

铝镁技术简报

冶金工业部贵阳铝镁设计院情报组

—钛83—03

国外二氧化钛生产工艺介绍

- 1、稀硫酸连续液相浸出生产钛白
- 2、用氯化法生产颜料二氧化钛

稀硫酸连续液相浸出法生产钛白

美国国家铅工业公司报导说，在 TiO_2 生产中用连续浸出的专利方法取代现有的批料浸出方法，可以减少粉尘散失达99.6%，能耗降低25%左右，另外，据说该方法所产生的废酸量也降低了40%。

助理编辑Leonard J. Kaplan

今年三月，国家铅工业公司应国家环境工业裁定委员会☆的要求研制一种处理钛铁矿（该公司用于硫酸法生产钛白的含钛原料）的改良方法。这种被称为液相浸出（LPD）的新工艺是联邦和州污染控制机构，为了促使新泽西州该公司塞尔维勒厂执行粉尘扩散规定而采取的为期两年的紧急计划导致的结果。据国家铅工业公司环境控制部主任Fred Baser说，新的工艺技术不成功的话，工厂将无法继续生存下去。

LPD方法代替了批料浸出工序——这一在工业生产中已历数十年的标准方法，即用浓硫酸（93~96%）与钛矿石发生反应，生成粗钛和硫酸铁。在这种老的批料浸出方法中，矿石和酸的反应十分剧烈以致产生大量的水蒸汽，里面夹带着 SO_2 和 H_2SO_4 以及微粒散发到大气中，扩散的微粒超过了新泽西州的大气污染条例的允许限度（0.02克/立方英尺）。

据该公司报导，新方法自81年12月起已在塞尔维勒工厂投入使用，并达到下列排放指标和能耗。

- 粉尘减少 99.6 %
- $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{SO}_3$ 约为 96.8 % 以下。
- SO_2 减少了 99.7 % 左右。
- 蒸汽消耗量降低了 25 % 左右。
- 由于省去了矿石干燥工序。每生产一吨 TiO_2 ，油耗减少 6.8 加仑。

该公司报导说，LPD法的另一大好处是减少了来自整个作业过程的废硫酸，用过的酸循环量较大，每生产一吨 TiO_2 约为 1.46 吨。减少了运送到大洋处理的废酸量。

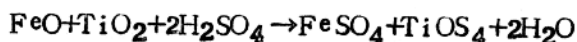
废除洗涤塔——该公司声称，虽然在生产 TiO_2 的其他硫酸法中采用了洗涤塔，但经研究用这种设备来解决塞尔维勒工厂的污染问题不能取得令人满意的效果。因为：1)、在别处使用的洗涤塔没有听说能达到像新泽西州所要求的那样低粉尘指标；2)、必须处理矿石浸出初期释放的大量气体，需要容量很大投资很高的设备；3)、大量洗涤液必须在排放到工厂附近的河流中去以前进行处理。

一九七八年起，在塞尔维勒开始进行改间歇浸出为连续浸出的实验室工作。后者使用较稀的硫酸，稀硫酸与钛矿的反应周期在时间上长于批料间歇浸出法，以避免浸出时的剧烈反应。采用这种方法可以控制大量的水蒸汽和其夹带的微粒，以及所产生的酸雾。这种连续浸出方法的足尺样机已于一九七九年中在塞尔维勒工厂安装完毕并试运转了一年以便作出评价，然后该工厂用 50 % 间歇浸出，50 % LPD 连续浸出方

法生产了一年直到一九八一年底。

工艺背景——目前生产二氧化钛颜料有两种方法，即氯化法和硫酸法。氯化法是杜邦公司在五十年代采用的，主要使用天然金红石作原料——一种内含96% TiO_2 的矿沙。还有就是后来发展成LPD法的硫酸法。

