺废水中主要成分为 H_2SO_4 及微量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液与其进行反应，生成 CaSO_4 沉淀，当 pH 增至 8 以上时，废水中原有两价铁盐被氧化成三价铁盐，氢氧化铁胶体为表面活性物质，能起到吸附作用，加快沉降速度。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液的投加可通过 pH 在线控制阀进行调控，pH 宜控制在 6.5~8.5，以达到最佳效果。根据运行经验，中和反应停留时间应以 15~30min 为宜。由于中和产物 CaSO_4 重度较大，可采用重力沉降法，使其从废水中去除。为取得较好的沉淀效果，减轻 CaSO_4 结垢现象，可在废水沉淀前适量投加高分子絮凝剂聚丙烯酰胺（PAM），使 CaSO_4 和其他悬浮物一同絮凝成悬浮颗粒。PAM 投加量与 PAM 的分子量有很大关系，一般采用分子量 300~600 万单位，投加量为污水量的 0.1%~0.15%，采用在线混合器实现废水与 PAM 的连续混合。

某厂年产钛白粉 2 万吨，使用该工艺进行废水处理后的结果如下：进水 COD_{Cr} 450-550mg/L, SS 550-650 mg/L, pH 0.8-1.3, 氨氮 50-68 mg/L。出水情况： COD_{Cr} 100-130mg/L, SS 70-90 mg/L, pH 6-9, 氨氮 14-23 mg/L。

某厂年产钛白粉 5 万吨，使用该工艺进行废水处理后的结果如下：进水 COD_{Cr} 300-450mg/L, SS 420 -550mg/L, pH 0.9-2, 氨氮 38-45 mg/L；出水 COD_{Cr} 100-120mg/L, SS 62-80mg/L, pH6-9, 氨氮 13-22mg/L。

(2) 新建企业拟采用的废水处理工艺

根据企业调研以及行业特点，确定新建企业的废水处理工艺如图 8 所示，国内外领先的用于钛白粉工业硫酸法工艺废水处理工艺。经该工艺处理后的废水 COD_{Cr} 去除率>75%，SS 的去除率>90%，氨氮去除率>75%，总磷去除率>74%，总氮去除率>76%。可以达到新建企业排放标准。

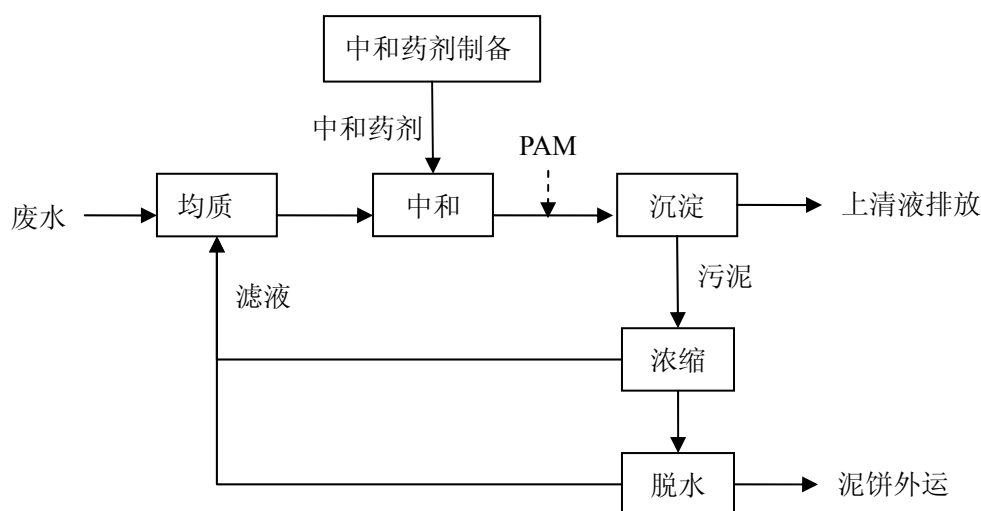


图 7 现有企业废水处理工艺流程图

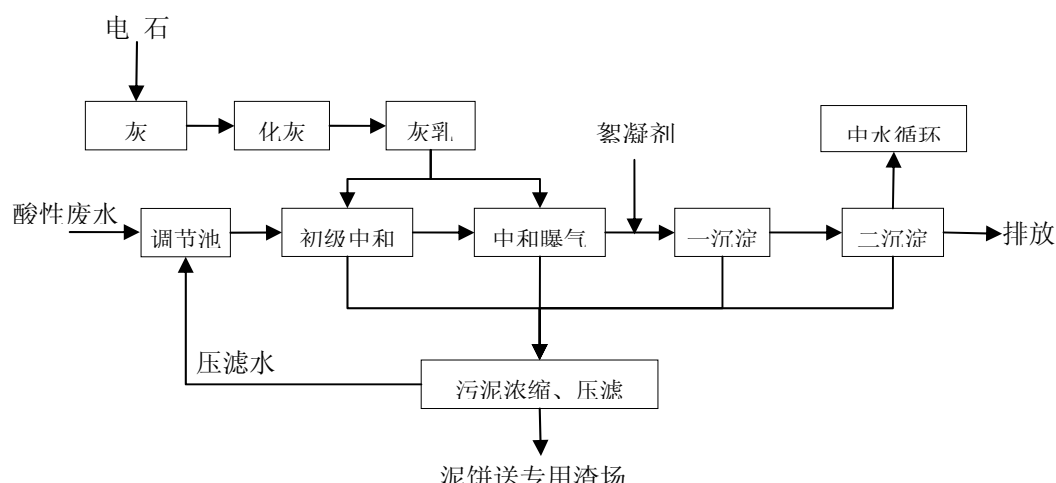


图 8 新建企业废水处理工艺流程图

(3) 特殊排放地区拟采用的废水处理工艺

对于特别排放地区的硫酸法工艺企业，其废水处理工艺拟采用《2008 年国家鼓励发展的环境保护技术目录》中钢铁企业综合污水处理及回用技术，具体介绍如下：以强化预处理为基础，以高效澄清池和滤池为核心，以反渗透膜法脱盐进行深度处理并辅以回用水含盐量

控制技术，最终回用于工业循环冷却水系统作为补充水，实现企业废水零排放。该处理工艺 V 型滤池出水 $SS < 5\text{mg/L}$ ， $COD_{Cr} < 30\text{mg/L}$ ，平均去除率为：SS 70.4%， COD_{Cr} 70.5%。V 型滤池部分出水（1/4~1/3）进除盐水系统进行膜法脱盐，其脱盐率可达 98%，产水回收率可达 75%，脱盐系统的出水返回生产系统循环使用。关键设备已实现国产化，自控系统为自主开发，设备投资为国外同类设备的 1/7，占地面积为常规工艺的 1/6。

4.4.2 氯化法工艺废水处理

（1）现有企业采用的废水处理工艺

氯化法工艺废水主要采用石灰中和处理，出水达到现有企业排放标准，污泥经压滤后填埋，详细流程见图 9。

（2）新建企业的废水处理工艺

根据企业调研以及行业特点，确定氯化法钛白粉新建企业废水处理工艺如下：在原有工艺的基础上，增加沉降池的数量，同时增加喷淋吸收塔的吸收面积，各种污染物成份的去除率 $>70\%$ ，经过这些改进，该工艺处理的废水能达到新建厂排放标准。

（3）特殊排放地区拟采用的废水处理工艺

对于特别排放地区的氯化法工艺生产企业，采用与硫酸法相同的废水处理工艺，可以达到排放标准。

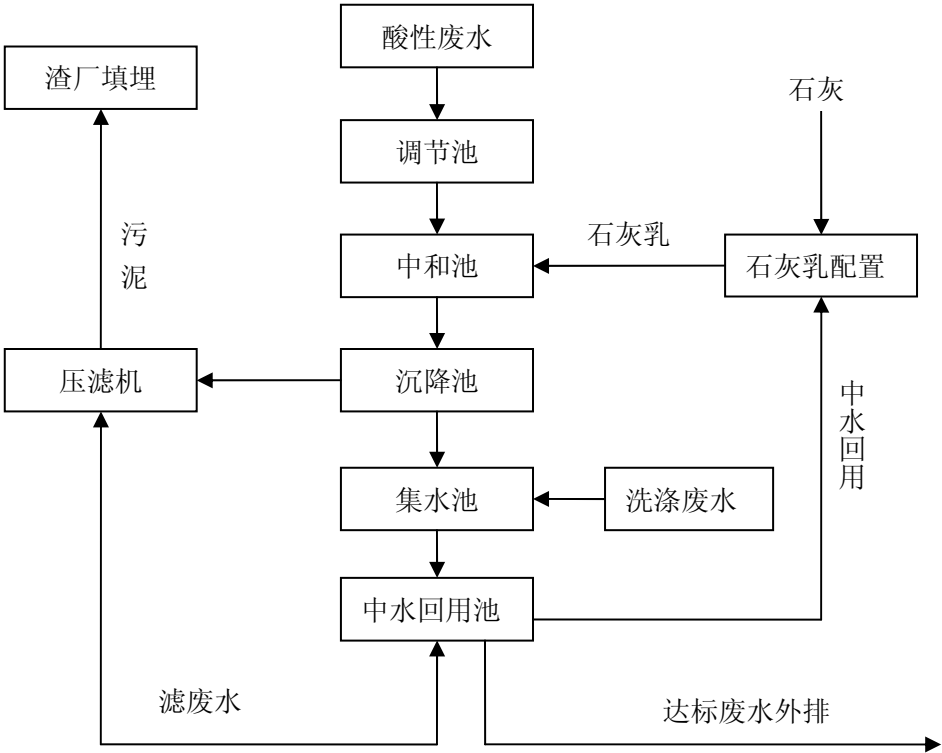


图 9 氯化法工艺生产废水处理流程图

4.4.3 硫酸法工艺废气污染防治技术

（1）现有企业采用的废气处理工艺

硫酸法生产过程中产生的颗粒物多采用“清洁生产工艺+袋式除尘器末端治理”相结合

进行污染防治，根据企业调查，80%的企业颗粒物可达标排放，部分企业除尘设备陈旧，颗粒物排放有一定超标现象。

硫酸法生产废气的治理重点是酸解尾气中的二氧化硫和煅烧工段的硫酸雾，主要靠大量的水来冷凝可凝性的水蒸气并吸收酸雾，目前主要装置可归纳以下 2 种。

1、水喷淋法+碱喷淋法

该方法是用风机抽酸解尾气，经清水空塔喷淋降温、除尘后，冷凝后的废气再进填料塔，用 6%左右的稀碱液进行洗涤吸收，稀碱液循环利用，当浓度低于 2%时，再补充新的碱液。

2、大烟囱喷淋法

该方法由欧洲、日本、捷克、波兰等国引进，原理是把酸解废气引入一直径和容积较大的喷淋烟囱中，烟囱下半部是一扩大段，在烟囱的中部或上部用水喷淋。其优点是利用烟囱的自然高度拔风而不必设置风机，可节省运行费用。

