

硫酸法钛白粉 生产技术创新

LIUSUANFA TAIBAFEN
SHENGCHAN JISHU CHUANGXIN

张益都 编著



化学工业出版社

硫酸法钛白粉 生产技术创新

LIUSUANFA TAIBAFEN
SHENGCHAN JISHU CHUANGXIN

张益都 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

硫酸法钛白粉生产技术创新/张益都编著. —北京: 化学工业出版社, 2010. 4

ISBN 978-7-122-07757-8

I. 硫… II. 张… III. 钛白-生产工艺 IV. TQ621.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 024199 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 宋 玮

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社
(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张 13 字数 363 千字
2010 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)
售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

序 言

钛白粉学名二氧化钛，是目前用途最广、效果最好的白色颜料，截止目前，其成熟的工业生产方法只有硫酸法和氯化法。

硫酸法生产钛白粉始于 1916 年，技术成熟度高，既可以生产锐钛型钛白粉又可以生产金红石型钛白粉，缺点是副产物较多，每生产 1 吨钛白会伴有 3 吨的硫酸亚铁和数吨的红石膏以及稀硫酸。1959 年由美国杜邦（DuPont）公司率先研发了氯化法生产钛白，并进行了大规模工业应用。由于氯气可以重复利用，且废水量小，一时间氯化法成为非常新兴的技术，似乎硫酸法到了退出历史舞台的时间。

随着能源、环保问题的日益显现，科学技术的进步发展，人们发现了氯化法的致命缺陷：氯化渣的解毒问题。同时，用氯化法生产锐钛的高成本和锐钛型在某些领域的不可替代，以及高度成熟的硫酸法钛白粉的废副处理技术，使得近年来硫酸法钛白粉的生产呈现出了勃勃生机，上世纪末重庆渝港钛白粉股份有限公司、核工业部甘肃第四零四厂、济南裕兴化工总厂等引进的生产技术，本世纪初的国内数家大型钛白粉生产线等均为硫酸法。

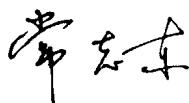
针对钛白粉生产已有数本专著，硫酸法、氯化法都有很好的讲解。但以前的多数参考书多出自研究人员之手，理论部分的讲解多，实际操作讲解相对较少，尤其是针对大型生产线的一些生产实际的讲解与技术应用、问题处理等方面，再就是对于产品的指标应用与讲解甚少。张益都先生多年从事钛白的生产与研发工作，尤其对硫酸法钛白一线生产状况甚为了解，其大作蓄积了他多年对硫酸法钛白生产的经验与思考。

我本身并不是钛白圈里人，承蒙张先生抬爱，有幸先拜读大作。看完全文后，一条完整的硫酸法钛白生产线清晰可见，原来一些不甚清晰的技术细节，在本书中找到了答案。相信许多读者都会

有和我相似的体验，在本书中找到原来想找，而又没有找到的信息。

除了硫酸法钛白生产工艺，益都先生还介绍了钛白粉下游加工技术与资源综合利用新技术，为钛白综合利用、绿色化生产提供了良好的启迪。衷心希望本书的出版能为中国的钛白生产提供良好的参考。

北京科技大学教授

A handwritten signature in black ink, consisting of three stylized Chinese characters: '常', '志', and '东'.

前 言

钛白粉是商品二氧化钛的俗称，英文名称为 Titanium Dioxide。其分子式为 TiO_2 ，相对分子质量 79.7，CAS 编号（美国化学文摘社登记号）为 13463-67-7；RTECS 编号（化学物质毒性作用登记，Registry of Toxic Effects of Chemical Substances 的英文缩写；RTECS 号是美国职业安全与卫生研究所规定的化学物质毒性作用登记号）为 XR 2275000，ICSC 编号（国际化学品安全卡编号，International Chemical Safety Card 的英文缩写）为 0338。

在 20 世纪 20 年代以前，涂料、绘画等需要体质颜料着色的应用领域，其所选择的白色颜料是铅白、锌白、立德粉等。自 1916 年钛白粉投入使用以来，钛白粉作为白色颜料之王的地位迅速确立，特别是其白度、遮盖力和着色力等颜料指标远远高于其它的白色颜料因而成为不可替代品。

钛白粉作为白色颜料初期，其主要用途在各个国家几乎都是一样的——除造纸、化纤和其它少量应用外，主要用于涂料、塑料和油墨等的调色。近年来，随着世界经济的发展和人类科技的进步，人们对其应用领域的不断扩展，钛白粉的其它一些应用性能也逐渐被发现，其应用领域也逐步地深入到了国民经济的各个角落。其消费水平也慢慢成为了衡量一个国家经济发展水平和人民生活水平高低的一个重要标志。

