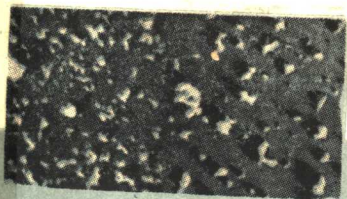


# 钛 白

〔苏〕И·В·利斯庚 著

曹惠民 译



中国工业出版社

# 钛白

（钛白粉）

（TiO<sub>2</sub>）



# 钛 白

[苏] И. В. 利斯庚 著

曹惠民 译

周本励 校  
杨承国

中国工业出版社

本书介绍了钛白的性质及其应用范围、反应过程的化学原理、二氧化钛的矿产资源和制造方法，详细地叙述了硫酸法生产钛白的工艺过程。

本书承译自E.Ф. 别连基和И.В. 利斯庚合著的“颜料化学与工艺学”一书的增订第三版第四章 (E. Ф. Беленький и И. В. Рискин; ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПИГМЕНТОВ, издание третье, исправленное и дополненное, ГОСХИМИЗДАТ, 1960. глава IV), 可供颜料及油漆的生产部门和使用钛白的部门的工程技术人员使用, 也可作高、中等化工院校有关专业的教学参考书。

本书由曹惠民同志翻译, 周本励同志俄文审校, 杨承国同志技术审校。

Е.Ф.Беленький И.В.Рискин  
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ  
ПИГМЕНТОВ  
ГОСХИМИЗДАТ ЛЕНИНГРАД 1960

\* \* \*

## 钛 白

曹惠民译

周本励 杨承国 校

\*

化学工业部图书编辑室编辑(北京安定门内和平北街四号楼)

中国工业出版社出版(北京德胜门内大街110号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>32</sub>·印张2<sup>11</sup>/<sub>16</sub>·插页1·字数56,000

1963年11月北京第一版·1963年11月北京第一次印刷

印数0001—1,460·定价(10-6) 0.33元

\*

统一书号: 15165·2699(化工-239)

# 目 录

引言.....	1
組成、性质及应用范围 .....	1
反应过程的化学原理 .....	10
鈦的硫酸盐 .....	11
鈦的氢氧化物 .....	23
二氧化鈦 .....	25
原料.....	27
金紅石矿 .....	28
鈦鉄矿和鈦磁鉄矿 .....	28
榍石与鈣鈦矿 .....	31
工艺过程 .....	33
从硫酸鈦制造二氧化鈦的方法 .....	34
从四氯化鈦制造二氧化鈦的方法 .....	77
参考文献 .....	81

## 引 言

鈦发现于1790年。在整整的一百年当中，虽然发现了許多鈦矿的产地，但鈦和鈦的化合物都没有得到工业上的应用。只是在二十世紀初期，才发明了它們在工业上的应用方法。

挪威为了利用丰富的鈦磁鉄矿来生产鉄和鈦化合物，于1908年开始对鈦的工业应用进行詳細的研究。

挪威的伊耶布森 (Jebsen) 和法魯普 (Farup) (1910年) 及美国的罗西 (Rossi) 和巴尔湯 (Barton) (1914—1916年) 先后完成了制备二氧化鈦的生产过程的研究。接着，出现了許多关于改进工艺过程各种細节的专利。

1916年，挪威建成了第一个年产1000吨的二氧化鈦工厂。以后不久，美国建設了生产能力更大的工厂。按照生产发展速度來說，沒有一种顏料能够和二氧化鈦相比拟。全世界鈦顏料的总生产量，1916年为1000吨，1955年增长到400 000吨，而1960年則上升到960 000吨。

## 組成、性质及应用范围

鈦顏料是由二氧化鈦或二氧化鈦与填充料的混合物組成的。硫酸鋇粉、石膏粉、滑石粉均可为填充料。混合型鈦顏料，根据所用填充料的不同，分別称为鈦鋇白、鈦鈣白和鈦鎂白。

二氧化鈦为多晶型化合物，在自然界，它有三种結晶形

态：板鈦型，銳鈦型和金紅石型。

这些晶型的物理性质如表 1 所示。

表 1

結晶形态	結晶系	結晶形状	晶格軸的大小, Å		折 射 指 数 ( $\lambda=589$ 毫微米)			硬 度
			矿产品	合成产品	$n_w$	$n_e$	粉末状 平均值	
金紅石型	正方晶系	針状	$a=4.58$ $c=2.95$	$a=4.589$ $c=2.954$	2.9024	2.6158	2.6	6—6.5
銳鈦型	正方晶系	錐状	$a=3.73$ $c=9.37$	$a=3.776$ $c=9.486$	2.4886	2.5618	2.2—2.45	5—5.6
板鈦型	斜方晶系	片状	$a=9.2$ $b=5.44$ $c=5.14$	—	2.65	—	—	5—5.6

