

钛白粉 的 生产 与

环境治理

唐振宁 编



化学工业出版社

钛白粉的生产与环境治理

唐振宁 编

化学工业出版社
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

钛白粉的生产与环境治理/唐振宁编. —北京:化学工业出版社, 2000 (2001.1 重印)
ISBN 7-5025-2800-8

I. 钛… II. 唐… III. ①钛白-生产工艺②颜料-化学工业废物-废物处理 IV. TQ621.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 04013 号

钛白粉的生产与环境治理

唐振宁 编

责任编辑: 王秀鸾

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印制厂印刷

北京同文印刷厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 260 千字

2000 年 5 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 2 次印刷

印 数: 4001—7000

ISBN 7-5025-2800-8/TQ·1228

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

我国钛白工业，肇始于 50 年代。当时，上海、天津、广州等地，都以硫酸法生产钛白粉，规模既小，工艺也落后。及至 1958 年，化学工业部在天津创建华北化工研究设计分院（即天津化工研究院前身），经杨承国工程师的倡议，在油漆室颜料研究组内，配备专人，立项开发硫酸法钛白粉的生产工艺，开始了对钛白生产工艺正规的有序的科研开发工作。进入 60 年代后，“小土群”运动风起云涌，各地筹建小钛白粉厂的积极性空前高涨。然而，土法生产钛白粉的许多缺点，诸如装备简陋，工艺粗犷，从业人员技术素质低，操作不规范等，导致产品质量低劣，消耗定额高，成本高，污染严重等种种弊端，促使这些小厂步履维艰。为了挽回局面，大家渴望有一本论述钛白生产工艺的书籍问世，以便及时地规范生产，把生产搞上去。裴润、张在镐等编著的《硫酸法钛白生产》一书便应运而生，第一版出版后不久，即告售罄。这是我国出版的第一本有关钛白工艺学的专业书籍，至今已经 20 多年了。

20 多年来，我国的硫酸法钛白粉生产，不断壮大，许多工艺都作了革新，装备也得到了相应的改进和换代，品种不断扩大，产量持续上升，质量也有了较大幅度的提高，并在环境保护、减少三废污染、资源综合利用等方面，积累了丰富的经验，所以希望有一本新的钛白工艺方面的书，呼声越来越高。

我国是一个钛资源极为丰富的国家之一，钛矿蕴藏量占世界总储量的 $1/4$ ，为发展钛白工业提供了厚实的物质基础和先天条件。面对大自然的优厚赋予，我国钛白工业的从业人员，都有着一种使命感，希望把钛白工业迅速发展起来。

钛白粉的生产工艺，有硫酸法和氯化法两种。从目前我国科研开发情况看，氯化法的工业化生产，尚须作很大的努力；在今后的

5~10年中,中国将主要依靠硫酸法生产钛白,已成定局。与氯化法相比较,硫酸法较为成熟,而硫酸法的缺点是流程长、原材料消耗多、三废排放量大,需在环保方面做较多的工作。不过,经过几十年的不断改进、换代,硫酸法钛白工艺,已有了可观的进展,许多难点和缺点,已被克服,有些技术经济指标,已可与氯化法不相上下。环保方面,由于政府的支持和督促,已有了初步改善。在这种情况下,如果编辑出版一本新的硫酸法钛白生产与环境治理的书籍,把几十年里积累起来的经验,结合工艺本身,系统地加以阐述,就显得特别迫切和必要。这就是本书编写的动机所在。

南京钛白化工有限公司唐振宁工程师,从事硫酸法生产钛白,历有年所,曾经参与过许多工艺改革工作,对硫酸法钛白工艺,了如指掌,经验丰富。为满足行业内外读者的要求,于工作之余,写成本书,这是非常难能可贵的,爰特为之推荐如上。

居滋善

2000.2.22

内 容 提 要

本书理论联系实际。从我国钛白粉企业以硫酸法为主的国情出发,结合近年来国内外钛白粉工业最新技术进步的实际情况,较全面地阐述了钛白粉的性质、用途、制造工艺技术等,并对酸解、水解、表面处理等关键工序作了较详细的论述,同时对硫酸法生产钛白粉的“三废”治理、废副产品的综合利用、安全、节能和二氧化钛的衍生产品也作了全面介绍,对生产和用户单位具有一定的参考和使用价值。