某厂年产钛白粉 3 万吨，使用上述工艺进行废气处理后的结果如下：

进气中：二氧化硫 1800-2500mg/m³，颗粒物 680-800mg/m³，硫酸雾 280-360mg/m³。

出气中：二氧化硫 460-550mg/m³，颗粒物 90-120mg/m³，硫酸雾 40-50mg/m³。

(2) 新建企业的废气处理工艺

经调研以及结合行业特点，确定新建企业废气处理工艺如图 10，具体介绍如下：排放尾气首先在沉降室进行沉降，除去大颗粒物料，然后进旋风分离器，除去较细小的颗粒物料。气体进入一次喷淋管，用污水站处理后的中水进行洗涤、除尘、降温、吸收 SO₂ 和硫酸雾。然后进入二次喷淋管，进一步除尘、降温、吸收。之后进入空心洗涤塔，将气体再一次降温、除尘、吸收。最后进入静电除雾器内，除去微小尘粒及酸雾等，由引风机排空。该工艺对二氧化硫的去除率>85%，颗粒物去除率>95%，硫酸雾去除率>95%。经该工艺处理的废气，二氧化硫以及颗粒物的排放浓度均能达到新建企业的排放标准要求。

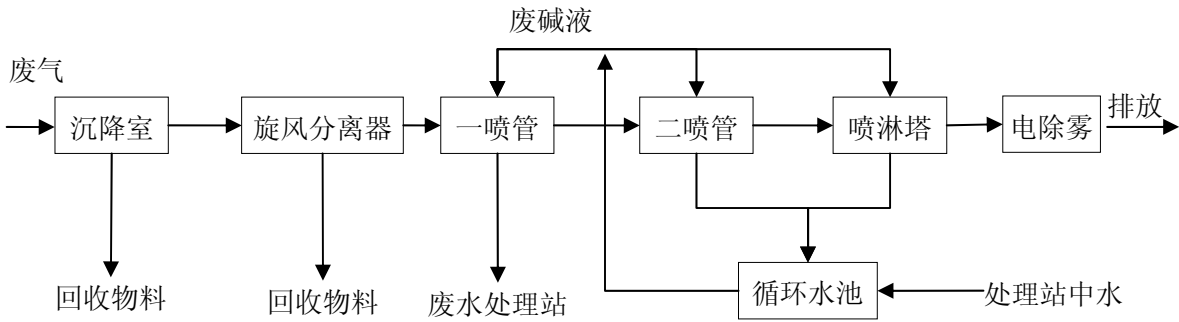


图 10 硫酸法工艺新建企业生产废气处理流程图

4.4.4 氯化法工艺废气污染防治技术

(1) 现有企业采用的废气处理工艺

现有企业废气处理工艺见图 11，经调研，采用此废气处理工艺后污染物排放已经不能达到现有企业排放标准要求，需要加大投入才能达标。

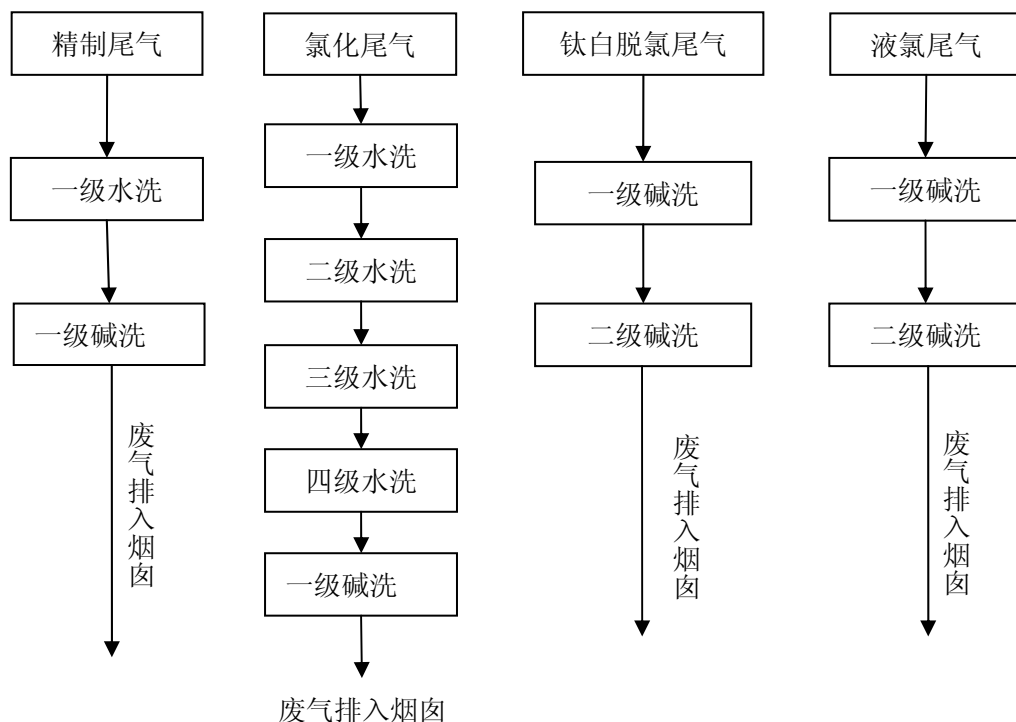


图 11 氯化法钛白粉废气处理工艺

(2) 新建企业拟采用的废气处理工艺

根据企业调研以及行业实际情况、环境的实际承受能力，确定新建企业拟采用的废气处理工艺如下：对于精制尾气、氯化尾气以及局排尾气，在现有一级碱洗的基础上增加二级碱洗；脱氯尾气、液氯尾气在现有的二级碱洗基础上增加三级碱洗，然后通过烟囱排放，该工艺对该工艺对氯化氢去除率>85%，对氯气去除率>85%，经该工艺处理后的废气能达到新建企业的排放标准要求。

4.4.5 工程实例

某钛白有限公司于 2005 年 12 月建成投产，年产钛白粉 1 万吨，采用硫酸法生产工艺。硫酸法钛白粉生产工艺中的酸解、还原工序是间歇操作，故其废水也是间歇排放，其排放量波动较大。酸性废水来源于酸解尾气的洗涤水、结晶罐冲洗水、压滤机冲洗水、蒸发器冲洗水，以及水洗、漂白的洗涤水，煅烧尾气的洗涤水、TiO₂ 洗涤水，设备和地面冲洗水，现有生产线产生的酸性废水平均 2000m³/d(平均 83.3m³/h)，废酸量为 250m³/d。该工程日处理混合废水量 2250m³/d，废水经处理后应达到地方标准《水污染物排放限值》(DB44/26-2001) 第二时段二级排放标准。

(1) 处理工艺的选择

钛白粉生产产生的废水由废酸和含酸废水两部分构成，具有水量大，含酸量大，悬浮物和含 Fe²⁺ 浓度高等特点。根据其特点，将废酸和含酸废水分开处理。先行回收废酸，生成副产品二水硫酸钙，此后二次废水再并入含酸废水进行处理。根据钛白粉厂废水特点和处理要求，结合国内外对该废水处理的经验，采用成熟技术“中和法+曝气法”治理酸性钛白粉废水，使出水达标排放。

钛白粉生产过程中排放出来的废酸（即稀硫酸），是一种可以回收和有利用价值的资源，若直接排入含酸废水一同处理，不但浪费了有价值的资源，而且给含酸废水处理装置造成不必要的压力。将此废酸用高品质石灰乳中和，回收生产副产品二水硫酸钙，供水泥行业作为添加剂。中和后的二次废水并入含酸废水进行处理。

钛白粉生产中排放的废酸经处理后产生的二次废水和生产中含酸废水合并后统称为混合废水。其具有含酸浓度较高、污染物成份复杂、浓度高的特点。从现有钛白粉厂对此种酸性废水的处理工艺来看,工艺治理技术最为成熟、运行效果稳定的治理方案是采用化学处理方法——中和法。经曝气、沉淀等工艺处理后,SS、pH、色度、COD_{Cr}均能达到国家排放标准。

废稀酸经中和后所产生的硫酸钙采用板框压滤机分离至含水量约 25%-30%左右,经盘式造粒机造粒再由烘干机烘干得成品二水硫酸钙。

(2) 工艺处理效果分析

该工程于 2005 年 12 月建成并投入运行,整个处理工艺运行稳定,出水水质良好。过程中用石灰中和废酸,不仅对废酸进行了处理,且产生的污泥经浓缩脱水处理后可获得副产品二水硫酸钙,二水硫酸钙以 150 元/吨计,能够给企业带来一定的经济效益。

半年来的运行结果表明,对硫酸法钛白粉生产工艺所产生的废酸和酸性废水分开处理,充分回收有利用价值的废酸,利用在处理过程中生产的副产品,以废养废,减轻了废水处理费用,且运行稳定。

4.4.6 立德粉工业污染防治技术

立德粉工业污染防治技术见表 4。

5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

根据《污水综合排放标准》中第一类物质、《剧毒化学品名录》中的物质以及其他经证实会对人体造成“三致”效应或对生态造成环境危害的物质的相关规定,确定本行业的有毒有害污染物为氯气、二氧化硫、一氧化碳、硫酸雾、氯化氢等,分别介绍如下。

5.1 钛白粉工业的有毒有害污染物环境影响分析

(1) 氯气

氯气只在氯化法工艺中产生,硫酸法工艺不产生氯气。

氯气的分子式为 Cl₂,是一种黄绿色有毒的气体,它主要通过呼吸道侵入人体。氯气对上呼吸道黏膜会造成有害的影响,它会溶解在黏膜所含的水分里,生成次氯酸和盐酸,次氯酸使组织受到强烈的氧化;盐酸刺激黏膜发生炎性肿胀,使呼吸道黏膜浮肿,大量分泌黏液,造成呼吸困难,所以氯气中毒的明显症状是发生剧烈的咳嗽。症状重时,会发生肺水肿,使循环作用困难而致死亡。由食道进入人体的氯气会使人恶心、呕吐、胸口疼痛和腹泻。1L 空气中最多可允许含 Cl₂ 0.001mg,超过这个量就会引起人体中毒。

(2) 二氧化硫

二氧化硫只在硫酸法工艺中产生,氯化法工艺不产生二氧化硫。

二氧化硫对大气可造成严重污染,是大气中主要污染物之一,也是衡量大气是否遭到污染的重要标志。我国部分城镇空气中二氧化硫的危害较严重。

(3) 一氧化碳

一氧化碳只在氯化法工艺中产生,硫酸法工艺不产生一氧化碳。

一氧化碳为有害气体,对人体有强烈的毒害作用。当一氧化碳浓度为 12.5mg/m³ 时,无自觉症状,50mg/m³ 时会出现头痛、疲倦、恶心、头晕等感觉,700mg/m³ 时发生心悸亢进,并伴有虚脱危险,1250mg/m³ 时出现昏睡,痉挛而死亡。

(4) 硫酸雾

硫酸雾只在硫酸法工艺中产生,氯化法工艺不产生硫酸雾。

硫酸雾也叫酸雾,通常指大量漂浮的硫酸微粒形成的烟雾,由矿物燃料燃烧或矿物冶炼、硫酸生产、使用等过程中排放的含硫氧化物废气造成,是一种大气污染现象。

硫酸雾的危害是由于空气中大量细小悬浮颗粒物的存在，可以吸附硫酸雾，将其带入肺内，产生严重的刺激作用和腐蚀作用，可因肺水肿死亡。另外，颗粒物中的铁、锰等化学成分还能催化被吸附的二氧化硫转化成刺激性更强的硫酸，加重烟雾的致病作用。硫酸雾不仅严重危害人类健康，还腐蚀建筑材料，而且它一旦进入水体和土壤中，将会破坏生态系统，造成巨大经济损失，已成为制约社会经济发展的重要因素之一。

