

■ 刘华 胡文启 编著

钛白粉的生产应用

■ 科学技术文献出版社

钛白粉



钛白粉的生产 and 应用

刘 华 胡文启 编著

科学技术文献出版社

(京)新登字130号

内 容 简 介

本书以硫酸法生产钛白粉为重点,叙述了钛白粉的应用性能、原理、两种工业生产路线的区别、生产工艺控制的要点以及钛白粉广泛应用领域和国内外对硫酸法生产钛白粉过程中三废治理途径。

本书注重理论上的探索和推导,力图成为产品型种设计的依据,引发读者从理论上深入研究和理解钛白粉生产工艺的“设计原理”,以满足日益扩大应用领域的要求。

钛白粉的生产和应用

刘 华 胡文启 编著

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路15号 邮政编码100038)

北京建外印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 32开本 4.125印张 87千字

1992年8月第1版 1992年8月第1次印刷

印数:1—2000册

科技新书目:269—124

ISBN 7-5023-1678-7/TQ·33

定 价:3.00元

前 言

地球上蕴藏着极为丰富的钛资源，在构成地球的元素中，钛的丰度占第九位。钛的最重要的工业制品有两个：二氧化钛（俗称钛白）和金属钛。

钛白粉是最佳的白色颜料，号称白色之王。广泛用于涂料、塑料、造纸、油墨、橡胶、化学纤维和化妆品。最近又不断有新领域的开发。

1791年Gregor在分析砂铁的时候发现了一种新的白色氧化物，其后这一物质被确定为二氧化钛。1912年Jeboln和Farup确立了从矿石生产白色颜料的硫酸法，并从1916年在挪威开始工业化生产。1940年以后，氯化法进入了工业性试验阶段，1958年在美国开始工业化生产。当前，硫酸法与氯化法并存是钛白生产的两种主要工艺路线。

1985年，世界钛白粉总产量230万吨，其中硫酸法142.4万吨，氯化法87.6万吨，金红石型钛白占总产量的75%，锐钛型钛白占总产量的25%。

目 录

前 言

第一章 钛白粉的性质

一、钛白粉的物理性质	(1)
二、钛白粉的化学性质	(4)
三、钛白粉的光学性质	(5)
四、钛白粉的粒度和粒度分布	(8)
1. 粒径和粒度分布与分散性的关系	(10)
2. 粒径和粒度分布与遮盖力、消色力的关系	(11)
3. 粒径和粒度分布与光泽的关系	(13)
4. 粒径和粒度分布与色调的关系	(14)
五、钛白粉的表面性质	(16)
1. 钛白粉在水性介质中的分散性	(16)
2. 钛白粉在 高 分 子 溶 液 中 的 分 散 性	(17)
3. 钛白粉的耐久性和耐候性	(19)

第二章 钛白粉的硫酸法生产路线

一、原料准备	(22)
二、硫酸氧钛溶液的制备	(30)
三、水合二氧化钛的制备	(53)
四、煅烧和后处理	(70)

第三章 三废治理和综合利用

- 一、最古老最原始的方法：直接排放和堆埋地下.....(88)
- 二、浓废酸和硫酸亚铁结晶的处理路线.....(88)
 - 1. 浓废酸.....(88)
 - 2. 硫酸亚铁结晶的综合利用.....(94)
- 三、减少废酸量和再生废酸的新探索.....(95)
 - 1. 钛铁矿液相酸解法.....(95)
 - 2. 新型废酸浓缩装置的诞生.....(95)
- 四、废气和废水及废渣的治理.....(95)
 - 1. 酸解尾气的治理.....(95)
 - 2. 转窑尾气的治理.....(96)
 - 3. 酸性废水的治理.....(97)
 - 4. 废渣的治理.....(97)

第四章 钛白粉的氯化法生产路线

- 一、原料.....(98)
- 二、氯化制备四氯化钛及其精制.....(100)
- 三、气相氧化制备二氧化钛及后处理.....(104)

第五章 钛白粉的应用

- 一、钛白粉的消费结构.....(109)
- 二、钛白粉品种的分类.....(110)
 - 1. 国际标准.....(110)
 - 2. 美国标准.....(113)
 - 3. 日本标准.....(114)