这种方法（见流程图）一开始用浓硫酸反应干燥的含钛矿物，如人们熟悉的钛铁矿（国家铅公司所用的钛铁矿含47% TiO_2 和30%氧化铁）。接着往浸出器里加水，降低酸浓度到85%左右，并且开始反应。这些水，加上反应时产生的水蒸发后，造成污染控制问题，这种放热性浸出反应按下列化学计量进行。



用批料法生产的最终产品是固态的滤饼，它可以冷却后用水或稀硫酸溶解。通过溶解工序，将其溶解成钛和铁的硫酸盐，加入适量的还原剂，如铁屑，将矿石中的三价铁还原成二价铁，这样可防止下段工艺过程中产生的氢氧化钛的污染。

在塞尔维勒工厂，批料间歇浸出在22个浸出罐里进行（每个约19000加仑），当酸与矿石发生反应时，温度达到190℃左右。

一旦浸出和还原完成后，剩下的工序间歇法基本上和连续的LPD法相同。硫酸盐溶液经过去不溶物（即脉石）的工序，净液进入一个结晶器，在那里脱除硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）这时硫酸氧钛（ TiOSO_4 ）可以用水水解成 TiO_2 水合物的形式，它通过过滤从余液中分离出来。

焙烧去掉滤饼上的水和附着的酸，生产出无水二氧化钛颜料。

液相浸出——在新工艺中〔见流程图〕，钛铁矿在使用前不必进行干燥，省掉了干燥工序和它所需要的能量。将矿石加在三个〔有时是四个〕浸出器的第一个里，用浓度为25至60%〔重量〕之间的稀硫酸与其混合。由于是用比间歇浸出法浓度低得多的酸来进行反应，所以从最后一道处理工序生成的大量用过的酸可以循环使用。届时的酸溶液是由新酸（96%）和浓度为15~22%返回的酸混合而成。

国家铅工业公司工程主任Brian R. Davis说，与老方法相比，其另一个重要改进是：在浸出工序中投入³更多的钛铁矿，数量大到化学计量需要量的两倍，没有反应完的物料返回到浸出装置。

矿石和稀硫酸在高于溶液沸点温度下不断搅动。在第一个浸出器里，常压下的浸出温度最好保持在55°到140℃之间，逗留时间和温度要以能获得合适的反应速率和能避免过早水解成TiO₂为准。

第一个浸出器里的混合物料借助重力作用不断地输送到由三或四个浸出器组成的系列中。第二和第三个罐内保持的温度要低于第一个，该公司的专利之一就是三个浸出器依次的温度，第一个110℃，第二个100℃和第三个75℃。应该指出的是，加入还原剂（铁屑，一般用一个篮子悬吊进反应器内）可以加速反应，并还原三价铁。

