

硫酸法钛白生产

裴润等编

化学工业出版社

硫酸法钛白生产

裴 润 等编

化学工业出版社

本书着重介绍硫酸法生产钛白的工艺过程,并对盐处理、煅烧、粉碎、包膜等过程进行了讨论。书中全面阐述了钛白的各项性能指标,最后讨论了生产过程中使用的主要设备和分析方法;对用于化工、轻工、冶金、电器、建材等工业部门的钛白,对其生产过程作了必要的比较,供各生产厂和使用单位参考。本书可供钛白生产厂的工人和技术人员阅读,也可作为培训教材使用。

参加编写人员有:沈宗琦(绪论,第1~4章)、张在皓(第5章)、吴永宝(第6~10章)、裴润(第11~12章)、王广元(第13章)、李瑞兰(第14章)。裴润负责全书审定工作。

硫酸法钛白生产

裴 润 等 编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $15^{3/8}$ 字数341千字印数1—1,650

1982年2月北京第1版1982年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3344定价1.60元

目 录

绪论	1
第一章 二氧化钛的性质、用途和制法	4
第一节 二氧化钛的性质	4
第二节 二氧化钛的用途	24
第三节 二氧化钛的制法	34
第二章 含钛矿石及其富集方法	47
第一节 含钛矿石	47
第二节 含钛矿石的选矿	53
第三节 含钛矿石的富集	55
第四节 钛铁矿和富钛料的品质评价	58
第三章 钛液的制备	60
第一节 钛液制备的一般方法	60
第二节 酸解工艺原理	61
第三节 钛液制备工艺操作	69
第四章 钛液的净化	80
第一节 沉降	80
第二节 结晶	92
第三节 硫酸亚铁的分 离	96
第四节 钛液的过滤	97
第五章 钛液的水解	101
第一节 水解工艺基本原理	101
第二节 影响水解的因素	109
第三节 浓钛液的制备——真空浓缩	119
第四节 晶种的制备	121

第五节 水解的方法和操作	131
第六章 偏钛酸的水洗	133
第一节 偏钛酸水洗的工艺流程及正常操作	133
第二节 影响偏钛酸水洗的因素	135
第三节 水洗过程不正常情况及其处理方法	141
第七章 偏钛酸的漂洗	142
第一节 锌粉漂白	143
第二节 三价钛盐漂白	146
第三节 漂白诸因素的讨论	149
第八章 偏钛酸的盐处理	151
第一节 锐钛型颜料钛白的盐处理	151
第二节 金红石型钛白的盐处理	152
第三节 其他钛白品种的盐处理	159
第四节 各种盐处理剂的配合使用	160
第五节 二氧化钛溶胶的制备	163
第六节 盐处理的操作管理	166
第九章 偏钛酸的煅烧	170
第一节 偏钛酸煅烧的物理化学变化	171
第二节 煅烧条件对颜料性能的影响	180
第三节 煅烧过程的操作管理	184
第四节 燃料的燃烧及其装置	189
第五节 回转窑的强化途径	191
第六节 煅烧新工艺	194
第十章 二氧化钛的粉碎	197
第一节 二氧化钛的光学及颗粒特性与颜料 性能之关系	197
第二节 二氧化钛粉碎的工艺流程及操作	209
第三节 二氧化钛的粉碎用助剂	226
第四节 钛白粉粒度的测定	230

第十一章	钛白的后处理	235
第一节	钛白后处理的意义	235
第二节	钛白的粒度分级	240
第三节	表面处理——包膜	244
第四节	钛白浆液的过滤、洗涤和干燥	255
第十二章	废副产物的处理和综合利用	259
第一节	绿矾的利用	259
第二节	稀硫酸的利用	262
第三节	废气的处理	266
第四节	酸解残渣的处理	271
第五节	酸性废水的处理	272
第六节	钛白生产中的回收	275
第十三章	主要设备	277
第一节	反应器	277
第二节	液固分离设备	281
第三节	蒸发与干燥设备	320
第四节	回转窑	330
第五节	粉碎机械	340
第六节	物料的风送	366
第十四章	钛白生产的全流程分析	375
第一节	原辅材料的分析	375
第二节	中间控制分析	428
第三节	钛白成品的主要特性指标及分析检验	454
附录一	国外锐钛型钛白牌号对照表	479
附录二	国外金红石型钛白牌号对照表	481