4. 日本工业标准·····	(115)
5. 中华人民共和国国家标准UDC·····	(116)
6. 几个公司产品说明举例·····	(118)
三、钛白粉在涂料、塑料和造纸等行业中的应用·····	(120)
1. 钛白粉在涂料行业的应用·····	(120)
2. 钛白粉在塑料中的应用·····	(121)
3. 钛白粉在造纸中的应用·····	(121)
4. 钛白粉在印刷油墨上的应用·····	(122)
5. 钛白粉在化学纤维中的应用·····	(122)
6. 钛白粉在橡胶和搪瓷工业上的应用·····	(122)
四、其它应用·····	(122)
参考文献·····	(123)

第一章 钛白粉的性质

纯净二氧化钛的性质和钛白颜料的性质，两者既有内在的联系，又有不同。前者是纯二氧化钛的性质，现代的钛白颜料的许多性能，特别是它的表面性质，和纯二氧化钛相比，已毫无共同之处。它们是钛白粉的生产者根据应用的需要，经过长期的努力，而设计和创造出的优异的性能。这些新性质克服了二氧化钛原有的缺点，开拓了二氧化钛的优点。使钛白粉得到了越来越广泛的应用。

一般说来，白色颜料必须具备以下条件：

- (1) 纯洁的白度，对光线的折射率高；
- (2) 粒度和粒度分布适宜的微细粉末；
- (3) 对光和热的作用稳定；
- (4) 化学上呈惰性。

将钛白粉的性质和上述条件比较可知，有些是二氧化钛固有属性，如折射率是由二氧化钛的晶型所决定的，无论采用何种制造方法，都不能改变晶体的折射率，然而，白度、粒度和粒度分布，以及对光和热的稳定性等性能，则可在制造过程中，采用适当的工艺方法和技术措施，作一定程度的调整。

一、钛白粉的物理性质

二氧化钛是多晶型化合物，自然界中存在三种结晶型

态：金红石型、锐钛型和板钛型。板钛型不稳定，尚没有工业用途。金红石型和锐钛型都属于四方晶系，但因晶型不同，所以有不同的晶体习性。金红石型是细长的成对的孪生晶体，每个金红石晶胞含有两个二氧化钛分子，以两个棱边相连。而锐钛型则以八面体的形式出现，氧位于八面体的顶角，每个锐钛晶胞含有四个二氧化钛分子，以八个棱边相接。见图1。

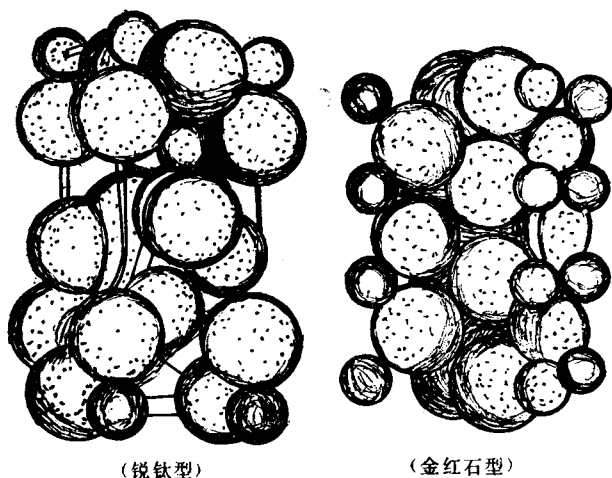


图1 不同钛白晶型的晶胞图

锐钛型在高温下（700℃以上），能够转变成金红石型，同时释放出 $7.5 \times 4.1868 \text{ kJ/mol}$ 的能量。此转化过程除了受温度的影响外，还受到一些能加速或阻止晶型转化的促进剂或抑制剂的影响，转化温度是渐进的，而不是突跃的，转化是不可逆的。从热力学角度看，晶体能量的降低，稳定性增

大。从结晶学角度看，晶格表面收缩，体积变小，结构致密，导致金红石型比锐钛型的折射率高，硬度和密度增大，介电常数和导热性增加。其常用的物理参数，列于表1。

表1 金红石型和锐钛型的比较

物 性	金 红 石 型	锐 钛 型
结 晶 系	四 方 晶 系	四 方 晶 系
相 对 密 度	4.2	3.9
折 射 率	2.71	2.52
莫 氏 硬 度	6—7	5.5—6
电 容 率	114	31
熔 点	1858℃	高温时转变成金红石型
晶 格 常 数 a	4.58 Å	3.78 Å
晶 格 常 数 c	2.95 Å	9.49 Å
线膨胀系数 (25℃)		
a 轴	$7.19 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$2.88 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
c 轴	$9.94 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$6.64 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
导热率 (卡/厘米/秒/℃)		
与c轴平行方向	0.0200×0.0216	
与c轴垂直方向	0.0124×0.1136	
比热 (Cal/mol/℃) (200—1000℃)	13.2	12.96
摩尔热容量(25℃) Cal/℃	13.16	
电导率(空气中Ω/cm) 室 温1000℃	10^{-18} — 10^{-14} 0.12	500℃ 5.5×10^{-8}