金紅石型和銳鈦型系同一結晶晶系，但它們具有不同的晶格，因而，X射綫图象也是各异的。無論金紅石型抑或銳鈦型，它們的每个鈦原子都位于八面体的中心，周围圍繞着八个氧原子，但是銳鈦型在一个八面体上，有四个共用边，而金紅石型仅有两个。也就是說，銳鈦型的单位晶格是由四个  $TiO_2$  分子組成的，而金紅石型的則是由两个  $TiO_2$  分子組成的。金紅石型和銳鈦型比較，由于单位晶格較小，故具有較大的穩定性和緊密度、較大的折射指数、較高的介电常数和較低的热传导性。

在不久以前，仅有銳鈦型可以作为顏料使用，因为只有它才具有高度的顏料性能。

近年来，試驗成功了另一种更稳定的金紅石型二氧化鈦，大大地改善了顏色和顏料性能，因此，它具有較大的价值，在很大程度上代替了銳鈦型顏料。

板鈦型是不稳定的晶型，因而沒有工业价值。

二氧化鈦的化学性质是不活泼的，它对试剂和腐蚀介质的作用非常稳定。二氧化硫、硫化氢对它不起作用；它不溶于水、脂肪酸、有机酸和弱无机酸，但微溶于碱；只有在长时间煮沸的情况下，它才完全溶解于浓硫酸。增高鈦白在煅烧过程的温度，会使它在硫酸中的溶解度降低。为了使强烈煅烧过的产品转化为溶液，必须使其与亚硫酸氢钾共熔。

鈦白在某些碱类水溶液中的溶解度数据如表 2 所示。

表 2

溶 剂	TiO <sub>2</sub> 溶解于 1000 毫升溶剂中的数量, 毫克
10% NaOH 溶液	20—25
36% NaOH 溶液	60—100
10% KOH 溶液	300—450
40% KOH 溶液	700—900
KHCO <sub>3</sub> 饱和溶液	7000
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 饱和溶液	不 溶
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 饱和溶液	300
10% NaHCO <sub>3</sub> 溶液	250
30% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液	20

鈦白容易溶解于熔融状态的磷酸盐和硼砂[1]。

根据各种研究资料所载，TiO<sub>2</sub> 的熔融温度为 1560—1980°C；按照最近可靠的资料，它相当于 1840±10°C。TiO<sub>2</sub> 在高温下稍有挥发性。

二氧化鈦有吸湿性，而且锐鈦型的吸湿性比金红石型要大些。因而，锐鈦型和亚麻仁油调配成的漆膜，在水中立即分离，由金红石型调配成的漆膜可以保持住数分钟。二氧化鈦在亚麻仁油中凝聚，而在聚合油中，则形成稳定的悬浮体。



二氧化鈦稍有延緩油类干燥的作用，以它为基础的漆膜比用其他白色顏料的为軟。因此，含二氧化鈦的油性漆膜，即使在大气中长时间暴露，仍能保持完整，而且富有弹性。为了提高这类漆膜的硬度，通常总是在漆中加入一定量（25%以下）的鋅白。

二氧化鈦的两种晶型——銳鈦型和金紅石型——的性质，如比重、散重、吸油量、遮盖力和着色力、粒度和发荧光能力，有很大的区别。

两种晶型的这些性质的指标如表 3 所示。

表 3

性 质	銳 鈦 型	金 紅 石 型
比重	3.84	4.20
散重, 克/升	600—700	700—800
吸油量	20—25	17
荧光性	沒 有	强
遮盖力, 克/米 <sup>2</sup>	30—35	} 高 20—25%
着色力	高	
粒度, 微米	0.2—0.8	
平均粒度, 微米	0.17	0.30
用各种方法测定的比表面积, 米 <sup>2</sup> /克		
吸附氮气法	13.7; 9.86	9.77; 7.81
吸附丁烷法	6.72	6.18
吸附水楊酸法 (从溶液中)	5.50	—
空气非渗透法	8.804	4.766