绪 论

二氧化钛是钛系的最重要产品之一，也是一种重要的化工原料，与国民经济有着密切关系。钛资源的百分之九十是用于制造二氧化钛，二氧化钛消耗量的多寡，可以衡量一个国家生活水平的高低。

二氧化钛俗称钛白，因为它不但物理化学性质十分稳定，而且还具有优良的光学、电学特性和卓越的颜料性能，是当前一种最佳的白色颜料。它的一些其他特性，也使它在现代工业、现代农业、现代国防和现代科学技术方面得到了越来越广泛的应用。

有关钛白制备和性能的研究，始于1824年。由于提取的困难和寻求适当的用途，直至1910年，即钛元素发现一百多年之后，才分别由挪威的杰布森（Jebsen）与法鲁普（Farup）、法国的罗西（A. J. Rossi）与美国的巴顿（L. E. Barton）共同完成了用硫酸法及熔融法从钛铁矿制备二氧化钛的生产工艺研究。1916年在挪威的菲特烈斯德（Fredrikstad）建成了世界上第一个年产一千吨含25%二氧化钛的复合颜料工厂。1918年美国的钛颜料公司（Titanium Pigment Co.）在尼亚加拉瀑布城（Niagara）建厂，并于1919年开始生产二氧化钛复合颜料。在此期间，由于第一次世界大战和当时硫酸法工艺存在的缺陷，二氧化钛工业的发展速度非常缓慢。1921~1923年法国的布卢姆菲尔德（Blumenfeld）首创采用稀释法晶种，对钛的硫酸盐溶液水解制备水合二氧化钛的工

艺进行了重大改革，由法国的塞恩-米卢兹公司 (Thann et Milhouse) 于1923年采用后生产出含96~99% TiO_2 的颜料钛白。至于纯二氧化钛的生产，是由美国国家铝业公司 (National Lead Industries) 在1925年完成的。1930年麦克伦堡 (Meklenberg) 采用外加碱中和晶种，对硫酸盐水解法制备钛白的工艺作了又一次改革，接着硫酸法的工艺从各方面得到不少改进，更趋完善，促使钛白的成本不断降低，而产品质量大幅度提高，远远超过了其他白色颜料；至1951年加拿大魁北克 (Quebek) 铁钛公司开始以商品位的高钛渣 (含 TiO_2 71~90%) 作硫酸法钛白的原料，为钛白生产减少了废副产品，并提供了新的原料路线。所有这些，使钛白工业得到了优越的发展条件，于是便进入了突飞猛进的发展阶段。世界钛白生产能力1930年为22.5万吨，1940年为51.6万吨，至1975年猛增到264.9万吨，1980年达到300万吨左右。据资料推测，到2000年世界钛白的需要量为810万吨。

钛白的初始产品几乎都是锐钛型的，金红石型被认为难得无法制造。1930~1937年，在捷克用晶种法水解钛的硫酸盐溶液及将四氯化钛加热的方法首先制备出金红石型钛白。美国匹兹堡板玻璃公司 (Pittsburg Plate Glass Co.) 在1940年也用四氯化钛溶液制出了金红石型钛白。从1941年起美国组织了金红石型二氧化钛工业规模的生产，并向市场提供了产品。由于金红石型钛白的颜料性能比锐钛型更为优良，所以人们进行了大量的研究。目前锐钛型钛白与金红石型钛白产量比约为3:7。

在五十年代又出现了氯化法钛白的生产，此法流程短，产品质量优良，也促使硫酸法的进一步改革。硫酸法的产品性能可与氯化法相媲美，在经济上仍暂占优势，世界上约有

百分之七十的钛白仍采用硫酸法来生产(美国例外);今后硫酸法有无生命力,有赖于它的经济性、环境保护措施及产品质量的进一步提高。

六十多年来,硫酸法生产钛白虽然有成百上千个专利和改进,但其基本工艺仍未摆脱1910年的雏型。钛白生产工艺流程长,操作要求精细,生产技术繁杂,几乎要使用所有的化工单元设备,测试手段要求多,建厂投资也很高。这是由于钛白生产不仅要求化学纯度高,而且尚须具有确定的晶型、光学特性和其他应用性能。上述特点使钛白工业目前仍集中在少数工业技术先进的国家内生产,其规模多在2~10万吨/年之间。目前世界上约有二十多个国家,五十多家公司,一百多家工厂生产钛白(见附录一)。我国有极其丰富的钛资源,钛白工业有着极宽广的发展前景。