(5) 氯化氢

氯化氢只在氯化法工艺中产生，硫酸法工艺不产生氯化氢。

氯化氢对眼和呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。急性中毒出现头痛、头昏、恶心、眼痛、咳嗽、痰中带血、声音嘶哑、呼吸困难、胸闷、胸痛等症状。重者发生肺炎、肺水肿、肺不张。眼角膜可见溃疡或混浊。皮肤直接接触可出现大量粟粒样红色小丘疹而呈潮红痛热。长期较高浓度接触，可引起慢性支气管炎、胃肠功能障碍及牙齿酸蚀症。

(6) 放射性废料

硫酸法工艺无放射性废料。氯化法钛白粉工业有无放射性废料则取决于所用的原料。例如，攀钢集团锦州钛业有限公司所用高钛渣原料中没有放射性。经省级环评检查，在废水中没有检出放射性物质。然而，杜邦公司采用钛金矿原料，含铀和钍等放射性物质，矿中 P_2O_5 含量为 0.10~0.15%，其中 Th 含量 81~327ppm，U 含量 4~14ppm，都是比较高的，主要富集积累在渣中和氯化废液中。需要通过深井灌注方式进行处理。国家环保总局《关于杜邦公司东营二氧化钛生产厂项目环境影响报告书的批复》文件中，对其深井灌注系统作出了详尽要求。这份批复文件中显示，杜邦深井灌注的液体为金属氯化废液，平均每小时的灌注量为 106.3 吨，环保总局要求其不得擅自改变灌注的废液体积和质量等，应严格按照拟选地质构造和灌注层位进行灌注井的建设实施地下灌注，并要对其厂区内灌注井的关闭、关闭后相关事项负责，为这些活动提供足够的资金保障。

(7) 二噁英

二噁英类物质是多氯代二苯并二噁英 (PCDDs) 和多氯代二苯并呋喃 (PCDFs) 的简称。现已证实有 7 种 PCDDs、10 种 PCDFs 有剧毒。由于环境污染的日益加剧，这类持久性污染物已经影响到人类及其它生物的健康、生存和繁衍。

一般人群对二噁英的接触具有不同的途径，包括直接通过吸入空气与摄入空气中的颗粒、污染的土壤及皮肤的吸收接触、食物消费等。人体接触的二噁英 90% 以上是通过膳食接触的，而动物性食品是其主要来源。PCDD/Fs 对食物的污染主要是由农田里各种沉积物引起的，废弃的溢出物、淤泥的不恰当使用，随意放牧，奶牛、鸡和鱼食用污染饲料，食品加工，以及氯漂白包装材料的迁移。

其他主要污染物的环境影响分析如下：

(1) 生化需氧量 (BOD)

生化需氧量是表示水中有机物等需氧污染物质含量的一个综合指标，它说明水中有机物出于微生物的生化作用进行氧化分解，使之无机化或气体化时所消耗水中溶解氧的总数量，其单位以 ppm 或毫克/升表示。其值越高，说明水中有机污染物质越多，污染也就越严重。

(2) 化学需氧量 (COD_{Cr})

COD_{Cr} 是综合指标，当指标较高时，会将水体中的溶解氧消耗殆尽。这时，水体不能确保得到自净，有机物转入厌氧发酵，并释放出臭气和有害气体，导致水体中的鱼虾等水生生物由于缺氧、无氧而窒息死亡。

(3) 悬浮物 (SS)

悬浮物能使水体浑浊，透明度降低，影响水生生物的呼吸和代谢，甚至造成鱼类窒息死亡。悬浮物多时还可能造成河道（或航道）阻塞。如果悬浮物中含有大量有机物时，固态有

机物水解后形成的溶解性有机物对水体亦可造成危害。

(4) 氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)

水中的氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物,焦化合成氨等工业废水,以及农田排水等。氨氮含量较高时,对鱼类呈现毒害作用,对人体也有不同程度的危害。其中氨氮中含有一种叫 NO_2 的物质,食用 NO_2 这种物质可以致癌。

(5) 总磷 (TP)

水中磷可以元素磷、正磷酸盐、缩合硫酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐和有机团结合的磷酸盐等形式存在。其主要来源为生活污水、化肥、有机磷农药及近代洗涤剂所用的磷酸盐增洁剂等。磷酸盐会干扰水厂中的混凝过程。水体中的磷是藻类生长需要的一种关键元素,过量磷是造成水体污秽异臭,使湖泊发生富营养化和海湾出现赤潮的主要原因。

(6) 颗粒物

颗粒物是目前我国最主要的大气污染物之一。颗粒物可对环境和人体健康造成广泛的危害,它还能够影响酸雨、大气光化学烟雾、酸沉降、气溶胶污染等大气污染的形成。

5.2 立德粉工业的有毒有害污染物环境影响分析

(1) 砷

砷的氧化物和盐易经消化道、呼吸道和皮肤吸收。饮水中含砷 $0.2\sim 1.0\text{mg/L}$ 会引起慢性中毒,其剂量随人的体重、忍受性、敏感性等因素而不同。砷能在肝、肾、肺、脾等蓄积。常用的砷处理技术有:1) 石灰法、2) 中和沉淀法、3) 中和-吸附法等。砷的去除率能达到 98% 左右。

(2) 铅

铅及其化合物对人体都是有毒的。铅主要损害骨髓造血系统和神经系统,对男性生殖腺也有一定的损害。铅可通过食物链富集。铅对鱼类的致死浓度为 $0.1\sim 0.3\text{mg/L}$ 。浓度为 0.1mg/L 时,可破坏水体自净能力。目前处理含铅废水可采取:1) 混凝沉淀法、中和还原法和离子交换法。中、低浓度时,一般采用中和沉淀法,去除率能达到 98% 以上。

(3) 汞

汞具有很强的毒性。汞对人的致死剂量为 $75\sim 100\text{mg/d}$ 。汞为积蓄性毒物,并有致癌和致突变作用。汞对水生生物有严重危害:水体中汞浓度达 $0.006\sim 0.01\text{mg/L}$ 时,可使鱼类或其他生物死亡;浓度为 0.01mg/L 时,抑制水体的自净作用。此外,汞也可在沉淀物中累积。汞的治理工艺有:1) 铁屑还原法、2) 硫化物沉淀法、3) 活性炭吸附法以及 4) 离子交换树脂法。其中,采用硫化物沉淀法最为普通。

(4) 铬

金属铬的毒性较小,但六价铬毒性很大。六价铬可以诱发肺癌和鼻咽癌。铬的化合物对水生物都有致害作用,特别是六价铬危害最大。低浓度铬对蔬菜、谷物等的生产具有刺激作用。灌溉水中含铬浓度为 0.1mg/L ,可抑制水稻种子萌芽。铬的治理技术有:1) 铁氧化法、2) 化学还原法、3) 活性炭吸附法、4) 离子交换法、5) 电解法等。对于六价铬,去除率能达到 98% 以上。

(5) 镉

镉类化合物毒性很大,与其他金属(如铜、锌)的协同作用可增加其毒性,对水生物、微生物、农作物都有毒害作用。水体中镉浓度为 $0.01\sim 0.02\text{mg/L}$ 时,对鱼类死有毒性影响;浓度为 0.1mg/L 时,可破坏水体自净能力。镉是很强的积累性毒物,玉米、蔬菜、小麦等对其具有富集性,人体组织也对其具有积聚作用。镉进入人体后,主要累积于肝、肾等器官,引起骨节变形、神经痛、分泌失调等症状。含镉废水的处理方法有:1) 化学沉淀法、2) 电解法、3) 离子交换法等。去除率一般能达到 99% 以上。

(6) 砷化氢

砷化氢毒性为剧毒,是强烈的溶血性毒物,被用为军用毒气,被吸入后对人体心、肝、肾有直接的毒作用。

6 标准主要技术内容

6.1 标准结构框架

(1) 标准主要内容

标准的主要内容包括适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染物排放控制要求、污染物监测要求、标准实施等几部分。

(2) 污染物排放控制要求

现有企业自2012年7月1日起执行现有企业水、大气污染物排放限值，自2014年7月1日起执行新建企业水、大气污染物排放限值；新建企业自2012年7月1日起执行新建企业水、大气污染物排放限值；执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

(3) 标准适用对象及划分依据

根据钛白粉、立德粉生产工艺的特点和污染物排放的差异，本标准针对钛白粉、立德粉企业制定污染物排放标准。钛白粉生产工艺分为硫酸法和氯化法，其污水排放情况大致相同，可以一并考虑。而废气成份相差较大，要分别考虑。立德粉废水及废气中与钛白粉相同的一并考虑，不同者则单独列项。

6.2 标准适用范围

6.2.1 钛白粉工业

本标准适用于现有钛白粉工业企业的水污染物和大气污染物排放管理以及钛白粉工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染物和大气污染物排放管理。

本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的排放行为。

6.2.2 立德粉工业

一般规格立德粉生产主要以硫酸锌和硫化钡的溶液共同沉淀而制得硫酸钡和硫化锌的混合物，其它高硫酸锌的含量的立德粉可以在硫酸锌溶液添加所需的氯化锌或外加硫酸锌，将硫化氢通过含过量的硫酸锌或氯化锌的立德粉悬浮液中等方法制造。本标准适用于用混合-沉淀-焙烧法生产的现有立德粉企业和新建企业。

6.3 术语和定义

本标准给出了以下术语和定义：硫酸法工艺、氯化法工艺、一般规格立德粉、高硫化锌含量的立德粉、现有企业、新建企业、单位产品基准排水量、公共污水处理系统、直接排放、间接排放、排气筒高度、排水量、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、企业边界；其中“硫酸法工艺”、“氯化法工艺”、“一般规格立德粉”、“高硫化锌含量的立德粉”是根据钛白粉的生产特点和流程自行定义的，其余术语和定义按照其他排放标准类推。

6.4 污染项目的选择

污染物控制项目的选取主要考虑控制对人体健康和生态环境有重要影响的有毒物质和国家实行总量控制的污染物，以及本行业特征污染物质。

6.4.1 钛白粉工业污染物项目

针对钛白粉工业生产工艺及产污情况确定以下限制排放项目：

(1) 水污染物主要限制项目为 pH、SS、COD_{Cr}、氨氮、总磷、总氮。这些污染物是硫酸法工艺和氯化法工艺共有的，并且其数值相近，所以在设置项目时，一并考虑，不按工艺单独列项。

(2) 硫酸法大气污染物主要限制项目为二氧化硫、颗粒物、硫酸雾。

(3) 氯化法大气污染物主要限制项目为颗粒物、氯气、一氧化碳以及氯化氢。

(4) 颗粒物是硫酸法和氯化法工艺共有的污染物，由工艺本身产生。

(5) 关于重金属

根据钛白粉行业特点，由于现行相关标准对该行业重金属的排放未作要求，部分企业对于重金属的实测数据较少，应编制组要求，部分企业按照相关的国家标准专门对重金属六价铬、总铬、总镉、总铅、总汞进行测定。编制组也对部分有代表性的企业取样检测，所得数据与企业自测的数据大致相当，对两组测定数据取平均值，结果表明：钛白粉行业废水中重金属含量很低，一般为《污水综合排放标准》一级标准指标的0.05%~0.1%，例如，总铬、铅、汞的含量分别为：0.08 mg/L、0.08 mg/L和0.00003 mg/L。实际上，由于在钛白粉生产工艺中，要严格的除去杂金属离子，将杂金属和重金属等转入了固体废物，使得废水中重金属含量很低。所以，本标准未将重金属纳入废水限制项目。