銳鈦型和金紅石型在电子显微镜下的图象如图 1 所示。

二氧化鈦的遮盖力与着色力是很高的。在这方面，它超过其他白色顏料大約二倍。

二氧化鈦的許多性质，与它的晶格的不稳定性和杂质含

量有关。

晶格的不稳定性是由于  $\text{TiO}_2$  在光和热的作用下，倾向于放出少量氧气的结果。

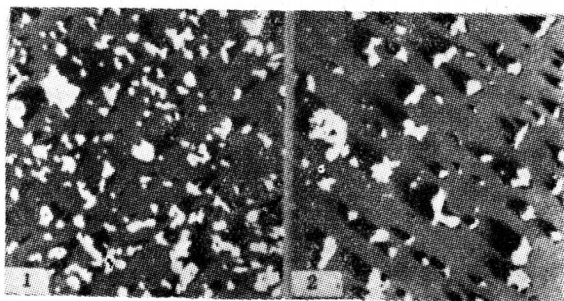


图 1 电子显微镜下的二氧化钛 (5500倍)

1—金红石型；2—锐钛型

生产二氧化钛所用的原料，含有大量的其他元素杂质。这些杂质部分地被带到二氧化钛成品中，它们在成品中的一般含量 (%) 如下：

Fe.....	0.025—0.05	SO <sub>3</sub> .....	0.1—0.2
Cr.....	0.0002—0.0005	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0.04—0.05
Mn.....	0.003	SiO <sub>2</sub> .....	0.2—0.4

晶格的不完整和含有杂质，对颜料的颜色有很大影响。在失掉氧的情况下，颜料微带蓝光。

杂质就是在含量很少—— $10^{-6}$  以下——的情况下，也起作用。由于杂质带来的色光，不仅仅是机械混合造成的，而且是由于它们进入到晶格的组成中，使晶格变形的结果。

例如，向晶格中引入原子价大于 4 的离子 ( $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Ta}^{5+}$ 、 $\text{W}^{6+}$ 、 $\text{Mo}^{5+}$ ) 时，二氧化钛则微带蓝光。这是由于变形的晶格强烈地吸收光而形成三价钛离子  $\text{Ti}^{3+}$  的结果。

表 4 是各种杂质影响二氧化钛颜色的数据。

表 4

氧化物	相应的颜色	目测可以看出色光时的杂质最低含量, 克/1克TiO <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	褐色微带黄	$1.5 \times 10^{-6}$
CoO	灰色微带黄	$7 \times 10^{-6}$
CeO <sub>2</sub>	黄色	$15 \times 10^{-6}$
CuO	灰色微带黄	$30 \times 10^{-6}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	微黄色	$30 \times 10^{-6}$
MnO	灰色	$30 \times 10^{-6}$
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	灰色带浅蓝	$70 \times 10^{-6}$
PbO	灰色	$100 \times 10^{-6}$

需要说明的是金红石型对杂质的反应比锐钛型更敏感；在金红石型中，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量达0.003%，就呈现色彩，而对锐钛型来说，含量要在0.009%才发生作用。

这可以这样解释，即构成杂质的大多数金属氧化物与金红石型是同晶型的，并进入到它的晶格组成中去。例如，氧化铁杂质使锐钛型呈现Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>所固有的玫瑰红色，而金红石型在含氧化铁杂质时则出现同晶混合物所特有的浅黄色。

值得注意的是，含氧化铁杂质的锐钛型经过短时间加热（800°C以上）后，颜色即转白，这是因为开始加热后，会形成数量不大（3—4%）的金红石型，它与Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成同晶混合物，从而使着色力减弱。

二氧化钛对光的作用是敏感的，很多干样品在太阳光下，经过一分钟就变为褐色，离开阳光后仍恢复为原色。二氧化钛的这种性质称为光色互变现象。仅仅在含有氧化铁、氧化铬、氧化镍等杂质的TiO<sub>2</sub>样品中，可以看到这种现象，而在极纯的TiO<sub>2</sub>样品中，看不到光色互变现象。

金紅石型对光的作用最富敏感性。例如，含有 0.01%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的銳鈦型結晶，在光的作用下不变暗；但是，銳鈦型和金紅石型的混合物或者純金紅石型若含有相同数量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，則曝光之后，足以使顏色变暗。

值得注意的是，把曝光后的样品加热到 70—100°C 时，光色互变的顏色則消失，当冷却和再曝光后，又重新显色。

塔加尔特和比尔<sup>[2]</sup> 对于二氧化鈦的光色互变現象是这样解释的。从  $\text{TiO}_2$  中放出的氧使吸附于金紅石型上的杂质氧化，形成高价氧化物，在停止曝光之后，高价氧化物轉为低价氧化物。

二氧化鈦在各种有机介质〔如甘油，馬克尼特(такнит)溶液，葡萄糖溶液，酒石酸的醇溶液，扁桃酸的醇溶液，檸檬酸的醇溶液等〕中的悬浮液受太阳光照射时，由于鈦轉为低价氧化物而具有灰蓝色；最終产品經 X 射綫分析表明，是由  $\alpha\text{-Ti}_2\text{O}_3$  組成的。在空气中置于暗处， $\text{TiO}_2$  回复原来的顏色，这是由于  $\text{TiO}_2$  的晶格沒有变化。