溶液从最后一个浸出器出来，输往一个分离器，去掉过量的钛铁矿，然后送往已提到过的下段工序将其转化成TiO₂颜料。

该公司企管使这种工艺获得专利权。

• 4 • 图

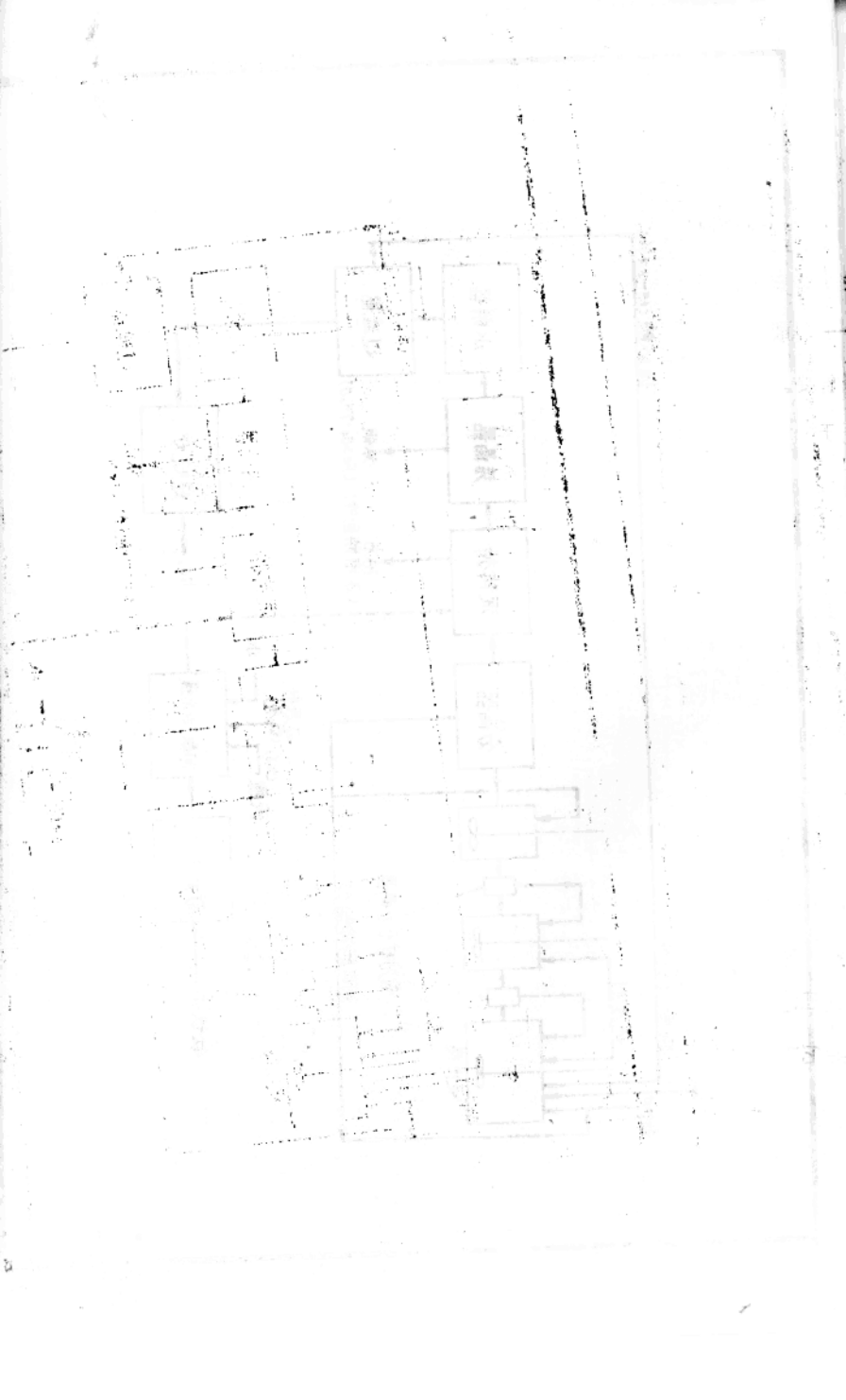
☆ 由白宫环境问题委员会和环境工业委员会发起的。

《Chemical Engineering》

June 14, 1982

郑春雷 译

李庆培 译



用氯化法生产颜料二氧化钛

在整个颜料制造业中，用二氧化钛作为白色颜料目前是极其普遍的。对于钛白生产的基本原料（钛铁矿或金红石）现在流行着二种提取方法——硫酸法和氯化法。最广泛使用的是硫酸法，而氯化法的地位也越来越重要。氯化法级别的光学性能，如色泽好、不透明，很快地被公认为优于硫酸法生产的同级产品。在这里笔者将对氯化法的工艺，原料来源、环保因素和产品质量等问题进行讨论。

二氧化钛作为白色颜料是再合适不过了，这一点已被普遍承认。目前有些原料用来做白色颜料在数量上能满足工业界的需求，但没有那一类原料能有二氧化钛这么高的折光率和如此理想的颜料特性。

西方二氧化钛工业经过五十年的发展，产能已超过两百万吨。世界 TiO_2 颜料消费的最大部份是用于表面涂复，包括油漆、油印墨和玻璃质珐琅。这些最终用途计总产量的65%左右。