本书可供从事钛白粉生产、研究、使用部门的技术人员、工人和干部学习或作为培训教材,也可作为大中专院校有关专业师生的参考书和环保、涂料、塑料、造纸、化纤、钛矿开采等行业的参考资料。

目 录

概述	1
第一章 二氧化钛的性质	4
第一节 晶体性质	4
第二节 物理性质	6
第三节 化学性质	9
第四节 光学性质	11
第五节 颜料性质	16
第二章 商品钛白粉的制造	29
第一节 原料	29
第二节 二氧化钛的制造方法	49
第三章 硫酸法钛白粉的生产工艺过程	57
第一节 原料的选择与准备	57
第二节 钛液的制备	63
第三节 水合二氧化钛的制造	108
第四节 水合二氧化钛的水洗与漂白	139
第五节 水合二氧化钛的盐处理	153
第六节 水合二氧化钛的煅烧	160
第七节 二氧化钛的粉碎	167
第八节 二氧化钛的表面处理	168
第九节 产品的包装与运输	204
第四章 氯化法钛白粉的生产工艺过程	206
第五章 钛白粉生产中的环境治理与安全	211
第一节 国内外钛白粉行业环境治理工作的概况	211
第二节 硫酸法和氯化法对环境影响的比较	214
第三节 废气的治理	216
第四节 废水的治理	222
第五节 废渣的治理	231

第六节 废副产品的综合利用	231
第七节 钛白粉生产中的安全与劳动保护	251
第六章 钛白粉生产中的节能措施	255
第七章 产品质量标准	262
第一节 国外标准	262
第二节 国内标准	267
第三节 我国常用的进口钛白粉性能简介	269
第八章 专用钛白粉及二氧化钛的衍生产品	273
第一节 专用钛白粉的生产	273
第二节 二氧化钛的衍生产品	280
第九章 二氧化钛的用途	295
第一节 颜料级钛白粉的用途	295
第二节 非颜料级钛白粉的用途	301
主要参考文献	304

概 述

钛白粉的化学名称为二氧化钛，分子式 TiO_2 ，相对分子质量 79.9，化学质量组成（%）：Ti 59.95、O 40.05。英文名：Titanium White、Titanium Dioxide Pigment；美国化学文摘社登记号 [13463—67—7]；

《色料索引》名称和号码 Pigment White 6 和 77891

二氧化钛是一种重要的无机化工原料，无毒、对健康无害，它是最重要的白色颜料，占全部白色颜料使用量的 80%，它也是钛系的最主要产品，世界上钛资源的 90% 都用来制造二氧化钛，在现代工业、农业、国防、科学技术诸多领域中得到广泛的应用，与人民生活 and 国民经济有着密切的联系。目前全球二氧化钛的年产值约 70 亿美元，是仅次于合成氨和磷酸的第三大无机化学品（以价值计），许多发达的工业国家都把它列入关键化学品行列，在某些国家和地区，其消费量与国民生产总值（GNP）成正比，甚至有的经济学家把钛白粉的消费或人均占有量，作为衡量一个国家的经济发展和人民生活水平高低的重要标志之一。

二氧化钛在单晶时是透明的，之所以是白色的，是因为二氧化钛的粉末对可见光全部波长都有同等程度的强烈反射，所以在可见光的照射下呈现白色。

二氧化钛在已知所有白色颜料中折射率最高（金红石型 2.71、锐钛型 2.55），因而具有极高的不透明度和优良的光学性能和颜料性质。

通常人们把在涂料、油墨、塑料、橡胶、造纸、化纤、美术颜料和日用化妆品等行业中以白色颜料为主要使用目的的二氧化钛称为钛白粉、二氧化钛颜料（Titanium Dioxide Pigment）或钛白，而把在搪瓷、电焊条、陶瓷、电子、冶金等工业部门以纯度为主要使用目的

的二氧化钛称为二氧化钛或非颜料级钛白粉、非涂料用钛白粉。

二氧化钛是白色粉末状多晶型化合物，自然界中有金红石型、锐钛型和板钛型 3 种晶型结构。这 3 种同分异构体人工都能制造，但板钛型极不稳定，无论是天然的还是合成的都没有实用价值，工业上主要利用前两种晶型，大量生产各种不同用途的钛白粉。