基于此，钛白粉的生产和应用技术近百年来也有长足进步。特别是中国的钛白工业更是如此。20 世纪 50 年代中国开始硫酸法钛白粉的生产；20 世纪 60 年代一大批小的钛白粉生产企业纷纷上马，形成了中国第一轮钛白粉扩张的高潮，后来由于技术不成熟等原因纷纷关停；20 世纪 80 年代原化工部第三设计院和原化工部涂料研究所开始和国内的一些较早生产钛白粉的厂家进行合作，开始了国内钛白粉工厂新建、扩产的第二轮高峰期；20 世纪末至 21 世纪初重庆渝

港钛白粉股份有限公司、核工业部甘肃第四零四厂、济南裕兴化工总厂相继从国外成套引进了年产 1.5 万吨硫酸法金红石钛白粉生产线，应该说这三家企业为中国第三轮钛白粉生产的扩张提供了良好的技术支撑。至此中国的钛白粉生产进入了一个崭新的时期。

钛白行业的迅猛发展，给广大钛白科技工作者提出了很高的要求。目前已经有了不少的钛白专业书籍，一些协会和较大的企业也纷纷编写了自己的培训材料，并不定期有专业培训班举办。但截至目前，一些新的工艺技术和设备应用均未出现，真正深入到硫酸法钛白粉生产过程中的原理探讨和理论指导书籍更是少之又少，甚至是在钛白粉产品国标修订了若干遍以后，仍没有专业书籍对钛白粉的各个指标进行较为专业、详细的介绍；另外有些工厂的技术人员在查找一些常用数据时也大费周折。因此本书编写的指导思想突出了新颖和实用两个方面。笔者从事钛白粉生产实践十多年，虽不算长，但经历了国内钛白发展最大的跨越，在国外进行过系统的培训，在国内也和国外专家共事数年，因此觉得有责任将自己多年来的生产、技术管理经验和大量的基础数据奉献出来，以期对钛白行业尽一下绵薄之力。

本书中有关废酸的应用与废酸浓缩等内容由山东省化工规划设计院工艺室副主任曲顺利执笔，张益都负责审定。

本书在编写的过程中，得到了各方友人的很多支持，在此表示感谢。

感谢原核工业部四零四厂郝步隆先生、李延龄先生两位老人家的的大力支持与鼓励，以及郝老提供的参考资料；感谢山东淄博万通机械厂石海东厂长、李建忠总工程师无私的帮助与中肯的建议；感谢上海钰通化工科技有限公司甘永清先生提供的有关技术支持；感谢超彩钛白科技（安徽）有限公司董事长赵亮先生和在超彩钛白科技（安徽）有限公司工作来自捷克 Precheza 工厂的专家 Dipl.-Ing. Milan POKORNÝ、RNDr. Milan Laskafeld、Jiří TILL 等几位老师的解惑；感谢国家化工行业生产力促进中心钛白粉中心毕胜主任的无私帮助；感谢江西添光化工有限责任公司各位领导给予的支持与鼓励；感谢我的新、老同事以及朋友们。

张益都

2009 年 10 月

目 录

第一章 钛白粉基本知识	1
第一节 钛白粉的发展简史	1
第二节 二氧化钛的性质	5
一、物理性质	5
二、化学性质	11
第三节 钛白粉的用途及质量要求	13
一、涂料工业	14
二、塑料工业	14
三、造纸工业	15
四、油墨行业	16
五、化纤工业	16
六、食品、医药和日化	16
七、其它	17
第四节 钛白粉的制造方法	17
一、硫酸法	17
二、氯化法	19
三、盐酸法	19
四、碱法	22
第五节 非颜料级钛白粉	22
一、偏钛酸	22
二、纳米二氧化钛	24
三、二氧化钛纤维	25
四、低价钛的氧化物	27
第二章 硫酸法钛白粉生产用的原辅材料	29
第一节 主要生产原料	29
一、钛矿	29
二、钛渣	32

三、硫酸	33
第二节 辅助生产原料	34
一、还原剂	34
二、氧化剂	35
三、消泡剂	36
四、絮凝剂	37
五、助滤剂	39
六、盐处理剂	42
七、粉碎助剂	46
八、金红石晶种	46
第三节 钛白粉后处理原料	47
一、润湿分散剂	48
二、包膜剂	50
第三章 黑钛液的制备	58
第一节 钛铁矿的粉碎与酸分解	58
一、钛铁矿的粉碎	58
二、钛铁矿的酸解	73
三、酸解的尾气处理	95
第二节 钛液的沉降净化与回收	98
一、沉降的原理	99
二、沉降的方法	100
三、常用的沉降剂	103
四、影响沉降的因素	108
五、沉降效果的判断及异常情况的处理	113
六、泥浆的过滤与回收	114
七、钛液的热过滤	116
第三节 硫酸亚铁的结晶和分离	117
一、结晶的原理	117
二、结晶的方式	119
三、硫酸亚铁的分离	126
第四节 钛液的控制过滤与浓缩	132
一、钛液的过滤	132