为了迎合顾客的需要， TiO_2 生产者选择了两种生产流程。旧法，即所说的用硫酸来浸出的硫酸法，主要发展于一九三〇——一九四〇年期间。通过氧化四氯化钛来制取颜料型二氧化钛的工艺知识，也可追溯到一九三〇——一九四〇年期间，但这种工艺中存在着实际困难，阻碍了它与其它方法的平行发展。

生产颜料的工业方法最初是硫酸法，现在还是硫酸法。硫酸法仍旧为最大多数的生产厂家所采用，同时目前氯化法的意义也越来越显得重

要。事实上，西方世界已不可能对硫酸法进行大量新的投资了。

首次在工业上运用四氯化钛氧化工艺——氯化法——是由美国在五十年代初实现的。拉波特工厂独立进行这项工艺的日期可追溯到一九五六年，当时实验室工作的半工业化试验是从氧化四氯化钛的反应器开始的。

拉波特公司早在一九六八年就决定在Humberside的Stallingborough建设一个工业规模的工厂，一九七〇年初欧洲第一家氯化法工厂投产。由于当时已进入连续化作业，工厂又进行了扩建并替换了旧的硫酸法生产中颜料表面处理^{as}设备。

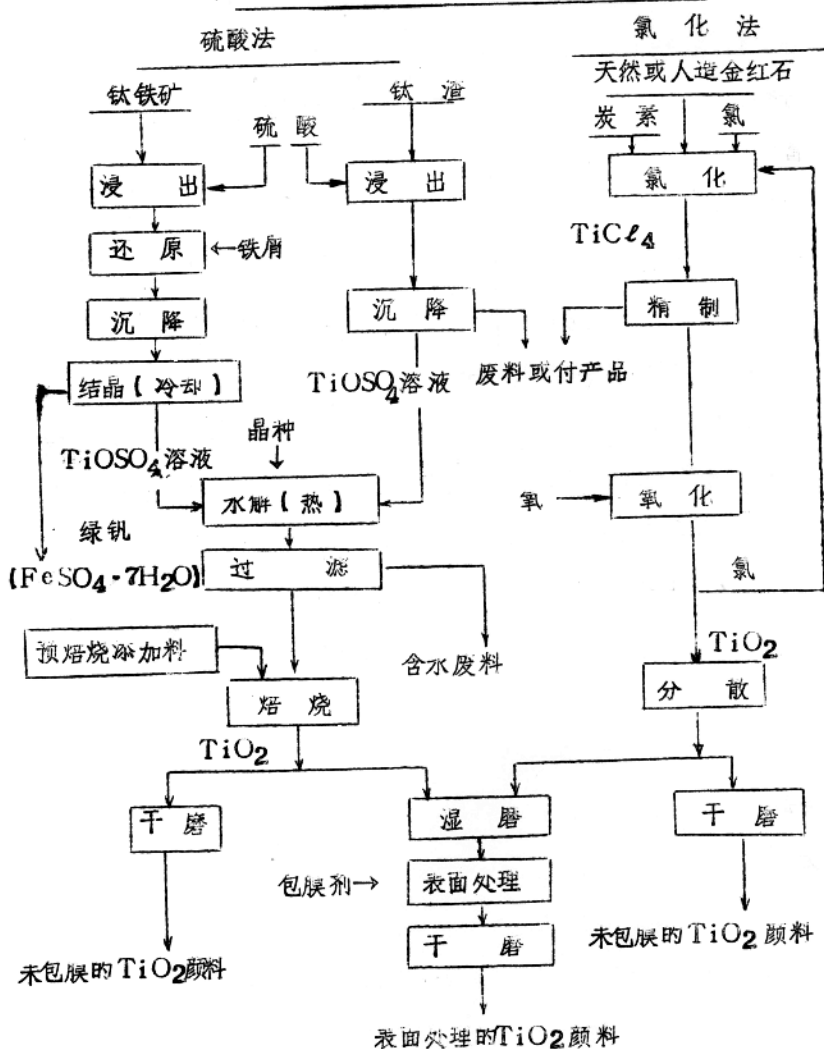
氯化法工艺

氯化法工艺可以划分成三个阶段

- 四氯化钛的制造和精制；
- 将四氯化钛氧化成 TiO_2 型颜料；
- 按各种最终用途的要求，进行使颜料具有专门特性的后处理。

硫酸法与氯化法流程图并列于下页。

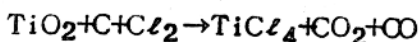
氯化法生产TiO₂的工艺



从图上看，氯化法明显地比硫酸法简单，然而在实际生产中后者内在的工艺技术要复杂得多。

氯化法一开始要将固体原料与焦炭混合，在 950°C 左右用氯气来进行反应。通过蒸馏和化学处理将粗四氯化钛提纯。精四氯化钛与氧或富氧空气一起燃烧，生成氧化钛和氯。氯回收并返回氯化过程。脱气后的二氧化钛送去进一步进行处理。

生产 TiCl_4 的主要反应为：