钛白粉的工业生产方法有硫酸法和氯化法两种。硫酸法的生产工艺开发较早，它对钛的原料质量要求不高，设备简单、工艺成熟、锐钛型和金红石型都能制造，缺点是工艺流程长，“三废”排放量大。氯化法的生产工艺是开发较晚的新工艺，产品质量好、工艺流程短、“三废”排放量少，缺点是对钛原料的质量要求高、工艺复杂、对设备材质要求很严格，而且只能生产金红石型不能生产锐钛型。

目前世界钛白粉生产总量中的 56% 为氯化法产品，其中 70% 以上产自美国杜邦公司、克尔麦吉公司和美资美联化学公司（前 SCM 公司），其他国家的钛白粉工厂仍以硫酸法为多数。但是硫酸法经过多年的努力和不断的完善，其产品质量可以与氯化法产品媲美，而且能生产出氯化法难以生产的锐钛型钛白粉，后者在造纸、化学纤维消光、光催化等领域中金红石型还难以取代它。因此氯化法在近期内还不能完全取代硫酸法，今后硫酸法的生命力，主要取决于“三废”治理的效果和环境保护措施的进一步完善，“三废”治理效果好，环境保护措施得力，硫酸法还是有它的生命力。而氯化法的进一步发展关键在于开发新的原材料和降低原材料成本。

钛元素在 1790 年才被发现，由于当时提取的困难和寻求适当的用途，曾经把它当作稀有元素，直到 20 世纪初，即钛元素发现后的 100 多年，二氧化钛才被当作白色颜料使用。钛白粉的初期产品几乎都是锐钛型，金红石型钛白粉的开发成功，使钛白粉工业得到巨大的发展，1934~1959 年期间，世界钛白粉的生产能力平均每年以 12% 的速度增长，1934 年为 225kt，到 1976 年则达 2500kt，1995 年为 3884kt。由于金红石型的优异光学性质和颜料性能，目前世界钛白粉总量中 75%~80% 都是金红石型。

钛白粉是一个精细化工产品，无论硫酸法还是氯化法，其工艺技

术都十分复杂，不仅在加工过程中对纯度要求很高，而且对其晶型、粒径、粒径分布、颜料和光学性能要求都很严格，加上这两种方法的工厂建设投资成本都很高，因此钛白粉的生产都集中垄断在西方少数几个大公司手中。目前世界钛白粉总生产能力的 86% 为七大公司所拥有，前三家（美国的杜邦、英国的二氧化钛集团和美联化学）就占 51.6%。

我国钛资源很丰富，储量位居世界之首，国内钛白粉的总生产能力只有 17.5 万 t/a，共有 50 余家生产企业，全部是硫酸法（氯化法只有一家尚未正常开工），除 7 家万吨级的工厂外，其余均是 1000~5000t/a 的小型企业。品种和质量与国外先进企业尚有较大的差距，“三废”治理还不完善，绝大部分的品种是锐钛型，每年仍要进口 80~90kt 才能满足国内各行业的需求。因此我国的钛白粉工业在研究、开发氯化法的同时，如何进一步提高、完善现有硫酸法的产品质量和生产工艺、装备水平，搞好“三废”治理工作，是我国民族钛白粉工业进一步发展的重要举措。

第一章 二氧化钛的性质

第一节 晶体性质

二氧化钛是一种多晶型的化合物，在自然界中有 3 种结晶形态：金红石型、锐钛型和板钛型。

板钛型在自然界中很稀有，属斜方晶系，是不稳定的晶型，在 650℃ 左右即转化为金红石型，因而没有工业价值。板钛型可以从烷基钛或钛酸钠与氢氧化钾或氢氧化钠，在压热器内，于 200~600℃ 下，经过数天即可制得板钛型二氧化钛。

金红石型和锐钛型为同一晶系，都属于四方晶系，但具有不同的晶格，因而 X 射线图像也不同，锐钛型二氧化钛的衍射角 (2θ) 位于 25.5°，金红石型二氧化钛的衍射角 (2θ) 位于 27.5°。金红石型晶体细长，呈棱型晶体，通常是孪晶，而锐钛型一般近似规则的八面体。图 1-1 为二氧化钛的 3 种晶型形态示意图。