(6) 关于二噁英

氯化法工艺的大气污染物中可能存在二噁英，但目前还不宜列入标准，理由如下：

1) 中华人民共和国履行《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》国家实施计划中，没有将钛白粉行业列入排放源。同样的，如果我们将二噁英列入标准，则意味着本标准增加我国实施计划中的排放源。但是，增加排放源是大课题，远远超出了本标准的工作范围。而且，国内目前仅有一个厂家采用氯化法工艺，其产量仅约占总产量的1%，即使有二噁英排放，绝对量也非常小。

2) 目前的技术研究工作不够，制订标准的时机不成熟。技术研究工作包括排放确认、产生机制研究、减排技术研究等，逐步采用最佳可行技术/最佳环境实践（BAT/BEP）减少其排放。只有等待相关技术工作完成后，才有可能考虑在标准中将其列入限制项目。

6.4.2 立德粉工业污染物项目

针对立德粉工业生产工艺及产污情况确定以下限制排放项目：

(1) 水污染物：在前期调研工作的基础上，根据立德粉生产企业的水质、水量、污染因子产生的频率，污染因子的含量及其危害性并参考国内外废水现行排放标准，本标准的污染控制项目拟确定为pH值、COD、悬浮物、硫化物、总铅、六价铬、总镉、总汞、总砷、总锌、总钡等12项。

(2) 大气污染物：立德粉大气污染物主要是混合反应过程污染物和产品干燥过程中燃烧燃料产生的大气污染物。混合反应过程产生的砷化物为行业特征污染物，干燥过程产生的污染物主要为颗粒物等，硫化钡制备过程中燃煤产生的二氧化硫、氮氧化物等。

6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

确定污染物排放限值的基本原则如下：

(1) 与我国有关的环境法律法规、标准协调配套，与环境保护的方针政策相一致。

(2) 在实现环境保护目标的同时，促进国家资源的合理利用，实现保护生态环境与钛白粉工业发展的双赢。

(3) 我国地域辽阔、经济发展不平衡，综合考虑新、老污染源的差别、重点城市和一般城市的差别、地区（东部、中部、西部）的差别、城乡差别等，制订符合我国国情的标准。

(4) 以先进的技术为依托，淘汰技术落后的工艺、产品，促进技术进步。

(5) 力求使标准做到科学合理、技术上可行、经济上合理、具有可操作性。

6.5.1 水污染物排放限值的确定及制定依据

(1) 化学需氧量COD_{Cr}

根据本次调查的18家硫酸法企业的排放数据，COD_{Cr}排放浓度范围为110~155 mg/L，均值为132mg/L，其中约19.4%的厂家出水中的COD_{Cr}值≤120mg/L，约41.7%的厂家出水COD_{Cr}值在120到140mg/L之间，38.9%的厂家出水COD_{Cr}值大于140mg/L。

根据本次调查的5家立德粉生产企业的排放数据，COD_{Cr}排放浓度范围为64.5~150 mg/L，环保部门抽检的处理后数值分别为64.5、101、150、238mg/L，平均值为125 mg/L。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见 4.4.1 节中的“（2）新建企业拟采用

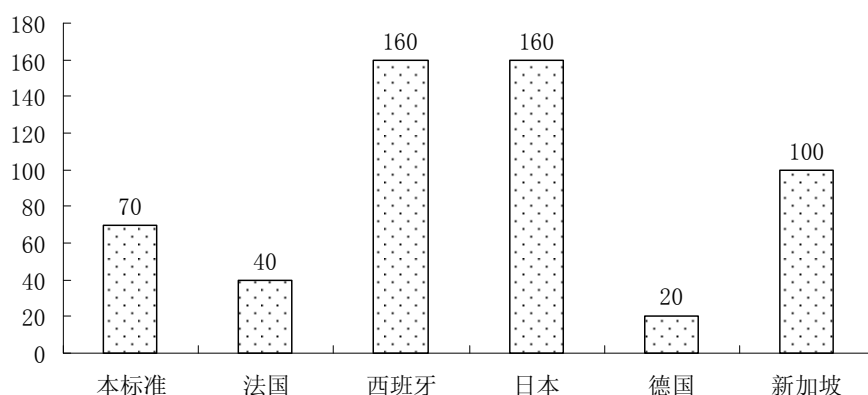


图 12 本标准与国外标准的比较

的废水处理工艺”，该工艺对 COD_{Cr} 去除率>75%。

鉴于这些情况，编制组认为钛白粉、立德粉工业废水 COD 的直接排放限值：现有企业在过渡期维持综合污水排放标准(GB8978-1996，1998.1.1 后建设的单位)其他排污单位的一级标准值 100mg/L，新建企业 70mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值 50mg/L；间接排放：按直接排放 200%比例关系确定，即现有企业在过渡期和新建企业均为 150 mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值按不大于新建企业直接排放限值的原则，定为 70mg/L。由于对单位产品基准排水量作了较严格的限值，因此，本标准现有和新建企业直接排放限值严于 GB8978-1996 的一级标准值，现有和新建企业水污染物特别排放限值与城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 A 标准（50mg/L）一致。

发达国家法国有色金属工业为 40mg/L；西班牙为 160mg/L；日本《水质污浊防止法》规定为 160mg/L(日平均为 120mg/L；德国联邦水法(WHA)通过废水征税法(AbwAG)规定为 20mg/L；新加坡排入水体为 100mg/L、排入控制水体为 60mg/L。由图 12 可见，与发达国家比：本标准严于西班牙（160mg/L）、日本（160mg/L），与新加坡排入水体为 100mg/L、排入控制水体为 60mg/L 接近，比法国有色金属工业 40mg/L、德国联邦水法(WHA)通过废水征税法(AbwAG)规定的 20mg/L 宽。

图13给出国内相关标准的比较，由图13可见，本标准的现有企业的限值与国家污水综合排放标准（一级标准）、上海污水综合排放标准（一级标准）及广东污水综合排放标准（一级标准）一致；而

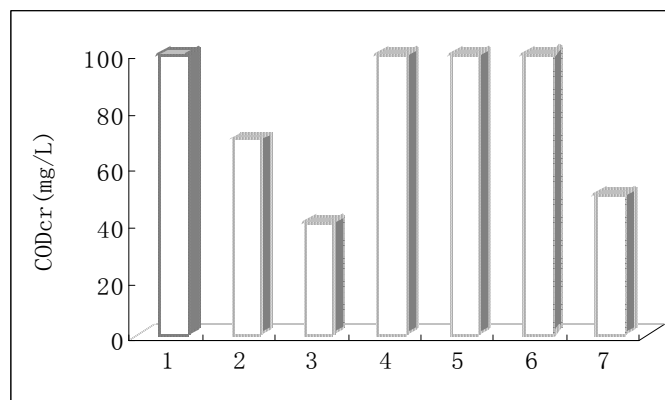


图13 国内相关排放标准比较

1---本标准（现有企业）2---本标准（新建企业）3---本标准（特别排放）4--国家污水综合排放标准（一级标准）5--上海污水综合排放标准（一级标准）6--广东污水综合排放标准（一级标准）7--北京地方水污染物排放标准

本标准新建企业标准的限值均严于上述标准，仅宽于北京地方水污染物排放标准。实际上，

钛白粉工业为无机颜料生产企业，废水中主要成分为无机物，由于废水中含有少量二价铁离子，使得 COD_{Cr} 测定值升高。所以，尽管表面上看， COD_{Cr} 有一定量，但是实际上有机污染物含量很低，不会产生因有机物含量高引起的环境污染。所以，不宜简单认为本标准的限值不严，制订 COD_{Cr} 限值范围，应该反映了钛白粉的行业特点，是合理的。

根据本次调查的5家，按本标准制订的指标，钛白粉现有企业的达标率为0%。100%的企业必须加大环保投入，使 COD_{Cr} 指标达标。80%的立德粉生产企业超标。换句话说，绝大多数企业在将面临较多的减排压力。企业按照本标准介绍的现有企业、新建企业及特别排放的相应废水处理工艺（请见4.4节），可以实现达标排放。

由于氯化法工艺废水中氯离子含量较高，所以应采用氯气校正法（HJ/T 70-2001）测定高氯废水中的化学需氧量，而硫酸法工艺废水采用常规方法测定：重铬酸盐法（GB/T 11914-1989）。

以上指标均是指直接排放，如果采用间接排放，则考虑如下：公共污水处理系统对悬浮物、BOD、氨氮、总氮、总磷五种污染物的处理技术相对成熟、有效，原则上，其间接排放限值通常为现有企业直接排放限值的150~200%；COD和色度根据其可生化性和行业污水特征，间接排放限值通常为现有企业直接排放限值的130%~180%。对于污染物处理达到上述要求确有难度的行业，可适当放宽，但以上污染物排放限值均不得超过CJ 3082-1999和《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中1998年以后建设项目执行的第三级标准限值的规定。对于下面要给出的各排放限值，均按此规则处理直接排放与间接排放的关系，不再另外说明。

（2）悬浮物（SS）

据调查，企业排放废水中SS的范围为85~135 mg/L，均值为110 mg/L，其中，出水中SS浓度值 $\leq 100\text{mg/L}$ 的厂家占20%，54.2%的厂家出水介于100 mg/L与120mg/L之间，25.8%的厂家大于120mg/L，所有企业悬浮物均 $>70\text{mg/L}$ 。

根据本次调查的5家立德粉生产企业的排放数据，悬浮物排放浓度范围为29.5~103 mg/L，处理后数值分别为29.5、36、89、97、103mg/L，立德粉企排放废水中的悬浮物主要为含钡化合物，其次是碳渣及Pb、Fe、Mn、Zn、Cd的单质或化合物，立德粉工业废水的悬浮物主要来源于地面冲洗水。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见4.4.1节中的“（2）新建企业拟采用的废水处理工艺”，该工艺对SS去除率 $>90\%$ 。

本标准确定现有企业水污染物排放限值为70 mg/L；新建企业水污染物排放限值为50mg/L；水污染物特别排放限值为20mg/L；现有企业在过渡期和新建企业的间接排放均为70mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值的间接排放按不大于新建企业直接排放限值的原则，定为50mg/L。

图14给出发达国家、地区与国际组织水污染物排放标准，新加坡工业废水排放限值100mg/L；台湾地区标准30 mg/L；欧盟城市污水排放标准30mg/L。

SS含量较高，是行业本身特点造成的，在工艺工程中产生了较多SS，尽管进行了废水处理，废水中仍然还有较高含量。立德粉行业企业达标率为40%。

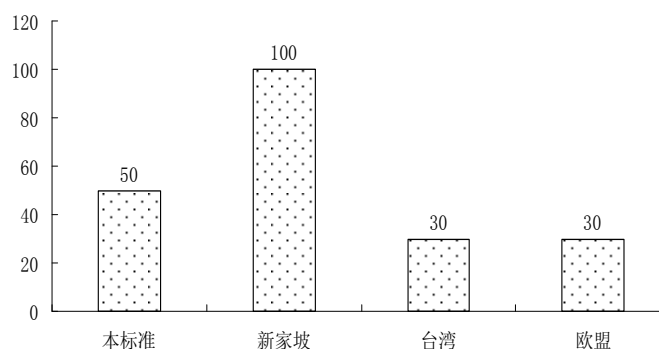


图14 本标准SS与国外其他地区标准比较。

与国内相关标准比较（见表11），本标准的限定值与国家污水综合排放标准（一级标准）、上海污水综合排放标准（一级标准）相同，高于广东污水综合排放标准（一级标准）、城镇