所添加的炭是专门磨成一种规格的高纯焦炭。混合的焦炭和金红石在氯化炉里于 950°C 左右沸腾氯化。在这种条件下，金红石氯化时放热生成 TiCl_4 和其他杂质氯化物。该氯化炉每小时可处理12000磅左右的金红石矿或其他等重物。然后这些氯化物混合物冷却到接近四氯化钛的沸点，但要高于沸点；以便包括氯化铁、氯化锰和氯化铬在内的低挥发性氯化物料冷凝下来。低挥发性氯化物于此和那些未经反应的金红石或工艺气流中夹带的焦炭灰一起从该系统中排出。紧接着用液态四氯化钛冲洗四氯化钛气体以除去那些夹带的固体杂质，并将气体冷却，冷凝出的是四氯化钛和一些残留氯化物。残留的非冷凝物，主要为一氧化碳和二氧化碳通过一个洗涤器排空。

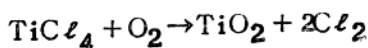
粗四氯化钛要进行化学处理以除去蒸馏时不易去掉的那些杂质（主要去掉氯氧化钒）。同时将四氯化钛蒸馏除去低挥发性杂质（比如 FeCl_3 ）和高挥发性杂质（ SiCl_4 ）。这个阶段的产品，其典型化学

组份如下:

$\text{TiCl}_4 > 99.9\%$ Fe 6 P-P-m

V 1~2 P-P-m Si 50P-P-m

通过用氧进行反应, 将精四氯化钛氧化成二氧化钛, 释放出氯。



拉波特在氧化工序采用氧气而不用空气, 这种氧是由附近一个制冷厂生产的, 它同时还生产用于仪表工业的干氮。干氮⁵⁾在工艺用容器内作为不反应的干燥气体。氧化反应温度必须在 1000°C 以上, 这样生产出的金红石型 TiO_2 粒度分布合宜。反应器在设计上要尽可能使产品晶粒有一个极窄的粒度范围, 减少由于烧结而造成的颗粒聚集, 防止产品在容器壁上结疤, (这种现象会导致讨厌的尺寸过大), 能消除反应时放出的热量, 获得从 TiCl_4 到 TiO_2 的较高的特化效率。

氧化反应完成以后, 将气流冷却下来, 分离颗粒颜料并将其收集起来。净气进入四氯化钛车间进行循环。为了获得令人满意的经济效果, 该工艺必须具有较高的回收率和循环率。二氧化钛产品最后经过后处理得到各种特定级别的产品。

氯化法生产的高质量颜料直接取决于工艺的优良和能使各个工序发挥作用的精确的控制。

曾经有一时期, 二氧化钛生产最终是制成粗颜料。近二十五年来, 后处理技术已发展成用来改善粗颜料的性质, 这些技术一般是表面处理或包膜工序。该工序的复杂程度可以用这样一个事实来说明, 即一