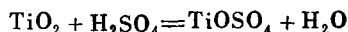
二氧化钛的三种晶型，都能用人工合成，在200—600℃的温度下，在热压炉内加热无定型的二氧化钛和苛性钠（或钾），可制得板钛型，这个合成反应很慢，要历时数天才能

完成。只有热稳定的金红石型才能制成透明的单晶。采用合成蓝宝石 (Al_2O_3) 或红宝石相类似的方法, 可制得金红石型二氧化钛的合成宝石, 由于金红石的折射率 (2.71) 比金钢石 (2.42) 还要高, 所以金红石宝石的色散作用, 比金钢石要高20%左右, 因而比金钢石更加闪耀夺目和美丽别致, 但这种宝石的硬度远不如金钢石, 从而失去了诱人的使用价值。

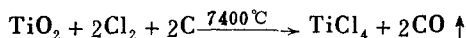
目前, 工业上制造的钛白粉, 都是无味无嗅的白色粉末。粒径为0.2—0.4 μm 的原级粒子, 每克钛白大约有 10^{15} 个原级粒子。这种原级粒子是由 2.7×10^8 个 O^{2-} 和 1.35×10^8 个 Ti^{4+} 离子构成。这样, 一克钛白的晶体中, 估计存在着大约100个氧缺陷, 即肖特基缺陷 (Schottky defect)。

二、钛白粉的化学性质

二氧化钛的化学式是 TiO_2 , 分子量79.9, 是一种白色的极为稳定的化合物, 常温下几乎不与其它元素或化合物作用, 对氧、硫化氢、二氧化硫、二氧化碳和氨都是稳定的, 不溶于水、脂肪、有机酸、盐酸和硝酸, 也不溶于碱, 只能溶于氢氟酸, 在长时间煮沸的情况下溶于浓硫酸。



二氧化钛和焦硫酸钾, 或无水碳酸钠, 硼砂共熔, 得到的熔块可溶于水。以上反应被用来测定钛矿中的组份含量。在高温还原性气氛下, 可与卤素发生反应, 生成卤化钛。



若无还原剂存在, 即使温度高达1800 $^\circ\text{C}$ 也不被氯化。表

2列出了五种常见的白色颜料的化学稳定性。显而易见，钛白粉是最稳定的。

表2 白色颜料的化学稳定性

颜 料	物 性	化 学 稳 定 性		
		盐 酸	硝 酸	苛 性 钠
二氧化钛（锐钛型）		不 溶 解	不 溶 解	不 溶 解
二氧化钛（金红石型）		不 溶 解	不 溶 解	不 溶 解
氧 化 锌		可 溶 解	可 溶 解	可 溶 解
铅 白		可 溶 解	可 溶 解	可 溶 解
硫 化 锌		可 溶 解	可 溶 解	不 溶 解

三、钛白粉的光学性质

折射率是支配颜料光学性能的首要因素，它是不透明度、遮盖力和着色力的物理基础。折射率是来源于物质内部晶体结构的特性常数，如表3所示，二氧化钛，特别是金红

表3 各种白色颜料的物理性质比较

颜 料	二氧化钛 (锐钛型)	二氧化钛 (金红石型)	锌 白	氧化锌	铅白	硫化 锌
物理性质						
相 对 密 度	3.9	4.2	-	5.5—5.7	6.8—6.9	4.0
折 射 率	2.52	2.71	-	2.03	2.09	2.37
遮盖力(PVC20%)	333	414	118	87	97	-
着 色 力	1300	1700	260	300	100	660
紫外线吸收(%)	67	90	18	93	-	35
反 射 率 (%)	88—90	47—50	90	80—82	75—78	88
反 射 率 (%)	94—95	95—96	96	93—94	90—91	95

石型二氧化钛，在白色颜料中折射率最高，性能也最优越。

白色颜料的白度、遮盖力和消色力，与颜料的光散射能（S）和光吸收能（K）存在着函数关系。换言之，含有颜料的涂膜、塑料和纸的光散射和光吸收，基本上由颜料的光散射和光吸收所决定。此外，颜料的S值和K值，并非该颜