第一章 二氧化钛的性质、 用途和制法

第一节 二氧化钛的性质

一、二氧化钛的结晶特征

1. 结晶形态

二氧化钛是一种多晶型化合物，其质点呈规则排列，具有格子构造。它有三种结晶形态：板钛型、锐钛型和金红石型。

板钛型是不稳定的晶型，在 650°C 以上会直接转化为金红石型。板钛型只存在于自然界的矿石中，数量也不多。它不能用合成的方法来制造，在工业上没有实用价值。

锐钛型在常温下是稳定的，但在高温下却要向金红石型转化。其转化温度视制造方法及煅烧时是否加有抑止剂或促进剂等条件而定。一般说来，在 165°C 以下几乎不转化，超过 730°C 时转化得很快。锐钛型既存在于自然界的矿石中，又可用人造的方法来制得。

金红石型是二氧化钛最稳定的结晶形态，它的结构致密，与锐钛型相比有较高的硬度、密度、介电常数与折光率。这些特点是由于二氧化钛在完成金红石型转化时发生了晶体表面收缩的缘故。金红石矿在自然界中为数不多，多为人工制造。

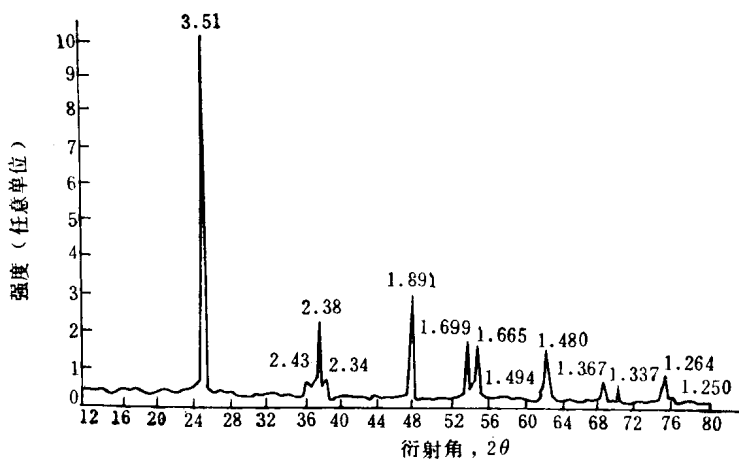


图 1-1 TiO_2 晶型X射线衍射图

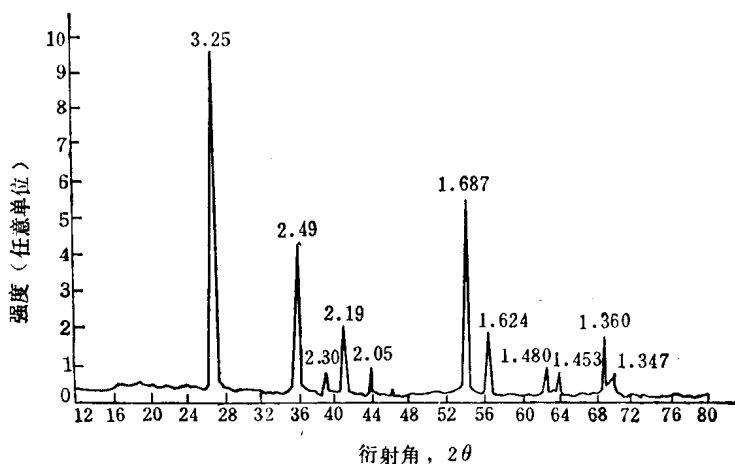


图 1-2 金红石型 TiO_2 晶型X射线衍射图

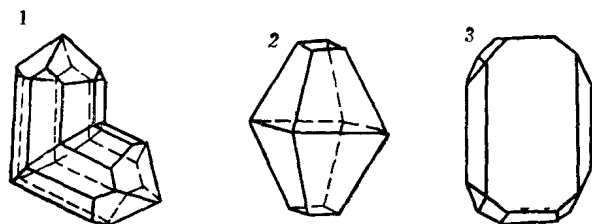


图 1-3 二氧化钛结晶形态图
1—金红石型；2—锐钛矿；3—板钛矿

× 射线衍射法是确定二氧化钛晶型最有效的方法（图 1-1、1-2）。图 1-3 显示了二氧化钛的三种结晶形态。

2. 结晶体系

构成二氧化钛的质点，在三度空间内，以固定距离作规则的格子状排列。结晶晶系的不同排列，取决于其外表几何形态的不同与物理化学性质上的差异。无论是板钛型、锐钛型还是金红石型的晶体中，每一个钛原子都被六个氧原子所包围。