般用于表面处理的设备投资费用占二氧化钛厂总投资费用的三分之一左右。

生产 TiO_2 颜料的工艺要点是：

- 1、原料的获得；
- 2、环保因素；
- 3、产品质量。

原料获得：

矿物原料主要有两种形式，钛铁矿和金红石，其 TiO_2 含量分别为40~60%和90%以上。

钛铁矿的矿藏分布很广，而金红石的储量却很少。澳大利亚东部是主要产地，那里 TiO_2 含量在矿藏中平均占1~6%，产出的金红石矿中 TiO_2 含量为94~96%。最近，在Sierra Leone的矿床中开采出金红石，还有在澳大利亚西部钛铁矿提取中的副产品和南非的钛渣生产，都可作为钛白的原料。

传统上，钛铁矿用来做硫酸法的原料，天然金红石用来做氯化法的原料。天然金红石富矿的缺乏导致采用那些二氧化钛含量百分比低的原料，如钛铁矿、钛铁矿和金红石的混合料或钛铁矿精矿和钛渣。

七〇年代初就已经预见到，世界正面临着金红石矿砂供应不足。这样导致世界上一大批工厂采用各种流程来使钛铁矿适用于氯化法生产 TiO_2 的工艺。

通常形式是将钛铁砂矿中的铁除去，如有可能再除去其他杂质，制

成人造金红石或钛精矿。较早的一种浸出钛铁矿的工艺是 Becher 法。在该方法中，钛铁矿中的铁被还原成金属铁，再通过一个用充气水加速锈蚀的工艺将它溶解掉。这种工艺所用的相当大一部份能源是得自煤。在西澳大利亚，这种煤便宜易得。但是，该工艺的排放问题更为严重，当铁成为氢氧化铁泥浆离开流程时，含有一些更不好处理的杂质。

钛铁矿精矿的生产尚有其他途径，大致分为两类，酸浸法和选择氯化法。象其它几个公司一样，拉波特对各种方法都进行过积极的研究。

酸浸法的工序有：钛铁矿预处理、浸出洗涤和产品烘干，一般还有酸的再生和循环使用，这些在其他工厂的各类工艺中都是相同的。从工艺流程排出的那部份铁是干的，粉状的氧化铁。矿石预处理和浸出工序的细节各工艺是不同的，拉波特浸出工艺代表了一般的最佳方案。拉波特工艺的关键就是认识到，原料的结晶能力很大程度取决于浸出工艺的成功与否，比它的化学反应条件更重要；矿石的预处理通常可获得最佳的结晶性能。此外，拉波特工艺生产的副产品是一种适合炼钢厂使用的氧化铁，这样就避免了废物处理上的一系列问题。

在选择氯化法的流程中，矿石预热，选择氯化，冷却和氯的再生与循环等工序也和其他工厂的同类工艺相同，所不同的是采用了一些方法来保证氯化的选择性。分离出去的铁同样也呈现为干的，粉状的氧化铁。拉波特选择氯化法流程完善，设备简单，并且是以拉波特现在生产二氧化钛的氯化工艺为基础的。

对各种非钛矿物进行选择氯化以生产冶金（如铬和派生物制取）用

的精矿和化学试剂，是一种有潜力的，具有很深远的意义的富集工艺。这一新发现大大扩大了提取有色金属方法的范围。

再探讨一下 TiO_2 富集特有的问题，最近所研究的是对理查特海湾矿(Richard's Bay Minerals)的高温造渣工艺，钛铁矿熔融并还原，形成两种伴生产品，熔融铁和高钛渣。钛渣经凝固，然后要磨成合适的粒度。与所有的富集工艺一样，这种方法也可使用细矿砂生产出较粗粒的产品。虽然能耗高，但该工艺可用所生产的铁来补贴。目前利用理查特海湾矿生产的大量钛渣有助于世界的 TiO_2 供给的稳定。