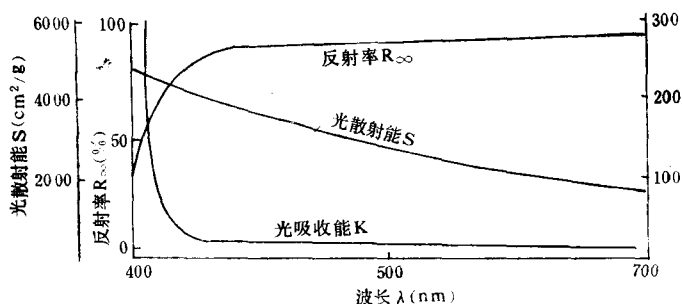


图2 涂膜中二氧化钛的光散射能,光吸收能以及反射率与光波长关系图

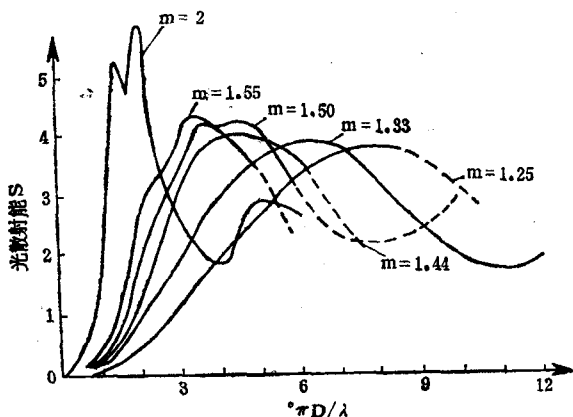


图3 光散射能与媒质折射率，光波长以及颜料粒径的关系

料所固有，正如图 2 所示，是依光的波长而发生变化的。图 3 是通用散射图，纵轴为光的散射能 S ，横轴为颜料粒子的粒径和光线波长的函数 $\frac{\pi D}{\lambda}$ ，图上绘出颜料折射率 N_p 和介质折射率 N_m 之比 m 。为使光散射能达到最大，必须拥有对颜料及介质折射率以及光的波长都为最佳的粒径。

白度是 K/s 的函数，颜料的吸收能力越差，散射能力越强， K/s 比值就越小，颜料的白度也因而更好。

遮盖力既和散射能 (S) 有关，又和吸收能 (K) 与散射能的比值有关。由此可见，提高遮盖力的主要途径是提高钛白的散射能 (S)，因为，提高 K/s 比值，固然能提高遮盖力，但会损害钛白的白度。消色力基本上和光散射能 (S) 成正比。

从光学上看，反射和吸收都能引起遮盖和消色。但白色颜料，在可见光的全范围内，几乎能等强度地反射所有波长的可见光，因而，散射能很大，而吸收能则很小。钛白粉生产者为提高不透明度、遮盖力和消色力，其主攻方向是提高钛白粉的散射能力，其次是降低钛白粉的吸收能力。提高钛白粉的散射能力的主要手段，是使钛白粉的粒度和粒度分布以及分散性符合品种的要求、减少吸收能力主要靠加工过程中，尽可能去除能产生颜色的杂质，提高钛白粉的纯度，减少光吸收能和晶体的氧缺陷。

在可见光的紫外线或近紫外线区域，金红石型比锐钛型拥有较大的吸收，因此，金红石型钛白粉和锐钛型钛白粉，即使粒度和粒度分布，分散性和纯度都相同，外观白度也是不同的。前者稍有黄色，后者则显得更白些。金红石型在紫外线或近紫外线区对光的吸收的特性，使其在某种程度上具

有紫外线吸收剂的作用，从而使包围它的介质的变色和粉化现象和锐钛型相比大为减小。该特征已被生产者所利用。

四、钛白粉的粒度和粒度分布

当颜料颗粒的大小近乎半波长时，散射能（S）最大，为了在全光谱范围内得到高的反射率（可见光波长400—700 μm 之间），钛白粉的粒度分布应控制在0.20—0.35 μm 之间。粒子过大时，光的散射能力急剧下降，粒子过小时，发生光的绕射，同样导致散射能力下降，产生透明现象。