污水处理厂污染物排放标准限值及北京地方水污染物排放标准限值。由图14可见，本标准严于新加坡，宽于台湾和欧盟。

表11 国内相关排放标准SS比较		单位: mg/L
标准名称	限值	
本标准（现有企业）	70	
本标准（新建企业）	50	
本标准（特别排放）	20	
国家污水综合排放标准（一级标准）	70	
上海污水综合排放标准（一级标准）	70	
广东污水排放标准（一级标准）	60	
北京地方标准（一级标准）	30	
城镇污水处理厂污染物排放标准	50	

（3）pH 值

pH 值是容易调控的指标，所有被调查企业的数据均为6~9。

现有的国家污水综合排放标准及地方标准，pH值均为6~9。所以，本标准也将现有企业、新建企业及水污染物特别排放限值的pH值均为定6~9。

（4）氨氮（NH₃-N）

企业调查情况表明，废水中氨氮的范围为 15~26mg/L，均值为 19.9mg/L，其中出水中 NH₃-N 浓度值≤15mg/L 的企业为 0，55.56%的企业出水 NH₃-N 值在 15 到 20mg/L 之间，44.44%的企业出水 NH₃-N 值大于 20mg/L。钛白粉企业为无机物生产工艺，NH₃-N 主要来源是厂区的生活废水。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见 4.4.1 节中的“（2）新建企业拟采用的废水处理工艺”，该工艺对氨氮去除率>75%。

确定的氨氮（当水温>12℃）的直接排放限值：现有企业在过渡期维持在综合污水排放标准（GB8978-1996，1998.1.1后建设的单位）一级标准值15mg/L，新建企业为10 mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值为8mg/L；按确定的指标，现有企业达标率为0%。

间接排放：按小于直接排放限值 200%比例关系确定，现有企业在过渡期和新建企业均为 25mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值按不大于新建企业直接排放限值的原则，定为 10mg/L。由于对单位产品基准排水量作了较严格的限值，因此，本标准现有和新建企业直接排放限值严于 GB8978-1996(1998.1.1 后建设的单位)其他排污单位的一级标准值，现有和新建企业水污染物特别排放限值与城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 B 标准 8mg/L(当水温>12℃)一致。与发达国家比：与美国对炼油厂（<10mg/L）一致，严于意大利（15~30mg/L）。

由图 15 可见，发达国家美国对炼油厂为<10mg/L；意大利对于不同水体，分别为 15~30mg/L。我国综合污水排放标准（GB8978-1996，1998.1.1 后建设的单位）氨氮的限值一级标准值为 15mg/L，二级标准值为 25mg/L，许多地方水污染物排放标准规定氨氮浓度限值为 15mg/L，《太湖地区城镇地区

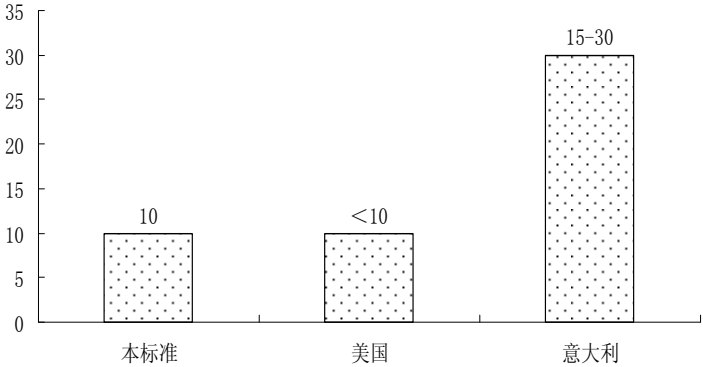


图 15 本标准氨氮值与其他国家比较

准（GB8978-1996，1998.1.1 后建设的单位）氨氮的限值一级标准值为 15mg/L，二级标准值为 25mg/L，许多地方水污染物排放标准规定氨氮浓度限值为 15mg/L，《太湖地区城镇地区

水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB 32/1072-2007)规定合成氨工业氨氮限值为 20mg/L。在新加坡、台湾和德国废水排放标准中,氨氮的最高允许排放浓度均为 10mg/L。《合成氨工业水污染物排放标准》规定现有企业氨氮排放限值为 40mg/L,新建企业为 25mg/L。表 7 给出相关标准,由表 12 可见,本标准在相关标准中处于较严格的水平。

按照本标准介绍的现有企业、新建企业及特别排放的相应废水处理工艺,企业可以实现达标排放。

表12 国内外相关标准中NH₃-N排放限值

标准	排放限值（mg/L）	备注
	一级标准/二级标准/三级标准	
国家污水综合排放标准	15/50/-	GB8978-1996
上海污水综合排放标准	15/15/25	DB31/199-1997
北京地方水污染物排放标准	5/10/15/-	DB11/307-2005
广东污水综合排放标准	10/40/-	DB44/26-2001

(5) 总磷 (TP)

企业调查情况表明,废水中TP的范围为0.8~1.2mg/L,均值为0.92 mg/L,其中出水中TP浓度值≤0.8 mg/L的企业为0,60%的企业出水介于0.8mg/L与1.0mg/L之间,40%的企业出水大于1.0mg/L。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见4.4.1节中的“(2)新建企业拟采用的废水处理工艺”,该工艺对总磷去除率>74%。

参考国内最新发布行业排放标准,本标准现有企业排放标准指标值定为1.0mg/L;新建企业从严控制,定为0.5mg/L;水污染物特别排放限值为0.5 mg/L。按确定的指标,现有企业达标率约为60%。

发达国家德国排入湖泊为 1.0mg/L,瑞典排入地表水为 0.052mg/L,新加坡排入水体 5.0mg/L、排入控制水体 2.0mg/L。我国《污水综合排放标准》(GB8978-1996)只有有机磷农药(以P计)为一级标准不得检出,二级标准 0.5mg/L;城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002,2006.1.1起建设的)总磷一级标准B标准为 1mg/L。

因此,本标准现有和新建企业直接排放限值严于城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)一级标准B标准值,现有和新建企业水污染物特别排放限值与发达国家德国排入湖泊为 1.0mg/L一致,比新加坡排入水体 5.0mg/L、排入控制水体 2.0mg/L严格,较瑞典排入地表水为 0.052mg/L、(GB18918-2002)一级标准A标准(0.5mg/L)宽。

按确定的指标,现有企业达标率约为70%。

(6) 总氮 (TN)

企业调查情况表明,废水中总氮的范围为20~28mg/L,均值为23.8 mg/L,其中62.5%的企业介于20mg/L与25mg/L之间,37.5%的企业出水TN大于25mg/L。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见4.4.1节中的“(2)新建企业拟采用的废水处理工艺”,该工艺对总氮去除率>76%。

国外标准通常是分别规定氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐的排放限值。日本在《水质污浊防止法》中规定:饲养规模在 50m²以上的养猪场和 200m²以上的养牛场的排泄物排放标准为:总氮<120mg/L。日本排入琵琶湖为 12~15mg/L。在日本和新加坡的废水排放标准中,总氮的最高允许排放浓度均为 60mg/L,德国工业污水排放标准总氮限值为 30mg/L。我国《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中无总氮标准,城镇污水处理厂污染物排放标准(GB18918-2002)总氮(以N计)一级标准B标准为 20mg/L。《北京市水污染物排放标准》(DB 11307-2005)一级限值规定总氮指标为 20mg/L,DB 32/1072-2007规定合成氨工业总

氮排放限值为 25mg/L。《合成氨工业水污染物排放标准》规定现有企业总氮排放限值为 50mg/L，新建企业为 30mg/L。

参考国内最新发布的行业排放标准及行业实际情况，认为工业废水总氮的直接排放限值：现有企业为 20 mg/L，新建企业为 15 mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值为 12mg/L；间接排放：按小于直接排放限值 200% 比例关系确定，即现有企业和新建企业均为 35 mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值按不大于新建企业直接排放限值的原则，定为 15mg/L。按确定的指标，现有企业达标率约为 0%。

本标准现有企业排放限值严于城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 B 标准值，新建企业直接排放限、现有和新建企业水污染物特别排放限值与城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 A 标准（15mg/L）一致。与发达国家日本排入琵琶湖（12~15mg/L）基本一致。

（7）硫化物

硫化物指标只用于立德粉水污染物排放限制。我国现行标准《污水综合排放标准》（GB8978-1996）的一级标准值硫化物限值为 1.0mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）一级 A 标准限值为 1.0mg/L。德国和台湾工业污水排放标准硫化物限值均为 1.0mg/L，新加坡工业废水排放限值为 0.5mg/L。

立德粉废水中，硫化物含量较高，主要来源于板框压滤机的滤过水，为行业特征污染物。而大多数环境监测部门未将硫化物作为监测对象。因此，选择硫化物作为监测指标，并与《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中的排放限值 1.0mg/L 相衔接。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水硫化物的直接排放限值：现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 1.0 mg/L；水污染物特别排放限值为 0.5mg/L；间接排放：按直接排放 200% 比例关系确定，即现有企业在过渡期和新建企业均为 2.0 mg/L，现有和新建企业水污染物特别排放限值按不大于新建企业直接排放限值的原则，定为 1.0 mg/L。

6.5.2 行业废水特征污染物

企业调研及国外生产工艺分析表明，立德粉生产企业的特征污染物是重金属。

（1）重金属污染物指标

重金属污染物指标为立德粉生产企业的特征污染物，重金属指标只用于立德粉水污染物排放限制。根据其原来结构，主要的重金属污染物指标包括铅、铬、镉、汞、砷、锌、钡。

铅

我国现行标准《污水综合排放标准》（GB8978-1996）规定总铅最高允许浓度为 1.0mg/L。国外排放标准：美国 0.1mg/L；英国 0.5mg/L；波兰 0.1mg/L。台湾地区污水排放标准限值为 1.0mg/L，新加坡和德国工业污水排放标准限值均为 0.5mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918-2002）限值为 0.1mg/L。

根据本次调查的立德粉生产企业的排放数据，调查的立德粉生产企业总铅排放浓度为 0.02mg/L。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水总铅的直接、间接排放限值现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 0.5mg/L；水污染物特别排放限值为 0.1mg/L。

铬

我国现行标准《污水综合排放标准》（GB8978-1996）规定总铬最高允许浓度为 1.5mg/L。本标准与污水综合排放标准 GB8978 中的排放限值相衔接。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水总铬的直接、间接排放限值：现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 1.5mg/L；水污染物特别排放限值为 0.5mg/L。

镉

我国现行标准《污水综合排放标准》（GB8978-1996）规定总镉最高允许浓度为 0.1mg/L。本标准与污水综合排放标准 GB8978 中的排放限值相衔接。

根据本次调查的立德粉生产企业的排放数据，调查的立德粉生产企业总镉排放浓度为 0.001，0.006 mg/L。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水总镉的直接、间接排放限值：现有企业和新

建企业水污染物排放限值均为 0.1mg/L；水污染物特别排放限值为 0.05mg/L。

汞

我国现行标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定总汞最高允许浓度为 0.05mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)限值为 0.05mg/L。

根据本次调查的立德粉生产企业的排放数据，调查的立德粉生产企业总汞排放浓度为 0.00005mg/L。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水总汞的直接、间接排放限值：现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 0.05mg/L；水污染物特别排放限值为 0.01mg/L。

砷

我国现行标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定总砷最高允许浓度为 0.5mg/L，台湾地区污水排放标准限值为 0.5mg/L。《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)限值为 0.1mg/L。