二、钛液过滤的几种方式	133
三、钛液的浓缩	136
四、钛液浓缩的几种方式	137
第四章 偏钛酸的制备、净化与煅烧	143
第一节 钛液的水解	143
一、盐类的水解	144
二、钛液的水解	146
三、水解的方式	155
四、影响水解质量的因素	164
第二节 偏钛酸的水洗	177
一、水洗的原理与使用设备	178
二、影响水洗效果的因素	188
第三节 偏钛酸的漂白与盐处理	195
一、漂白的原理及方法	195
二、影响漂白效果的因素	198
三、偏钛酸的盐处理	199
第四节 浆料的脱水与煅烧	206
一、偏钛酸的脱水	206
二、煅烧	209
三、煅烧尾气处理	217
四、影响煅烧的因素、分析、判断与对策	220
第五章 钛白粉的后处理	227
第一节 钛白粉的粉碎与分散	227
一、粉碎的概念、原理	227
二、粉碎的工艺	228
三、助磨剂的使用及干法处理	235
四、粉碎后的打浆分散、湿磨和分级	237
第二节 钛白粉的包膜	244
一、钛白粉表面处理的目的是与老化机理	245
二、包膜的种类	250
三、包膜的控制和影响因素	253
第三节 钛白粉包膜后的水洗、干燥和粉碎	262

一、包膜后水洗	263
二、干燥	264
三、粉碎	267
四、粉碎后物料的冷却与包装	272
第四节 金红石晶种的制备	273
一、晶体和 X 衍射基础知识介绍	276
二、煅烧晶种的制备原理	279
三、煅烧晶种的制备	282
四、其它金红石晶种	284
第五节 后处理化学试剂的制备	285
一、润湿分散剂	285
二、包膜剂	286
第六节 污水处理及水的综合利用	289
一、硫酸法钛白废水中的组成及特性	289
二、污水处理工艺流程	291
三、污水处理降低成本的途径	294
第六章 硫酸法钛白生产废、副的综合利用	296
第一节 钛白废酸的直接利用	296
一、中和法制取硫酸铵	296
二、硫酸法生产工业硫酸镁	301
三、用废酸生产过磷酸钙	303
四、用废酸制备活性白土	307
五、生产工业硫酸锌	309
第二节 钛白废酸浓缩工艺	311
一、浸没燃烧法简介	313
二、真空浓缩法简介	314
三、其它浓缩方法	318
第三节 钛白废酸中氧化钪回收	320
一、含钛原料中钪的富集方法	320
二、废酸萃取钪的反应机理	321
三、工艺流程的简述	322
四、废水的处理	323

第四节 红石膏的处理与应用	323
一、钛石膏做复合胶结材料	324
二、钛石膏做水泥缓凝剂	325
三、钛石膏做石膏-粉煤灰路基材料	325
第五节 硫酸亚铁的处理与应用	327
一、制备铁系颜料	327
二、生产一水硫酸亚铁	329
三、聚合硫酸铁	330
第七章 钛白粉各指标的含义、影响因素与应用	332
第一节 白度	332
一、白度的定义以及标准分类	332
二、影响钛白粉白度的主要因素	341
第二节 遮盖力和消色力	348
一、遮盖力理论	348
二、消色力的理论支持	350
三、遮盖力的测定	351
四、消色力的测定	352
五、影响消色力和遮盖力的因素	356
六、关于干遮盖力	359
第三节 粒度分布与细度	360
一、粒度的测定	361
二、粒度和粒度分布对其它产品指标的影响	366
第四节 吸油量与吸水量	370
一、吸油量的含义及做法	370
二、影响吸油量的因素	371
三、关于流动点测吸油量	373
四、吸水量	374
第五节 分散性	375
一、颜料粒子的存在状态	375
二、颜料分散性的影响因素	376
三、颜料分散性的检测与判断	383
第六节 耐候性	385

一、耐候性的表述	386
二、耐候性的表示方法	387
三、耐候性的测定方法	391
四、影响耐候性的因素	394
第七节 其它	397
一、水分含量和 105℃烧失量	397
二、水溶物和 pH	399
三、二氧化钛含量和金红石型转化率	400
参考文献	402
后记	404