在不同波长的可见光范围内，颜料产生最大散射能力的最佳粒径（表4）也不同。粒径较小的颜料颗粒增进对短波长光的散射，粒径较大的颗粒则增强对长波长光的散射。从理论上为颜料光学性能的改进指明了方向，生产具有最佳粒径和粒度分布的钛白粉，是该产品生产过程中难度最大的环节。60年代以来，钛白粉生产工艺最重要的改进之一，就是将钛白粉的平均粒径从0.3 μm 降低到0.2 μm 左右，即尽量提高粒径为0.2 μm 左右的粒子的百分含量，在这种情况下，由于产品反射更多的蓝光和绿光并减少对红光和黄光的反射，因而显得更白，并显著地提高了钛白的遮盖力和消色力。

表4 颜料最佳粒径

颜 料	最 佳 粒 径 μm		
	蓝 光 ($450 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)	绿 光 ($560 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)	红 光 ($590 \times 10^{-3} \mu\text{m}$)*
金红石型 TiO_2	0.14	0.19	0.21
锐钛型 TiO_2	0.16	0.22	0.23

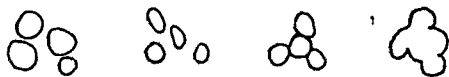
为了获得最佳的光学特性,设计原级粒子的直径时,应将其视为光波长 λ 和介质折射率 N_0 和颜料折 射率 N_b 之比 $m (N_b/N_0)$ 的函数进行计算。表 5 是典型的计算例子。

表5 在亚麻仁油和水中最佳粒径

项 目	在亚麻油中 最佳粒径 μm		在水中最佳 粒径 μm		计 算 公 式
	锐钛型	金红 石型	锐钛型	金红 石型	
Jaenick 式	0.27	0.23	0.25	0.23	$d_{opt} = \frac{0.9\lambda}{N_0 \pi} \left(\frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \right)$
Mitton式	0.21	0.18	0.20	0.18	$d_{opt} = \frac{\lambda}{1.414\pi N_0} \left(\frac{m^2 + 2}{m^2 - 1} \right)$
Weber式	0.24	0.21	0.21	0.19	$d_{opt} = \frac{\lambda}{2.1 (N_b - N_0)}$

式中: N_b 颜料折射率, N_0 介质折射率 $m = \frac{N_b \lambda}{N_0} = 550\mu m$

实际生产的颜料总是由一定分布宽度的粒子构成的,通常以标准偏差来表示分布宽度,分布宽度加大时,分布曲线由尖锐变为平坦,为了有效地发挥钛白粉的颜料性能,必须以最佳粒径为中心,调整粒度分布,使其分布更为集中。



(1)原级粒子 (2)絮凝粒子 (3)聚集粒子 (4)烧结粒子

图 4 粒子形态示意图

(1) 原级粒子

(2) 絮凝粒子 由数个吸附了水和空气的原级粒子凝聚而成;

(3) 聚集粒子 原料粒子中部分表面轻度烧结而成;

(4) 烧结粒子 由多个原级粒子烧结而成的坚硬的集合体。

其中, 2, 3, 4 为二次粒子, 作为商品, 钛白粉是上述

原级粒子和二次粒子的混合物。3和4两类不易研磨分散，因此，这类粒子越少越好。这正是钛白粉初级产品需要后加工的原因。下面详述钛白粉粒径和粒度分布与几个颜料性质的关系：

1. 粒径和粒度分布与分散性的关系

为便于阐明粒径和粒度分布对钛白粉的分散性、遮盖力、消色力、光泽以及色调的影响，设R-1和R-2为两种粒度互异的金红石型钛白粉，R-1平均粒径较R-2小，粒度分布比R-2更为集中，将R-1和R-2分别与短油醇酸清漆（20%甲苯溶液），以同一颜料配比（65%重量百分数）进行混合，用实验砂磨机进行分散。根据搅拌轴的负荷和分散时间关系（图5），可以看出，分散P-1时，搅拌轴的扭矩较小，说明R-1比R-2的润湿性能好，二次粒子容易破坏，需要的分散能少。简言之，在短油醇酸漆中，R-1的分散性比R-2好。

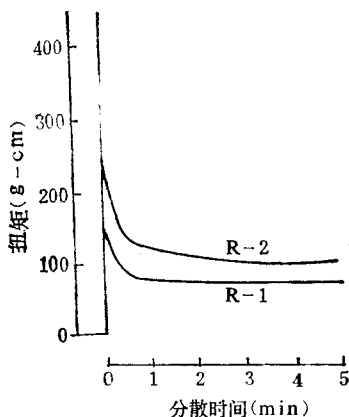


图5 砂磨机分散时间与扭矩关系