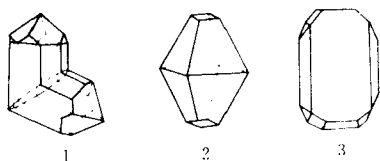


图 1-1 二氧化钛晶型形态示意图
1—金红石型；2—锐钛型；3—板钛型

无论金红石型还是锐钛型，它们每个钛原子都位于八面体的中心，并且被 6 个氧原子环绕，但是锐钛型分子的八面体上有四个共用边，而金红石型只有两个共用边。这就是说金红石型的单位晶格，由 2 个二氧化钛分子组成；锐钛型是由四个二氧化钛分子组成。所以金红石型比起锐钛型，由于其单位晶格较小而紧密，故具有较大的稳定性和相对密度，因此具有较高的折射率和介电常数以及较低的热传导性。在自然界中，这些晶体通常都含有少量的杂质，使晶格不完整，有缺陷，在这种情况下有时会对二氧化钛的色光有较大的影响。

金红石型和锐钛型的晶型结构，有多种版本的图解方式。图 1-2 为最近一种较新的 2 种晶型结构示意图。

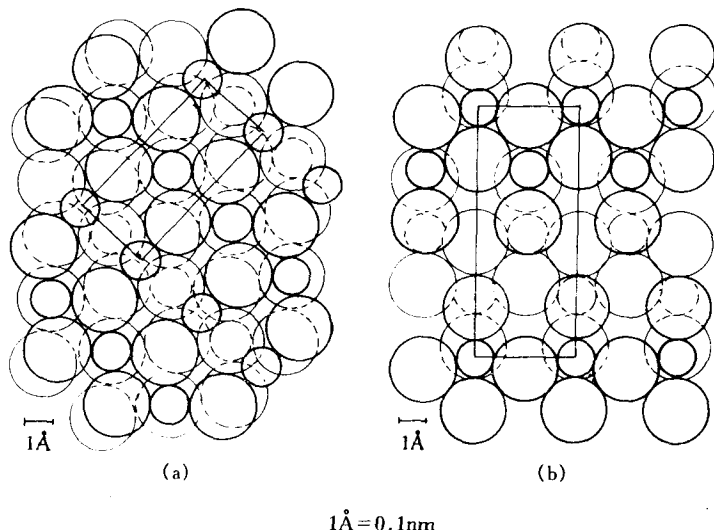


图 1-2 金红石型和锐钛型二氧化钛的晶型结构示意图
(a) 金红石型；(b) 锐钛型二氧化钛

二氧化钛的 3 种同分异构体虽然都能人工制造，但只有金红石型最稳定，也只有金红石型可以通过热转化中获得。天然板钛矿在 650°C 以上即转换成金红石型，锐钛矿在 915°C 左右也能转变成金红石型，如果添加适当的促进剂，转变温度可降到 700°C 左右。这种热转化是渐进的，不可逆的，从锐钛型转化成金红石型大约要释放出 12.6kJ/mol 的热量。这种相变有时与二氧化钛的粒径有关，颗粒尺寸越小，相变温度越低，有资料表明，纳米级的二氧化钛的相变温度可低于 600°C 。

表 1-1 为 3 种不同晶型结构二氧化钛的晶体性质。

工业上常用的锐钛型和金红石型二氧化钛由于其晶体性质的差异，它们的物性差别也较大，应用范围也不同。表 1-2 为工业锐钛型和金红石型二氧化钛的性质。

表 1-1 3 种晶型二氧化钛的晶体性质

性 质	锐 钛 型	板 钛 型	金 红 石 型
晶型	四方晶系	斜方晶系	四方晶系
旋光	单轴负电性	双轴正电性	单轴正电性
晶形	锥形	片形	针形
相对密度 / (g/cm ³)	3.9	4.0	4.23
莫氏硬度	5.5~6	5.5~6	6~6.5
晶胞	$D_{4h}^{19} 4\text{TiO}_2$	$D_{2h}^{15} 8\text{TiO}_2$	$D_{4h}^{14} 2\text{TiO}_2$
晶格尺寸/nm			
<i>a</i>	0.3785	0.9166	0.4584
<i>b</i>		0.5436	
<i>c</i>	0.9514	0.5135	0.2953
Ti-O 间距离/nm	0.1946		0.1959