根据本次调查的立德粉生产企业的排放数据，调查的立德粉生产企业总砷排放浓度为 0.007、0.087 mg/L。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水总砷的直接、间接排放限值现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 0.5mg/L；水污染物特别排放限值为 0.1mg/L。

锌

我国现行标准《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级标准值规定总锌一级标准值为 2.0mg/L，日本和新加坡污水排放标准限值均为 2.0mg/L。

根据本次调查的立德粉生产企业的排放数据，调查的立德粉生产企业锌排放浓度为 0.002、0.730 mg/L。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水锌的直接、间接排放限值：现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 2.0 mg/L；水污染物特别排放限值为 1.0mg/L。

钡

标准《上海市污水综合排放标准》(DB 31/199-2009)规定钡最高允许浓度为 15mg/L。本标准参照污水综合排放标准 DB 31/199 中的排放限值。

鉴于这些情况，编制组认为立德粉工业废水钡的直接、间接排放限值现有企业和新建企业水污染物排放限值均为 15mg/L；水污染物特别排放限值为 5mg/L。

6.5.3 大气污染物排放限值的确定及制定依据

大气污染物排放限值主要是通过国内外相关标准的比较分析，以及部分企业废气处理技术调研等方法来确定。对新污染源实施较严格的排放标准，对颗粒物、二氧化硫等污染物排放限值予以加严。

(1) 颗粒物

钛白粉企业调查情况表明，废气中颗粒物浓度的范围为 113~155mg/m³，均值为 135mg/m³，其中，颗粒物浓度值≤100mg/m³的厂家为 0%，11.4%的厂家颗粒物排放浓度介于 100mg/m³与 120mg/m³之间，54.2%的厂家颗粒物排放浓度介于 120mg/m³与 150mg/m³之间，34.3%的厂家大于 150mg/m³。企业的排气筒高度为 30~120m。钛白粉硫酸法工艺的酸解工序、煅烧工序、氯化法工艺的颗粒物浓度大致相同，所以，颗粒物限值不加区分，采用相同的数据。

根据本次调查的 5 家立德粉生产企业的排放数据，颗粒物排放浓度数值处理前分别为 136.7、56、110、125.4、697.6 mg/m³，处理后分别为 48、53.8、106.2、164.8mg/m³。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见 4.4.3 节中的“（2）新建企业拟采用的废气处理工艺”，该工艺对颗粒物去除率>95%。

颗粒物最高允许排放浓度发达国家日本 1998 年 4 月 1 日修订的《大气污染防治法》规定：一般排放为 40~700mg/m³，特别排放为 30~200mg/m³。由表 13 可见，我国《工业窑炉大气污染物排放标准》(GB9078-1996)其他窑炉 200 mg/m³、150 mg/m³，《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)其他 150 mg/m³、120 mg/m³，《水泥工业大气污染物排

排放标准》(GB4915-2004) 水泥制造 100 mg/m³、50 mg/m³。

颗粒物不是立德粉、钛白粉企业特征污染物，主要来自于干燥炉窑尾气。参照国家大气污染物综合排放标准及相关行业排放标准，确定现有企业颗粒物最高允许排放浓度为100mg/m³，新建企业颗粒物最高允许排放浓度为50mg/m³，现有和新建企业边界大气污染物浓度限值均为0.5mg/m³。按制订的标准，钛白粉企业达标率为0。由表13可见，本标准的现有企业限值严于《大气污染物综合排放标准》中的现有企业限值（150 mg/m³）、《工业窑炉大气污染物排放标准》中的新建企业限值（150 mg/m³）；与《水泥工业大气污染物排放标准》现有企业限值相同（100 mg/m³），本标准的新建企业指标严于其它所有行业的排放标准，与水泥行业的指标相同（50 mg/m³）。本标准的无组织排放浓度限值严于表13中所有的排放标准。

表13 国内行业标准中颗粒物排放限值

相关标准	浓度限值 (mg/m ³)		
	现有企业	新建企业	企业边界
大气污染物综合排放标准 (GB16297-1996)	150 (97年以前)	120 (97年以后)	1.0
工业窑炉大气污染物排放标准 (GB9078-1996)，其他窑炉	200	150	5.0
水泥工业大气污染物排放标准 (GB4915-2004)，水泥制造	100	50	1.0

我国自1992年起就以最佳实用技术的形式推荐了除尘装置，最近的有MW 脉动微震袋式除尘技术（99-B-008，海宁洁华集团有限公司）等。脉冲式袋式除尘器的除尘效率一般大于99.5%，可以满足达标要求。

(2) 二氧化硫

钛白粉企业调查表明，废气中二氧化硫浓度的范围为500~720mg/m³，均值为654mg/m³，其中，二氧化硫浓度值≤500mg/m³的厂家占0%，二氧化硫浓度值≤550mg/m³的厂家占22.8%，48.6%的厂家二氧化硫排放浓度介于550mg/m³与700mg/m³之间，28.6%的厂家大于700mg/m³。二氧化硫只出现在硫酸法工艺的锻烧工序。

二氧化硫不是立德粉企业特征污染物，主要来自于硫化钡还原转炉尾气中含有低浓度二氧化硫，二氧化硫主要来自所用的原煤。根据本次调查的5家立德粉生产企业的排放数据，二氧化硫排放浓度范围为54~374 mg/m³，二氧化硫排放浓度数值处理前分别为175、173.5mg/Nm³，处理后分别为101.4、54mg/m³。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见4.4.3节中的“（2）新建企业拟采用的废气处理工艺”，该工艺对二氧化硫去除率>85%。

参照国家大气污染物综合排放标准以及相关标准（见表14），结合企业实际情况，确定现有企业二氧化硫最高允许排放浓度均为500mg/m³，新建企业二氧化硫最高允许排放浓度为400mg/m³，企业边界大气污染物浓度限值为0.4mg/m³。按确定的新建企业指标，现有企业达标率为0。钛白粉企业和立德粉企业执行相同标准。

由表14可见，本标准现有及新建企业的限值严于《大气污染物综合排放标准》、《工业窑炉大气污染物排放标准》，宽于《水泥工业大气污染物排放标准》，因为水泥工艺里含硫量很低，所以产生的二氧化硫少。

按照本标准介绍的现有企业、新建企业相应废气处理工艺（4.4.3节），企业可以实现达标排放。

表14 国内行业标准中二氧化硫排放限值

相关标准	浓度限值 (mg/m ³)
------	---------------------------

	现有企业	新建企业	企业边界
大气污染物综合排放标准(GB16297-1996)	700	550	0.4
工业窑炉大气污染物排放标准 (GB9078-1996)，有色冶炼，二级标准	1430	850	5
水泥工业大气污染物排放标准 (GB4915-2004)，水泥窑及窑磨一体机，	400	200	

(3) 氯化氢

氯化法工艺生产企业调研表明：企业氯化氢排放浓度为150~300 mg/m³，排气筒高度120m。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见4.4.3节中的“（2）新建企业拟采用的废气处理工艺”，该工艺对氯化氢去除率>85%。

根据我国大气污染物综合排放标准，确定现有企业氯化氢最高允许排放浓度限值为100 mg/m³，显然企业不能达标。新建企业氯化氢最高允许排放浓度限值定为50mg/m³，企业必须加大环保投入，才能达标。由于是120米烟囱排放，达到地面的氯气浓度很低，所以将企业边界大气污染物浓度限值定为0.2mg/m³。本标准确定的现有企业指标与《大气污染物综合排放标准》中新建企业的指标相同。而新建企业指标则严于《大气污染物综合排放标准》中新建企业的指标

按照本标准介绍的新建企业相应的废气处理工艺（4.4.3 节），企业可以实现达标排放。

(4) 氯气

氯化法工艺生产企业调研表明：企业氯气排放浓度为150~300mg/m³，排气筒高度120m。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见4.4.3节中的“（2）新建企业拟采用的废气处理工艺”，该工艺对氯气去除率>85%。

根据国内相关行业排放标准（见表15），本标准确定现有企业和新建企业排放限值分别为65、45mg/m³。由表15可见，本指标严于《大气污染物综合排放标准》。

按照本标准介绍的新建企业相应废气处理工艺（4.4.3节），企业可以实现达标排放。

表15 国内相关标准中氯气排放限值

相关标准	浓度限值（mg/m ³ ）		
	现有企业	新建企业	企业边界
大气污染物综合排放标准 (GB16297-1996)	85	65	0.4

(5) 一氧化碳

氯化法工艺生产企业调研表明：企业CO排放浓度为≥2800 mg/m³，排气筒高度120m。

根据企业实际情况以及环境实际承受情况，确定最高允许排放浓度限值为现有企业2650mg/m³，新建企业定为2500mg/m³，从企业实际来看。目前降低CO浓度，主要靠控制生产工艺。如果采用CO脱除技术，例如醋酸铜氨液法、铜铅络合溶剂法及液氮洗脱法，则成本太高，企业难于承受。从实际情况来看，由于是120米烟囱排放，到达地面时浓度很低，并不构成实际危害。将厂界浓度定为10mg/m³。当一氧化碳≥50mg/m³时，才对人体产生影响，所以将一氧化碳定为10mg/m³是可行的。此指标与《公共交通等候室卫生标准》中的指标相同。

《室内环境空气质量检测技术规范》(HJ/T167-2004)中规定一氧化碳的毒性水平为人吸入 50mg/m³1h 无异常，环境本底水平为 0.125~1.25mg/m³。

《公共交通等候室卫生标准》(GB9672-1996)中规定,候车室和候船室、候机室的一氧化碳浓度低于 10mg/m³。

按确定的现有企业排放限值,企业需加大环保投入才能达标。

(6) 硫酸雾

企业调查情况表明,废气中硫酸雾的浓度范围为41~50mg/L,均值为46.7mg/L,其中硫酸雾浓度值≤40mg/m³的厂家占11.5%,31.4%的厂家硫酸雾排放浓度介于40mg/m³与45mg/m³之间,57.1%的厂家大于45mg/m³。硫酸雾只出现在硫酸法工艺生产企业的酸解工序。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见4.4.3节中的“(2)新建企业拟采用的废气处理工艺”,该工艺对硫酸雾去除率>95%。

参照大气污染物综合排放标准及相关标准(见表16),结合企业实际情况,确定现有企业硫酸雾最高允许排放浓度为45mg/m³,新建企业硫酸雾最高允许排放浓度为30mg/m³,现有和新建企业边界大气污染物浓度限值为1.0mg/m³。按确定的指标,现有企业的达标率为34.3%,没有企业满足新建企业标准,达标率为0%。所以当执行新建企业标准时,100%的企业必须加大环保投入,使硫酸雾指标达标。

表16 国内相关标准中硫酸雾排放限值

行业标准	浓度限值 (mg/m ³)		
	现有企业	新建企业	企业边界
大气污染物综合排放标准	70	45	1.2

目前,国内外及钛白粉生产企业,脱除废气中硫酸雾的方法,多采用过滤除雾器。过滤除雾器是将含酸雾气体通过滤料将酸雾粒捕集的装置,应用较广的有丝网除沫器和纤维除雾器。丝网除沫器靠细丝编织的网垫起过滤除沫作用,丝网的材质是金属或玻璃纤维;纤维除雾器是根据惯性碰撞、截留、扩散吸附等过滤机制,在纤维上捕集雾粒的高效能气雾分离装置。分高速型、捕沫型和高效型三种,前两者以惯性碰撞,截留效应为主,后者以扩散吸附效应为主。高效型纤维除雾器对3μm 以上雾粒除雾效率几近100%,对3μm以下雾粒除雾能力为94%~99%。