第一章 钛白粉基本知识

第一节 钛白粉的发展简史

18 世纪末，作为牧师的英国业余矿物学家威廉·归格勒 (R. W. Gregor, 1761~1817) 在其所居住的村庄，英格兰康沃耳郡 (Cornwall) Menaccan 教区黑磁性矿砂中发现了一种未知元素，并于 1791 年在法国物理学报 (Journal de Physique) 杂志上发表了关于这种含有约 50% 未知元素氧化物的报告，将此金属以其地域命名为 Menaccanite。与此同时曾发现铀的著名德国化学家马丁·克拉普斯 (M. H. Klaproth) 也在进行钛铁矿组成和物理性质的调查研究，1795 年也得出新金属氧化物的结论，并将其以希腊神话中宙斯王的第一个儿子 Titan 神命名为 Titanium (钛)。中文名称是按原文字首音译而定名的，与它的缩写符号 Ti 读音一致。此后克拉普斯通过实验认定钛铁矿中含的钛与 Menaccanite 是同一物质。Klaproth 认为他发现新元素比 Gregor 领先，以他的命名称之为钛，沿用至今。

19 世纪，人们进行了大量有关金属钛和氧化钛的实验室和工业扩大化实验，但由于当时条件的限制，所有的研究都以失败而告终。直至 W. J. Kroll 在 1940 年确立了金属钛的工业制法——氩气保护用镁还原四氯化钛。而二氧化钛与 BaSO_4 和 CaSO_4 复合体作为白色颜料使用的技术则由挪威的 Titan 公司和美国的 Titanium Pigment 公司开发出来，于 1916 年开始进行工业化生产。后来法国的 Fabriques de Produits chimiques de Thann 公司在 1923 年研制出了稀释晶种法水解，开始生产含量在 95% 以上的锐钛型颜料钛白粉，拉开了钛白粉工业化生产的序幕。

二氧化钛工业在这 80 年内的历史，几乎全部是钛白粉颜料的

历史。从下面各个发展时期的简要介绍可以看出其特点。

20 世纪初期 主要是进行比铅白、立德粉等遮盖力优良的复合型白色钛白颜料的开发，1916 年在挪威和美国同时商品化。当时一些远见之士敏感地认识到钛白粉优秀的白色颜料性质，于是在发达国家的各公司掀起了进一步开发的热潮。

20 世纪 20 年代 1923 年现在的 Thann Et Mulhouse SA. (法国) 公司宣布停产复合颜料，开始生产高纯度（含量在 95% 以上）的锐钛型钛白粉。其它公司则在生产复合颜料的同时，也开始生产锐钛型钛白粉。当时的一大创造就是稀释晶种法水解技术的应用。

20 世纪 30 年代 当人们认识到和铅白、锑白、立德粉等白色颜料相比，钛白粉具有更加优良的白度和遮盖力时，随着需求量的增加，20 世纪 20 年代后期，当时具有颜料钛白粉生产能力和技术的几个国家新建、重组和提高产能的势头蓬勃发展。现在的钛白粉主要生产商在这一时期都峥嵘初现。这个时期的主要贡献是 1930 年，麦克伦堡采用外加碱中和晶种法对水解技术进行了改进，从而使得钛白工业前进了一大步。

20 世纪 30 年代末期，各公司开始了金红石型钛白粉的开发，1939 年正式在市场上推出了金红石型钛白粉。现在的 NL Industries 领先一步开始生产，技术方面是行业先导。

20 世纪 40 年代 受 20 世纪 40 年代进行的二次世界大战影响，欧洲在遮盖力和耐候性比锐钛型高出一筹的金红石钛白粉开发方面迟了一步，而美国则由于没有战乱，一直进行着金红石型钛白粉的研发。不过在这个时期主要的钛白粉生产商都有金红石型牌号。此时还没有氯化法的金红石型钛白粉出现在市场上。

20 世纪 50 年代 这段时期，发达国家已经意识到工业化给环境带来的越来越大的压力，因此硫酸法钛白粉生产的环境污染也被业界所重视。于是有加拿大的魁北克铁钛公司于 1951 年采用高钛渣作为硫酸法钛白粉生产的原料取得成功；美国杜邦公司 (DuPont) 则在 1949 年就开始寻找另外一种不用硫酸的生产方法——氯化法，并于 1956 年开始了氯化法生产的序幕，成为了至今为止氯化法技术最强的公司。由于氯化法用于锐钛型钛白粉生产的成本较高，和硫