除了独立的钛精矿生产以外，美国研究了在颜料生产过程中直接氯化钛铁矿的工艺。虽然乍看起来很吸引人，但这种方法有个缺点，就是矿石中的杂质生成氯化物随污水排出。而事实上，只不过是在污水中用金属氯化物代替了金属硫化物而已。这些氯化物中氯的再生在技术上是可能的，但其成本几乎和购置新氯的价格相等。在美国，采用钛铁矿直接氯化的主要依据是氯的价格便宜。在这种二者都存在一定缺点的情况下，采用合适的工艺来单独地富集矿石是唯一出路。

环保因素

对那些从原料中分离出来的副产品和废物的处理，直接影响着二氧化钛颜料生产与生态学的关系。

两种工艺流程——氯化法和硫酸法，都分别需要氯气或硫酸与原料发生反应。然后将所得的钛化合物转化成二氧化钛，同时排出氯或硫酸，原料中的余留物主要转化成相应的金属氯化物或各种硫酸盐(大多是铁

盐)和一些惰性残渣。在氯化法中,氯可以析出并循环使用。当用硫酸法时只有很少的硫酸可以回收。硫酸法的酸一般比氯化法弱,显然,硫酸法产生的废物量也要多些。

硫酸法排出的废料主要是七水硫酸亚铁或绿矾以及含有硫酸亚铁以及其他金属硫酸盐的稀硫酸溶液。虽然在努力寻找工业应用的出路(如用绿矾进行水处理),但还有大量的废料仍在被弃置。

大多数颜料制造厂家在选择厂址时,都要考虑能够将硫酸盐废料用管道送至激流水系,或直接驳送到大海排弃。多年来对这些地方的监察表明,当选择的排弃场所恰当时,这种处理方法对生态的影响不大。但是,近年来环保部门对这门工业污染显得特别关注并施加压力以减少这些废物。

以天然金红石做原料的氯化法,生成的废料比硫酸法少得多。但由于金红石的供应有限,必须寻求不会引起废料处理问题的代用品。这些代用品有,钛铁矿精矿和目前可用商业途径获得的高钛渣。这两种工艺方法同时都生产^可利用的铁。少用一些钛矿,比如从用含钛铁矿的混合物料改为只用钛铁矿,在技术上是可行的。但会导致氯化铁数量增加,而这些东西和硫酸铁一样,只能有限地用于水处理上。

产品质量

二氧化钛主要用于表面复盖和类似的工业用途中做遮盖剂。然而,为了完全满足顾客的需求,要使产品具备其他一些特性。这些特性主要取决于颜料的具体用途。

比方说，汽车表面涂漆的制造厂家主要关心的是色彩、光泽以及防表面在室外风化方面的特性。与之相反，在家用电器方面，用户就不太关心对室外腐蚀的耐久性，而把着眼点放在二氧化钛颜料的防化学品和洗涤剂的性能上，当然色彩和光泽也是重要的。

装饰油漆这一行也一样，不同的要求很多，根据油漆的型号和最终用途而定。水基油漆中，一些特殊要求的性能取决于垫基系统的性能（即遮盖性，复盖膜保持完整性、防止开裂）。与半透光型所要求的有很大不同。在那种情况，光泽的好坏对于经济意义显得十分重要。二氧化钛用于水基油漆的一个根本的前提是弥散聚合物的活性最小，从而粘度稳定性较好。

在溶剂装饰性油漆中，将考虑遮盖性能的好坏作为另一种条件。二氧化钛会影响光泽、流动性，这两种特性在罐头生产和应用中具有贮放稳定性强，干燥系数好，耐久等等。油漆制造厂家选择二氧化钛品种，完全为了符合自己的需要和适应自己的制作工艺。

所有这些用途的共同要求是使油漆在油漆物上能很好地分布开来，分散方法是应最终用户的要求而发展起来的，而二氧化钛制造厂家要看供给的那些品种是否可以用低能耗工艺技术来进行分散。现代的油漆车间，自动化而且输出量大，这就要求那些品种能够用高速设备较容易地进行分散。

因此，对二氧化钛的各种要求，不光是同一产品中物理性能的一致性，还要加上一个任务，作为挡住底色的底漆。