(7) 砷化氢

砷化氢只用于立德粉工业气体排放限值。砷化氢气体毒性属剧毒,是强烈的溶血性毒物。立德粉生产过程中砷化氢气体主要来源于酸溶和置换过程,次氧化锌等锌的原材料中拌有少量砷化合物,当硫酸和次氧化锌酸溶反应时(放热),产生大量的酸雾,以及视含量多少而产生相应的砷化氢有毒气体。用锌粉置换,原料中含有的砷化物在置换过程中,则同样会产生类似砷化氢的有毒废气,为行业特征污染物。而大多数环境监测部门未将砷化氢作为监测对象。《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2-2007)砷化氢 OELs MAC 0.03mg/m³。目前,国内还无砷化氢相关排放标准,因此本标准新建企业参考德国《First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act》(TA Luft) 0.5mg/Nm³,现有企业通常比新建企业宽松 50%,本标准现有企业排放限值 1.0mg/Nm³。

根据车间标准与环境标准之间的关系,通常企业边界大气污染物浓度限值取 OELs MAC1/50,为 0.0006mg/Nm³。

(8) 氮氧化物

我国《工业炉窑大气污染排放标准》(GB9078-1996)没有氮氧化物控制指标,但目前氮氧化物的危害日益引起重视,本标准拟确定增加该项指标。我国《锅炉大气污染排放标准》(GB13271-2001)对 2000 年 12 月 31 日前建设和燃煤的锅炉没有规定标准值,对 2001 年 1 月 1 日建设的锅炉规定标准值 400 mg/m³。

根据本次调查的 5 家立德粉生产企业的排放数据,氮氧化物排放浓度数值处理前为 104.7 mg/m³,处理后可达到 42.4mg/m³。

氮氧化物不是立德粉企业特征污染物,主要来自于炉窑尾气。鉴于这些情况,结合企业实际情况,参照国家标准以及相关标准,拟定现有企业二氧化硫最高允许排放浓度均为

400mg/m³，新建企业二氧化硫最高允许排放浓度为 300mg/m³，企业边界大气污染物浓度限值为 0.4mg/m³。

6.5.4 其他污染控制指标的确定及制定依据

6.5.4.1 单位产品基准排水量

(1) 钛白粉工业基准排水量

限制单位产品基准排水量有利于总量控制。各企业的单位产品排水量是不同的，而且变化很大，主要源于各地区企业用水差别较大，并且由于生产特点不同，国内外对各行业单位产品基准排水量的规定相差较大，不具有可比性，因此不再列表比较，重点考虑国内本行业的实际情况。

《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》（简称产排污系数手册）中无机颜料钛白粉（硫酸法，<10000吨/年）单位产品基准排水量为87t/t；钛白粉（硫酸法，>10000吨/年）单位产品基准排水量为78t/t；钛白粉（氯化法）单位产品基准排水量为70t/t。

企业的调查数据表明：单位产品基准排水量的范围为68~83m³/t，均值为78m³/t，其中硫酸法企业单位产品基准排水量<70m³/t的厂家占11.4%，20%的厂家介于70m³/t与75m³/t之间，68.6%的厂家大于75m³/t。

参考调研情况制定出本标准的单位产品基准排水量限值：硫酸法企业现有企业排放标准指标值定为75m³/t；新建企业从严控制，定为70m³/t；特别排放限值定为60 m³/t；而对于仅有的一家氯化法生产企业，目前的单位产品排水量40m³/t，我们根据调研情况将现有企业排放指标订为38 m³/t，新建企业为32m³/t；特别排放限值定为30 m³/t。

按此指标，现有企业的达标率为31.4%。68.6%的企业必须加大环保投入，使单位产品基准排水量指标达标。考虑到2年后，所有企业都将执行新建企业标准，硫酸法企业指标将从75m³/t降至70 m³/t，而氯化法企业指标将由40m³/t降至38 m³/t，因此90%的企业还需持续努力，才能使单位产品基准排水量排放达标。换句话说，绝大多数企业在近年内将面临较多的减排压力。

(2) 立德粉工业基准排水量

调查 5 个立德粉企业表明，单位产品基准排水量为 14.39、11.86、4t/t 产品。

根据产排污系数手册和实际调查结果，确定本标准单位产品基准排水量限值：现有企业为 13t/t 产品；新建企业及执行特别排放限值企业为 10t/t 产品。

6.5.4.2 单位产品基准排气量

(1) 钛白粉工业基准排气量

限制单位产品基准排气量有利于总量控制。根据钛白粉企业单位产品基准排气量调研情况，各企业的单位产品排气量是不同的，而且变化很大，主要源于各地区企业产量差别较大，并且由于生产特点不同，国内外对各行业单位产品基准排气量的规定相差较大，不具有可比性，因此不再列表比较，重点参考国内本行业的实际情况。

硫酸法企业有2个工序产生废气（酸解工序和煅烧工序），分别使用各自的排气筒。企业的调研数据表明：单位产品基准排气量的范围为12500~16500 m³/t，均值为14600 m³/t，其中单位产品基准排气量<13000m³/t的厂家占8.6%，没有厂家基准排气量<12500 m³/t。上述数据为2个工序之和，煅烧工序与酸解工序的排气量比例为3.7-4。氯化法工艺主要通过一个120m高的排气筒排气。

参考调研情况制定出本标准的单位产品基准排气量限值：对于一般地区，硫酸法企业现有企业排放标准指标值订为14000m³/t，其中酸解工序为3000 m³/t，煅烧工序为10000 m³/t；新建企业从严控制，订为12500m³/t，其中酸解工序为2500 m³/t，煅烧工序为10000 m³/t

对于仅有的一家氯化法生产企业，目前的排气量为6000 m³/t，我们根据调研情况将现有企业排放指标定为5800 m³/t，新建企业为5500 m³/t。按此指标，硫酸法现有企业的达标率为

8.6%。从现在到标准开始执行，91.4%的企业必须加大环保投入，使单位产品基准排气量指标达标。当将执行新建企业标准时，硫酸法企业指标将从14000m³/t降至12500m³/t，而氯化法企业指标将由5800 m³/t降至5500 m³/t，因此所有的企业还需持续努力，才能使单位产品基准排气量排放达标。

(2) 立德粉工业基准排气量

调查 5 个立德粉企业表明，单位产品基准排气量为 2537、6959 立方米/t 产品。

根据产排污系数手册和实际调查结果，确定本标准单位产品基准排水量限值：现有企业 7000 立方米/t 产品；新建企业及执行特别排放限值企业为 5000 立方米/t 产品。

6.7 监测要求

具体内容包括：污染物监测的一般要求、水污染物监测要求和大气污染物监测要求。

一般水污染物排放监控位置设在企业废水总排放口，《污水综合排放标准》规定的第一类污染物在源头（车间或生产设施废水排放口）监控，对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

大气污染物排放监控位置设在污染物净化设施排放口，排气筒中污染物监测采样点的设置与采样方法按 GB/T 16157 执行，采样时间和频次按 HJ/T 397 执行。硫酸雾的监测采用 HJ 544-2009。另外，注意氯化法工艺废水中 COD 的测定应使用氯气校正法。

7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

目前，国外发达国家有关钛白粉工业污染物排放标准尚没有出台，故仅能与国外相关标准比较，供参考。在此选取了一些发达国家和地区的工业废水、废气排放标准以及国际组织排放要求，进行比较。

7.1 国外相关污染物排放标准中水污染物排放限值

7.1.1 pH 值

各国污水排放的pH 限值多为6~9，也有一些国家为6.5~8.5。本标准规定为6~9，与绝大多数国家相当。

7.1.2 化学需氧量

法国锌工业为40mg/L，西班牙为160mg/L，日本《水质污浊防止法》规定为160mg/L(日平均为120mg/L)，德国涂料树脂标准120 mg/L，工业污水排放标准规定为110mg/L，新加坡排入下水道为600mg/L、排入水体为100mg/L、排入控制水体为60mg/L，欧盟城市污水排放标准为80mg/L，世界银行印刷行业限值为150 mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值分别为100mg/L和70mg/L，严于西班牙、日本、新加坡、世界银行、德国、欧盟，仅宽于法国。

本标准的水污染物特别排放限值为40mg/L，严于绝大多数国家，与最严的法国相同。

7.1.3 悬浮物

法国锌工业为7mg/L，西班牙所有工业：80mg/L，日本《水质污浊防止法》规定：200mg/L(日平均为150mg/L)，德国工业污水排放标准为25mg/L，欧盟城市污水排放标准为20mg/L，排入下水道400mg/L、排入水体50mg/L、排入控制水体30mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值均为70mg/L，低于日本、西班牙；但与法国、德国及欧盟有较大差距。

本标准确定水污染物特别排放限值为20mg/L，显著低于日本、新加坡、西班牙；与德国及欧盟相当，但与法国仍有差距。

7.1.4 氨氮

美国华盛顿州现有企业或新建企业都不能超过25mg/L，印度排入内陆地表水 50mg/L，日本工业废水排放标准10mg/L，欧盟城市污水排放标准为5mg/L，世界银行为15 mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值分别为15mg/L和10mg/L，高于日本

和欧盟，但是低于美国和印度。

本标准确定水污染物特别排放限值为8mg/L，低于美国、印度、日本、欧盟，但仍高于欧盟。

7.1.5 总磷

牙买加现有企业10mg/L，新建企业4 mg/L，美国纽约州月平均1.0mg/L，日本污染物水质量标准中对于每天向公共水体排放50m³废水的企业，其日最大排放量16mg/L，日平均排放限值8mg/L，以色列5.0 mg/L，欧盟城市污水排放标准为2mg/L。

本标准确定现有企业排放标准指标值定为1.0mg/L；新建企业为0.8mg/L；水污染物特别排放限值为0.5mg/L，严于上述国家排放标准。

7.1.6 总氮

牙买加现有企业30mg/L，新建企业10mg/L，澳大利亚9.5mg/L(冬季)，35mg/L(夏季)，日本工业污染物水质量标准中对于每天向公共水体排放50m³废水的企业，其日最大排放量120mg/L，日平均排放限值60mg/L，欧盟城市污水排放标准为80mg/L，德国工业污水排放标准60mg/L。

本标准确定现有企业排放标准指标值定为20mg/L，新建企业为15mg/L；水污染物特别排放限值为10mg/L，严于上述大多数国家排放标准。

7.1.7 氯化物

日本和印度的允许排放浓度分别控制为400mg/L 和600mg/L，苏联较为宽松，为1000mg/L。

由于行业差距很大，本标准氯化法工艺确定现有企业和新建企业水污染物排放限值均为3500mg/L，高于上述国家排放标准。本标准的水污染物特别排放限值为300mg/L，严于上述国家标准。

7.1.8 硫化物

德国和台湾工业污水排放标准硫化物限值均为1.0mg/L，新加坡工业废水排放限值为0.5mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值分别为1.0mg/L，与德国及台湾相当，但与新加坡仍有差距。

7.1.9 铅

国外排放标准：美国0.1mg/L；英国0.5mg/L；波兰0.1mg/L。台湾地区污水排放标准限值为1.0mg/L，新加坡和德国工业污水排放标准限值均为0.5mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值均为0.5mg/L，与英国、新加坡和德国相当，严于台湾，但与美国、波兰仍有差距。