在有机介质的存在下，发生光还原作用，同时有机介质被氧化直到生成  $\text{CO}_2$  为止。

$\text{TiO}_2$  在光和空气的作用下，由于循环地还原与氧化而产生介质的氧化。

二氧化鈦的这种性质，称为光化学活性。在紫外綫，即波长  $<400$  毫微米的光綫的作用下，光化学活性最明显。然而在可見光譜的区域内，也可以看到这种性质<sup>[3,4]</sup>。

光化学活性在銳鈦型表現得最为突出，而在金紅石型，这种性质显著地减弱。

在氧化气氛中，加热到 200—600°C 时， $\text{TiO}_2$  粉末具有黄褐色或者綠褐色，当冷却后則消失。在很高的溫度下，二

氧化鈦变为灰黄色和暗褐色，这种着色是不可逆的。用 X 射綫分析，在这种样品中，沒有发现鈦的低价氧化物。

二氧化鈦的主要缺陷是以它为基础的色漆有粉化的傾向，其原因在于：在光（主要是紫外綫）和水分的作下，漆膜表面层的漆料遭到破坏，結果使顏料呈游离状态存在，很容易被洗掉或脫落。

表 5 是各种白色顏料在波长为 300 毫微米的光綫的照射下，失光和粉化的数据；失光是漆膜破裂的第一阶段。

表 5

顏 料	曝 光 时 間, 日	
	到失光的日数	到开始粉化的日数
鋅白	14	16
鋅白和鉛白的混合物 (3:1)	9	12
耐光性鋅鋁白	4	6
鉛白	3	5
銳鈦型鈦白	2	4

强烈的粉化使漆膜变薄，甚至完全破坏，因此，显著地降低漆膜的耐候性。

为了减少粉化和改善耐候性，可以向  $TiO_2$  中加入各种添加剂。添加 25% 鋅白和鋁白及 75% 填充料最有实际意义。在填充料当中，以滑石粉为最好，它可以很有成效地改进二氧化鈦的稳定性；在其他填充料当中，高岭土、重晶石粉和白堊都是有效的。

成膜材料也有一定的影响，并且它吸收紫外綫愈少，粉化程度則愈低。在各种成膜材料中，硝基清漆、过氯乙烯树脂清漆以及某些合成树脂清漆，对于粉化是最稳定的。油性

成膜材料是最容易粉化的。同时，漆膜中成膜材料愈少，漆膜的破坏就愈容易。

如古迪夫和基契納<sup>[5]</sup>所指出的，二氧化鈦对水性或油性固着剂中的有机色淀有加速褪色的能力。經  $TiO_2$  处理的无光粘胶絲也发生褪色現象，并且在潮湿的絲中，褪色显著地加快；例如，某些染料在干燥的无光絲中，經受得住48小时的曝光，但在潮湿的絲中，几分鐘之內就褪色。

粉化現象与褪色現象互相之間是密切联系着的。

从前，認為粉化的原因是基于  $TiO_2$  的亲水性、它在成膜材料中的湿润性不好，同时，它不能和漆膜中的成膜材料反应生成鈦皂。为了改善湿润性，向顏料中加入了各种添加剂，但是，粉化并没有得到改善。按照現今的观点，色淀的粉化和褪色是基于  $TiO_2$  的光化学活性，在光和水分的作用下，它促进了漆膜表面的氧化。

如上所述，金紅石型二氧化鈦的光化学活性很小，因此，近年来，它作为顏料得到了广泛的应用。

二氧化鈦沒有毒性，因此它是完全无害的。

通常，根据結晶結構、填充料含量和技术性能，二氧化鈦可以分为很多种类。

全部品种可以分为以下类型：

- 1)  $TiO_2$  含量为 96—98% 的銳鈦型二氧化鈦；
- 2)  $TiO_2$  含量为 94—98% 的金紅石型二氧化鈦；
- 3) 混合型鈦顏料（鈦鈣白、鈦鋁白和鈦鎂白）它含有 25—40% 的銳鈦型和金紅石型二氧化鈦和 60—75% 的填充料。

二氧化鈦总生产量的大部分是用作顏料以生产各种类型的油漆和磁漆——油基漆、硝基漆和以合成树脂为基础的磁

漆。由于  $\text{TiO}_2$  的惰性，它对于合成树脂漆有着特殊意义。当制备烘干型磁漆时，在某些情况下，含有  $\text{TiO}_2$  的色漆在干燥中，显著地变色。