表 1-2 2 种晶型二氧化钛的性质比较

性 质	锐 钛 型	金 红 石 型
颜料型二氧化钛		
外观	光亮的白色粉末	
折射率	2.55	2.71
二氧化钛含量/%	95~99	80~98.5
相对密度 / (g/cm ³)	3.70~3.85	3.75~4.15
吸油量 / (g/100g)	20~24	17~40
着色力 (雷诺数 <i>Re</i>)	1300~1350	1500~1850
平均晶体粒径/ μm	0.14~0.15	0.17~0.24
表面积 ^① / (m ² /g)	10~14	7~30
晶体状二氧化钛		
相对密度 / (g/cm ³)	3.87	4.24
莫氏硬度	5.5~6	6~6.5
压缩系数		0.53~0.58
大气中熔点/℃	转化成金红石型	1825
比热容 / [kJ / (kg·K)]	0.71	0.71

① 氮吸附法：用 Strömlin 面积测定仪分析。

表 1-1 和表 1-2 中的晶格常数，引用不同资料可能有些差异，除分析时所用的样品不同，分析误差也是因素之一。工业上采用不同的工艺过程，添加不同的助剂，可以生产出金红石型、锐钛型或混晶型的二氧化钛。

第二节 物 理 性 质

1. 相对密度

二氧化钛的相对密度随其结晶形态、粒径大小、杂质含量、化学

组成，特别是与表面处理剂及处理量大小有关，在制造过程中，随煅烧温度的提高和煅烧时间的延长而增大。它的假密度随其粒径大小、粒径分布和分散性能的变化而变化。在常用的白色颜料中，二氧化钛的相对密度最小，同等质量的白色颜料，二氧化钛的表面积最大，颜料体积最高。表 1-3 为白色颜料的相对密度。

表 1-3 常见白色颜料的相对密度

颜料名称	相对密度 / (g/cm ³)	颜料名称	相对密度 / (g/cm ³)
锐钛型二氧化钛	3.8~3.9	硫酸铅	6.4~6.6
金红石型二氧化钛	4.2~4.3	氧化锌	5.5~5.7
板钛型二氧化钛	4.12~4.23	锌钡白	4.2~4.3
碱式碳酸铅	6.8~6.9	硫化锌	4.0

2. 熔点和沸点

由于锐钛型和板钛型二氧化钛在高温下都会转变成金红石型，因此板钛型和锐钛型二氧化钛的熔点和沸点实际上是不存在的。只有金红石型二氧化钛有熔点和沸点，金红石型二氧化钛的熔点为 1850℃、空气中的熔点 (1830 ± 15)℃、富氧中的熔点 1879℃，熔点与二氧化钛的纯度有关。金红石型二氧化钛的沸点为 (3200 ± 300)°K，在此高温下二氧化钛稍有挥发性。

3. 介电常数

由于二氧化钛的介电常数较高，因此具有优良的电学性能。在测定二氧化钛的某些物理性质时，要考虑二氧化钛晶体的结晶方向。例如，金红石型的介电常数，随晶体的方向不同而不同，当与 C 轴平行时，测得的介电常数为 180，与此轴呈直角时为 90，其粉末平均值为 114。锐钛型二氧化钛的介电常数比较低只有 48。

4. 电导率

二氧化钛具有半导体的性能，它的电导率随温度的上升而迅速增加，而且对缺氧也非常敏感。例如，金红石型二氧化钛在 20℃ 时还是电绝缘体，但加热到 420℃ 时，它的电导率增加了 10⁷ 倍。稍微减少氧含量，对它的电导率会有特殊的影响，按化学组成的二氧化钛 (TiO₂) 电导率 < 10⁻¹⁰ S/cm，而 TiO_{1.9995} 的电导率只有 10⁻¹ S/cm。