酸法相比也没有质量的优势，因此一直用来进行金红石型钛白粉的生产。亚洲则由日本的石原产业引进美国 Gridden 公司的技术，于 1951~1954 年期间开始生产金红石型钛白粉产品。

中国此时开始涉足硫酸法钛白粉的生产，不过均为锐钛型。

20 世纪 60 年代 由于氯化法具有白度、分散性等质量方面的优点，主要钛白厂家，特别是欧美的几大厂商，在这段时期都全力地投入了氯化法的开发。当时世界经济正处于高速增长期，于是呈现出欧美国家新建工厂全部都是氯化法的一大特点。中国的钛白工业在这段时间里也有了一定的发展。1966 年天津化工研究院完成了金红石型钛白粉扩大试验，并在 1969~1970 年在南京油脂化工厂进行生产推广。

这时表面处理技术的研究与开发也逐渐被人们所重视，各大厂家在发展氯化法的同时，都对钛白粉后期的表面处理技术进行了大量的研究，经表面处理金红石型钛白粉的分散性和耐候性大大提高的事实，确立了金红石型钛白粉在室外涂装等高耐候性要求使用领域的地位。

20 世纪 70 年代 20 世纪 60 年代的经济高速增长所带来的公害问题引人注目，而 1973 年“以美元为主导的布雷顿森林货币体系”的彻底瓦解则引发了大面积的经济危机，这些不可避免地影响到了世界钛白行业的发展。意大利 Montecatni Edison、英国 Tioxide International 和 Laporte、西班牙 Dow Chemical 的硫酸法工厂一部分关闭，同时欧美各国林立的氯化法钛白粉生产工厂由于设备、质量和经济方面的原因也淘汰关闭了不少。

由于一些较大的钛白粉生产企业早已开始了国际业务，并把应用作为指导企业发展方向的标杆，因此这段时期水性涂料的发展给钛白粉的发展起到了拉动的作用，而浆状钛白也适时而生，这个年代的钛白粉的发展并没有受到经济危机的影响而停滞不前。

中国在这一时期完成了实验室内金红石型钛白粉生产的整套理论研究和实验工作，其试验数据和研究成果在今天看来是有着其较大的价值。

20 世纪 80 年代 由于美国政府对经济结构的调整，克服了石油危机造成的经济波动，美国的经济开始恢复，由此也带动了钛白

粉的需求上升。特别是受到后期强大的需求推动，1985年以后工厂的生产能力增加势头和硫酸法生产向氯化法生产的转化得到发展。1989年石原产业的新加坡氯化法工厂开业运行。DuPont公司在韩国、Tioxide集团在马来西亚、Kerr McGee公司在韩国和沙特阿拉伯，都纷纷计划要成立各种各样的合资公司来进行钛白粉的生产。

这个时期，SCM公司从买进Sherwin Williams公司和Gulf+Western公司在美国本土的氯化法工厂入手，又接连买进Laporte在英国和澳大利亚的工厂、Kemira和American Cyanamid在美国本土的工厂，展开了当时较大的钛白粉生产商的重组序幕。

此时的钛白生产经历了几十年的发展，在各个行业的应用已经非常广泛，各种不同的规格和专用型钛白粉也纷纷推出。

20世纪90年代 这段时间是世界钛白粉工业自产生以来变化最大的一段时期。产能过剩、原材料价格上涨而售价基本持平、环保要求愈来愈严格、市场疲软等给钛白工业的继续发展带来了巨大的压力。产能扩大和兼并重组是这一时期的特色，而且几大公司的设厂地点也从欧美地区转移到了亚太地区。

这一时期中国的钛白工业受到了几套引进生产线的影响，特别是辽宁锦州铁合金厂的氯化法钛白生产线的投产，彻底改变了国内仅有硫酸法和没有万吨级以上生产线的面貌。

21世纪 上世纪末至今，世界几大生产商的新设工厂依然将目标锁在了亚太地区，特别是美国杜邦公司和澳大利亚阿斯创公司，都有在中国建立规模约为20万吨/年的氯化法工厂的计划。虽然目前还没有明确的结论，但也说明了世界钛白粉生产的一个趋势。

中国的钛白粉生产在这个时期则呈现出了蓬勃发展的势头，国内的总产能从上世纪末的不到100万吨猛增到了目前的140余万吨，并且仍有几家较大的硫酸法生产线和氯化法生产线在建设中。如果将正在进行和即将进行建设的项目全部计算在内的话，即便是排除将来要关闭的工厂，到21世纪20年代初，国内的钛白粉产能也将会超过200万吨。

国内钛白粉工厂的另一个特点就是以江苏无锡某工厂为代表发展起来的一批后处理工厂。这些工厂以别的工厂，或者在其它地区