板钛型属斜方晶系，每个单一晶格中有八个二氧化钛分子，它有两个共棱边。

金红石型和锐钛型同属正方晶系。它们的钛原子都位于八面体的中心，即位于晶格的重心，其周围的六个氧原子都位于八面体的棱角处，所不同的是金红石型只有两个共棱边，而锐钛型有四个共棱边，也就是金红石的单一晶格是由两个二氧化钛分子组成的，而在锐钛型的单一晶格中有四个二氧化钛分子。其晶体结构见图 1-4 和 1-5。

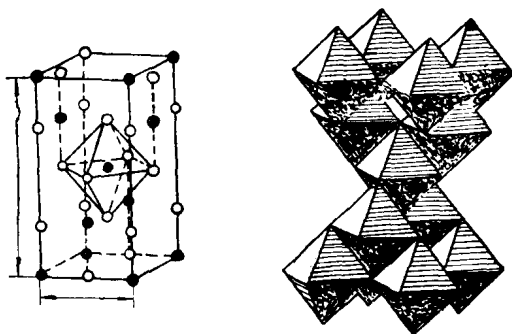


图 1-4 锐钛型 TiO_2 晶体结构

●—钛；○—氧

3. 晶格常数

晶格常数是指组成空间格子的最小单位——平行六面体（晶胞）棱间的夹角 α 、 β 、 γ 及棱长 a 、 b 、 c （图1-6）。

三种晶型的晶格常数见表1-1。由于金红石型的晶格常数比锐钛型小，所以金红石型比锐钛型更稳定，紧密度更小。

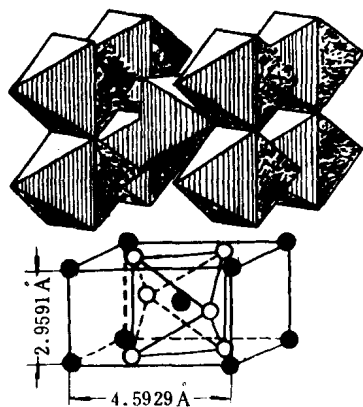


图 1-5 金红石型 TiO_2 晶体结构

●—钛；○—氧

各种资料所引用的晶格常数数据不一，除分析误差外，所用的基准物不同也是一个因素，因为二氧化钛中所含的杂质会有影响。添加不同的助剂（抑止剂、调整剂或促进剂）

表 1-1 二氧化钛的结晶特征

晶型	锐钛型	金红石型	板钛型
晶系	正 方	正 方	斜 方
晶形	锥 形	针 形	板 形
晶格常数	$a = 3.78 \text{ \AA}$ $c = 9.47 \text{ \AA}$ $a : c = 1 : 0.694$ $2\theta = 25.5^\circ$	$a = 4.58 \text{ \AA}$ $c = 7.95 \text{ \AA}$ $a : c = 1 : 1.72$ $2\theta = 27.5^\circ$	$a : b : c = 0.842 : 1 : 0.944$ $a = 9.2 \text{ \AA}$ $b = 5.44 \text{ \AA}$ $c = 5.14 \text{ \AA}$
Ti—O 原子间距离	1.946	1.959	

注： 2θ 为衍射角。

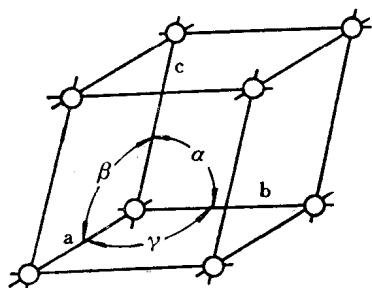


图 1-6 晶胞示意图

可制造出金红石型、锐钛型或混合晶型等不同晶型的二氧化钛产品来。

二、二氧化钛的主要物理常数

1. 比重

二氧化钛的比重随其化学组分、结晶形态和粒子大小的变化而变化，同时也随着水合二氧化钛煅烧温度的提高、煅烧时间的增长而增大，它的假比重（散比重与抖实比重）变化幅度很大，随着粒度的变细而急剧降低。因为粒度越细，则粒子与粒子间空隙所占的相对体积便越大。为了衡量同等重量样品所占体积的大小，常常采用视比