金红石型二氧化钛的介电常数和半导体性质对电子工业非常重要，该工业领域利用上述特性，生产陶瓷电容器等电子元器件。

5. 硬度

在以 10 分制标度的莫氏硬度计时，锐钛型二氧化钛的硬度为 5.5~6.0，金红石型二氧化钛为 6~6.5。硬度与二氧化钛的晶型结构有关，在生产中与产品的纯度和煅烧温度有关，温度高容易烧结，硬度也随之增高。金红石型二氧化钛的硬度高，难粉碎，不适用于化学纤维消光，因为它对喷丝孔的磨损率较高，同样也不推荐用于照相凹板印刷的油墨中，因为金红石型二氧化钛对辊筒的磨损较大。

6. 吸湿性

二氧化钛虽具有亲水性，但吸湿性不太强，锐钛型的吸湿性比金红石型要大一些。例如，锐钛型和亚麻仁油调配成的漆膜，在水中立即分离，由金红石型配成的漆膜则可以保持数分钟。二氧化钛的吸湿性还与其表面处理时的处理剂性质有关，与其表面积的大小也有一定的关系，表面积大的当然吸湿性也略高。

7. 热稳定性

二氧化钛属于热稳定性的化合物，在真空下强热时会有轻微的失氧现象，并伴随显出暗蓝色，失去氧的二氧化钛的化学组成，仅相当于 $\text{TiO}_{1.97}$ ，该反应是可逆的，冷却后会恢复白色的 TiO_2 。金红石型和锐钛型二氧化钛的主要物理性质详见表 1-4。

表 1-4 二氧化钛的主要物理性质

项 目	锐 钛 型	金 红 石 型
相对密度/(g/cm ³)	3.8~3.9	4.2~4.3
表观密度/(g/cm ³)	0.6~0.7	0.7~0.8
莫氏硬度	5.0~6.0	6.0~7.0
介电常数	48	114
熔点/℃		1850
空气中熔点/℃		1830±15
富氧中熔点/℃		1879±15
沸点/K		3200±300
比热容(25℃)/[kJ/(kg·K)]	0.71	0.71
热导率/W/(m·K)	1.80	0.620

续表

项 目	锐 钛 型	金 红 石 型
溶解热/(kJ/mol)	649±31.4	
生成热/(kJ/mol)	-944.5	
润湿热/(J/cm ²)		5.5×10^{-5}
摩尔标准热容/[J/(mol·℃)]	56.98	56.48
摩尔标准热焓/[J/(mol·℃)]	49.95±0.4	50.24±1.5
摩尔标准熵/[J/(mol·℃)]	-944.5	-917.16±6.3
升华热(25℃)/J/g	7264.1	
摩尔标准自由能/(kJ/mol)	-889.3	
汽化热/(J/g)	3768.1±314	
荧光性	没有	强

第三节 化 学 性 质

二氧化钛的化学性质极为稳定，是一种偏酸性的两性氧化物。常温下几乎不与其他元素和化合物作用，对氧、氨、氮、硫化氢、二氧化碳、二氧化硫都不起作用。也不溶于水、稀酸、脂肪酸和其他有机酸及弱无机酸，只微溶于氢氟酸，在长时间高温煮沸下才溶于浓硫酸，微溶于碱和热硝酸，在某些碱类的水溶液中的溶解度见表 1-5。

表 1-5 二氧化钛在某些碱类中的溶解度

溶 剂	TiO ₂ 的溶解度/ (mg/L)	溶 剂	TiO ₂ 的溶解度/ (mg/L)
10% NaOH 溶液	20~25	30% K ₂ CO ₃ 溶液	20
36% NaOH 溶液	60~100	饱和 KHCO ₃ 溶液	7000
10% KOH 溶液	300~450	饱和 Na ₂ CO ₃ 溶液	不溶
40% KOH 溶液	700~900	饱和 K ₂ CO ₃ 溶液	300
10% NaHCO ₃ 溶液	250		

二氧化钛对酸的作用是微弱的，在热硫酸中的溶解速度随着水合二氧化钛煅烧温度的提高而降低，一般情况下，煅烧温度超过 1000℃ 就很难溶于热硫酸和盐酸，而煅烧温度低于 700℃，15min 左右就能溶于浓硫酸。但是如果加入过氧化氢、硫酸铵或碱金属的硫酸盐，溶解速度可加快，这是因为硫酸铵等添加剂的加入，使硫酸的沸点增高，因此加快了二氧化钛的溶解速度。二氧化钛与硫酸和氢氟酸