7.1.10 砷

台湾地区污水排放标准限值为0.5mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值均为0.5mg/L，与台湾相当。

7.1.11 锌

日本和新加坡污水排放标准限值均为2.0mg/L。

本标准确定现有企业和新建企业水污染物排放限值均为2.0 mg/L，与日本和新加坡相当。

7.2 国外相关污染物排放标准中大气污染物排放限值

7.2.1 二氧化硫

比利时有色金属工业为800mg/m³，西班牙有色金属工业为1425mg/m³，其中铜工业为1500mg/m³，德国空气质量技术指令(TALuft)规定为800mg/m³，奥地利为300~500mg/Nm³。

本标准确定现有企业和新建企业二氧化硫最高允许排放浓度分别为500、400mg/m³，严于上述国家标准，仅高于奥地利。

7.2.2 颗粒物

比利时、德国、瑞典、奥地利除铅以外的有色金属工业为20mg/m³，荷兰除Zn、Sn以外的工业为25mg/m³，西班牙一般工业和铜熔炼为150mg/m³；铜精炼和铜湿法冶炼为300mg/m³，日本1998年4月1日修订的《大气污染防治法》规定：一般排放为40~700mg/m³；特别排放为30~200mg/m³，美国CFR40 第一章第C分章的第60 部份规定：物料干燥现有源为45mg/m³，新源为23mg/m³，韩国所有工业规定为300mg/m³，马来西亚所有工业规定为400mg/m³，澳大利亚所有工业规定为250mg/m³，法国所有工业规定为350~500mg/m³。

本标准确定现有企业和新建企业颗粒物最高允许排放浓度分别为100、50mg/m³，严于西班牙、韩国、马来西亚及澳大利亚，低于日本的上限，高于其下限。由于行业不同，高于比利时、德国、瑞典、奥地利的有色金属工业，高于美国物料干燥现有源及新源。

7.2.3 氯气

德国除铝熔炼炉外，均为5mg/m³，日本各设备的排放为30mg/m³，欧洲理事会指令96/61/EC 指出：采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至0.5mg/m³，

本标准确定现有企业和新建企业氯气最高允许排放浓度分别为70、65mg/m³，与国外排放限值有一定差距。由于排气桶为120m，所以地面浓度很低。

本标准确定企业边界浓度限值为0.5mg/m³，与欧盟相同。

7.2.4 氯化氢

德国一般工业为30mg/m³，日本各设备的排放为80~700mg/m³，西班牙有色金属工业氯化氢的排放限值为460mg/m³，其中铜工业为300mg/m³，欧洲理事会指令96/61/EC 指出：采用湿式碱式洗涤器，可使酸性气体降至<50mg/m³。

本标准确定现有企业和新建企业二氧化硫最高允许排放浓度分别为110、100mg/m³，严于西班牙，低于日本的上限，高于其下限。由于行业不同，高于德国、欧盟。

7.2.5 硫酸雾

西班牙有色金属工业硫酸雾最高允许排放浓度为150mg/m³；欧盟，欧洲理事会指令96/61/EC 指出：采用除雾器可使酸雾降至<50mg/m³。

本标准规定的硫酸雾排放限值为：现有企业45mg/m³，新建企业40mg/m³。这些排放限值与欧盟的排放限值基本一致，但明显低于西班牙的排放限值。

8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

8.1 实施本标准的环境（减排）效益

本标准实施后，2012年7月1日起，现有企业执行现有企业排放标准限值；2014年7月1日起，先用企业执行新建企业标准。新建企业自2012年7月1日起，执行新建企业排放标准限值。

8.1.1 钛白粉行业实施本标准的环境（减排）效益

以COD为例计算环境效益。以2009年我国生产钛白粉104.66万吨计算（按硫酸法工艺计算，因为氯化法只有一家企业），此时执行国家综合污水排放标准，排放废水0.8372亿m³，CODcr排放量为1.259万吨。

分别对2009、2012、2014年的排放量进行了计算，预计2012、2014年的钛白粉产量分别为110、115万吨，计算结果见表17。2012年，钛白粉企业年排废水为0.825亿m³，CODcr排放量为0.825万吨。与2009年相比，废水排放量减少0.012亿m³，减排率为1.47%；COD排放

量减少0.43万吨，减排率为34.31%。其它污染物排放量减排率详见表17。

2014年，钛白粉企业年排废水为0.837亿m³，COD_{Cr}排放量为0.5861万吨。与2009年相比，废水排放量减少0.032亿m³，减排率为3.86%；COD排放量减少0.6698万吨，减排率为53.33%。其它污染物排放量减排率详见表17。

可见，执行本标准后，2012、2014年钛白粉行业减排效益显著。

表17 污染物排放量和减排量（吨）

项目	2009排放量	2012年			2014年		
		排放量	减排量	削减率%	排放量	减排量	消减率%
废水量(亿m ³)	0.8372	0.825	0.012	1.47	0.805	0.032	3.86
废气量(亿m ³)	152.80	110	42.8	28.01	115	37.8	24.74
COD _{Cr}	12559.2	8250.0	4309.2	34.31	5861.0	6698.2	53.33
氨氮	2176.9	1237.5	939.4	43.15	837.3	1339.6	61.54
总磷	100.5	82.5	18.0	17.89	41.9	58.6	58.33
总氮	2344.4	1650.0	694.4	29.62	1255.9	1088.5	46.43
SS	12559.2	5775.0	6784.2	54.02	4186.4	8372.8	66.67
二氧化硫	7869.4	3850.0	3637.4	48.58	3220.0	4267.4	56.99
硫酸雾	320.9	206.3	114.6	35.71	137.5	183.4	57.14
颗粒物	2292.1	1528.0	764.1	33.33	764.0	1528.0	66.67

为了分析新标准实施后的达标状况，对有代表性的钛白粉企业进行了分析，其中18家是硫酸法工艺，一家是氯化法工艺。各项指标的达标率如表19所示。

按确定的第一阶段指标，现有企业只有pH100%达标，总磷的达标率为60%，硫酸雾达标率为34.3%，其他指标达标率为零。考虑到2014年后，所有企业都将执行第二阶段标准，指标将更加严格，除了pH外，达标率为零，因此企业还需持续努力，才能使各指标排放达标，大部分企业在几年内将面临较大的减排压力。

8.1.2 立德粉行业实施本标准的环境（减排）效益

以COD_{Cr}为例计算环境效益。以2010年我国生产立德粉5万吨计算，此时执行国家综合污水排放标准，排放废水65.5万m³（因除仅3号企业采用先进技术外，其它企业排放量相当，故采用除3号外的均值13.1t/t），COD_{Cr}排放量为81.9吨。2014年，立德粉企业年排废水为50万m³（按所有企业达到标准），COD_{Cr}排放量为50吨，与2009年相比，废水排放量减排率为23.7%；COD_{Cr}排放量减排率为38.9%。其它污染物排放量减排率详见表18。

表18 立德粉行业污染物排放量和减排量

项目	2009排放量	2014年		
		排放量	减排量	消减率(%)
废水量/万m ³	65.5	50	15.5	23.7
废气量/亿m ³	3.48	2.5	0.98	28
COD _{Cr} /吨	81.9	50	31.9	38.9
悬浮物/吨	45.9	35	10.9	23.7
二氧化硫/吨	523	376	147	28.1
氮氧化物/吨	428	307	121	28.3

企业执行第二阶段污染物排放限值到2014年完全实现，对立德粉工业企业污染物排放控制，对国家“十二五”污染减排目标实现具有积极意义。

8.2 实施本标准的经济技术分析

8.2.1 钛白粉行业实施本标准的经济技术分析

从表19可见，除了pH、总磷和硫酸雾外，现有企业达到本标准第一阶段（现有企业标准）的达标率为零，而且对钛白粉企业来说，目前多处于微利或亏损状态，进一步削减比较困难，但是，必须克服困难，实现达标。

表19的数据显示，现有企业达到本标准第二阶段限值（新建企业限值）的达标率，除了pH，其它指标均不达标。可见，第二阶段限值是严格的，企业要增加较多投入才能达标。

目前国内外领先的可用于钛白粉废水处理工艺详见4.4.1节中的“（2）新建企业拟采用的废水处理工艺”，采用该工艺，可以达到新建企业废水排放标准。

目前国内外领先的可用于钛白粉废气处理工艺详见4.4.3节中的“（2）新建企业拟采用的废气处理工艺”，采用该工艺，可以达到新建企业废气排放标准。

根据测算，现有企业达到本标准第一阶段（现有企业指标）限值需要的固定设施平均投资为1300万元/万吨，按2009年钛白粉产量104.7万吨计算，现有企业达到本标准第一阶段限值（现有企业指标）需要的总投资为13.6亿元，年运行费用为524万元。现有企业达到本标准第二阶段限值（新建企业指标）需要的固定设施平均投资为1625万元/万吨，现有企业达到本标准第二阶段限值需要的总投资为17亿元，年运行费用为654万元。上述固定设施投资和运行费用对已经是微利甚至亏损生产的企业构成很大压力。目前，全行业处于微利状态，所以环保投入对行业造成较大压力。

表19 现有钛白粉企业排放达标分析

指标	达标率（%）				超标率（%）
	第二阶段限值		第一阶段限值		
CODcr	0		0		100
SS	0		0		100
氨氮	0		0		0
总磷	0		60.0		40
总氮	0		0		0
pH值	100		100		0
颗粒物	0		0		100
二氧化硫	0		0		100
氯化氢	0		0		100
氯气	0		0		100
一氧化碳	0		0		100
硫酸雾	0		34.3		65.7
单位产品基准排水量	硫酸法	氯化法	硫酸法	氯化法	70
	10	0	30	0	
单位产品基准排气量	硫酸法	氯化法	硫酸法	氯化法	91.4
	0	0	8.6	0	

8.2.2 立德粉行业实施本标准的经济技术分析

通过对该行业重点污染源调查分析，企业达到本标准第一、二阶段的达标率如表20所示。

表20 立德粉企业标准指标达标分析（企业总是按6家计算）

指标	达标率（%）		现有企业超标率（%）
	第二阶段限值	第一阶段限值	
CODcr	33	33	67
SS	33	33	67
pH值	100	100	0
颗粒物	33	100	0
二氧化硫	100	100	0
氮氧化物	83.3	83.3	16.7
单位产品基准排水量	16.7	33	67
单位产品基准排气量	16.7	33	67

由于钛白粉产品的性能及价格优势，立德粉产品市场萎缩严重，将逐步要退出消费市场舞台。《产业结构调整指导目录（2011年本）》将立德粉列入淘汰类（落后产品）中，预计最近几年此产品将退出消费市场。目前还在进行生产的企业基本维持现状，无力进行较大规模环保改造。此标准的出台将积极推动无机颜料行业的产业结构调整。

9.对实施本标准的建议

- （1）为了更好的节能减排，建议制订钛白粉、立德粉行业清洁生产评价指标体系。
- （2）对新污染源企业审批应严格按本标准的要求实施，必须着重审核把关；同时，应逐步提高企业违法排污的成本，引导企业增加污染治理设施投资，防止出现新的环境污染问题。
- （3）重视钛白粉行业污染防治最佳可行技术及污染减排技术的研究，加快配套出台最佳可行技术导则及污染治理工程技术规范，为钛白粉、立德粉企业工艺改造与污染设施建设提供技术支持，使其突破污染治理技术瓶颈。