容这个指标，这是指单位重量样品所占的体积（厘米³/克），其数值应为假比重的倒数。在常用白色颜料中，二氧化钛的比重最小（表1-2）。

表 1-2 几种常见白色颜料的比重

颜 料 名 称	真 比 重 克/毫升	假 比 重 克/毫升
钛白TiO ₂ （锐钛型）	3.8~3.9	0.6~0.7
（金红石型）	4.2~4.3	0.7~0.8
（板钛型）	4.12~4.23	
铅白（碱式碳酸铅）2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	6.8~6.9	
硫酸铅PbSO ₄	6.4~6.6	
氧化锌ZnO	5.5~5.7	
锌钡白ZnS·BaSO ₄	4.2~4.3	
硫化锌ZnS	4.0	

2. 硬度

二氧化钛的硬度是指它对外加机械作用力的抵抗能力，通常以十分制标度的莫氏硬度计度量，它的数值仅表示各种晶体硬度的级别，并不表示其真实比值。

二氧化钛的莫氏硬度，锐钛型为5.0~6.0，金红石型为6.0~7.0。硬度值与它的制备工艺条件、产品纯度及烧结现象等有关。金红石型的硬度较高，影响了它粉碎时的研磨效果，容易使粉碎设备磨损，并污染产品。

3. 介电常数

二氧化钛介电常数大，故具有优良的电学性质。在外电场的作用下，其离子之间相互作用，形成了极其强烈的局部内电场，在这个内电场的作用下，离子外层电子轨道发生了强烈的变形，离子本身也随之发生了很大的位移。二氧化钛的

晶型及所含微量杂质等都对介电常数影响很大。例如金红石

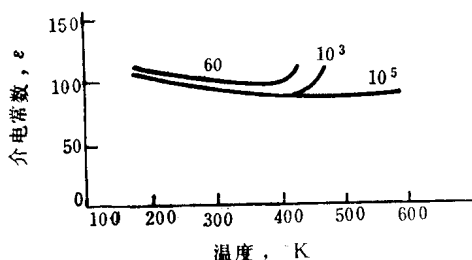


图 1-7 二氧化钛介电常数与温度变化关系图

型的介电常数为 114, 而锐钛型仅为 48。二氧化钛的介电常数还随着外界温度及电场频率的变化而变化, 见图 1-7 和 1-8。

4. 导电性

二氧化钛的导

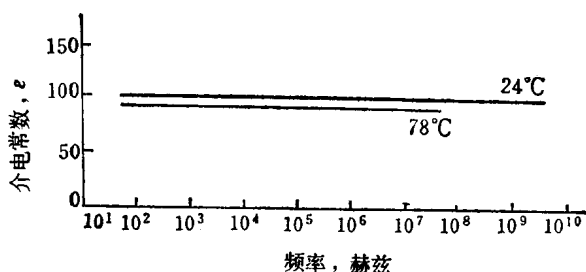


图 1-8 二氧化钛介电常数与频率变化关系图

电性介于导体与绝缘体之间, 是构成电流通道的 n 型半导体, 其导电率在空气中随温度的升高而增大, 并与结晶形态有关。例如在室温下它的电导率非常小, 甚至在 30°C 时还是一个好的绝缘体, 温度升到 420°C , 电导率能提高 10^7 倍。

由于辐射能等作用, 二氧化钛失去少量氧时, 对其电导率有特殊影响, 按化学计量组成的二氧化钛 (TiO_2) 电导率为

10^{-10} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ ，而 $\text{TiO}_{1.9995}$ 的电导率只有 10^{-1} 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$ 。二氧化钛主要电学性能见表1-3。

5. 熔点

熔点系指金红石型二氧化钛而言，因为在高温下，锐钛型和板钛型都转变为金红石型。熔点的数值各资料记载不

表 1-3 二氧化钛的电学性能

项 目 \ 晶 型	金 红 石 型	锐 钛 型
介电常数		
颜料	114	48
单晶a方向	170	—
c方向	86	—
损耗因素		
a方向	0.0110~0.0002	—
c方向	0.35~0.0016	—
空气中电导率, 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$		
室温时	—	$10^{-13} \sim 10^{-14}$
500℃时	5.5×10^{-8}	—
1200℃时	—	0.12
电导率 (单晶), 欧姆 $^{-1}$ 厘米 $^{-1}$		
a方向 { 30℃	10^{-10}	—
227℃	10^{-7}	—
c方向 { 30℃	10^{-13}	—
227℃	10^{-6}	—
击穿电压, 伏/密尔	600~700	—
偶极矩, 德拜	2.8~3.3	
磁化率	$0.078 \sim 0.089 \times 10^{-6}$	—