純二氧化鈦应用于人造絲的消光，在紡絲之前，将二氧化鈦加入到粘胶絲溶液中。

二氧化鈦和混合型鈦顏料应用于使橡胶、油毡、胶布、塑料染成白色，还可加到紙浆中使紙张具有不透明性。

此外，二氧化鈦还可以作为化学成分用于生产硬质含鈦合金、特种玻璃——耐热玻璃和可以透通紫外綫的玻璃、金属和陶瓷用的磁料和釉药（代替  $\text{SnO}_2$ ）、电弧焊接用电焊条的焊药等。

$\text{TiO}_2$  的高介电常数（銳鈦型78，金紅石型 173—180）使它有可能应用于制造高級介电体，如用于电容器、无綫电設備、高頻电炉等。

在所有这些場合中，对  $\text{TiO}_2$  都提出化学純度的要求，它的顏料性质是无关重要的。

## 反应过程的化学原理

在工业上，生产二氧化鈦的主要方法是硫酸鈦溶液的水解和水解产物——氢氧化鈦——的煅烧。

近年来，从四氯化鈦的燃烧或在气相中水解的方法制取二氧化鈦也具有很大的意义。

制造二氧化鈦的过程是由很多工序組成的。其中主要的是硫酸鈦或氯化鈦的制造和用这种或那种方法使它轉变为二氧化鈦。

### 鈦的硫酸鹽

$\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  系統的浓度三角形如图 2 所示；在三角形中，系統的組成以克分子百分率表示。系統中的組成，用点作为符号，代表着一定的化合物。三角形的  $\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  边为鈦的氢氧化物， $\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  边为焦硫酸、硫酸及其水合物。 $\text{TiO}_2-\text{SO}_3$  边为鈦的硫酸鹽。含水的鈦硫酸鹽分布在三角形的內部〔6〕。

从图可以看出，有五个无水硫酸鈦鹽和一系列含水的硫酸鈦鹽。但是在所有的硫酸鈦鹽中，仅仅有一个被称为硫酸氧鈦的是稳定的，其組成为  $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ；通常它和二个分子的水形成  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  結晶。

硫酸氧鈦  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  通常从溶液中以純白色粗大針狀晶形析出，如图 3 所示。它易溶于水，但有水解的傾向。硫酸氧鈦在稀硫酸（0.5—1.0%）中完全溶解。在比較濃的硫酸溶液中，它的溶解度开始时下降，浓度为 40—30%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时溶解度最低（0.04—0.09% Ti），然后又重新上升。

表 6 是硫酸氧鈦在各种浓度硫酸中的飽和溶液的組成数据。

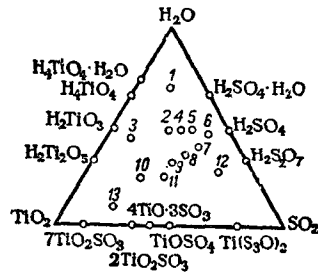


图 2  $\text{TiO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{O}$  系統

- 1— $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 2— $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 3— $5\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4— $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 5— $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 6— $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ;
- 7— $2\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
- 8— $2\text{TiO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
- 9— $2\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- 10— $2\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;
- 11— $6\text{TiO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- 12— $\text{TiO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 13— $7\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



当加热到300—350°C时，硫酸氧钛失掉结晶水，温度近于600°C时，则分解为TiO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>。

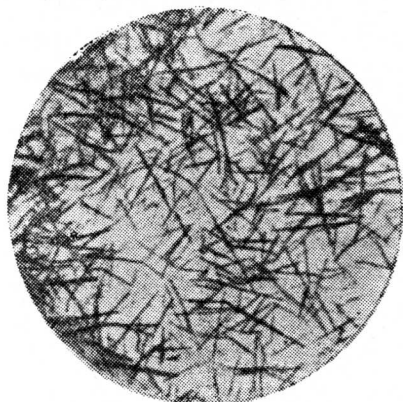


图3 硫酸氧钛的显微照片

无水硫酸氧钛在各种温度下的蒸气压如表7所示：

表6

溶液中硫酸 含量，重量 %	饱和溶液中的含量，%	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub>
0	32.6	26.7
10.5	32.6	22.9
25.1	32.4	12.6
29.7	33.9	8.6
35.6	41.4	2.09
39.4	44.6	1.9
50.1	50.1	0.09
61.1	61.1	0.04
70.5	70.2	0.57
81.2	77.4	5.1
87.4	87.3	10.4

表7

加热温度，°C	蒸气压， 毫米汞柱
468	13
490	14
530	28
550	85
560	238
570	448
580	760