

硫酸法制钛白的工艺设计-2

/硫酸法制钛白的工艺设计

第一章概论

1.1设计的目的

1. 巩固和运用所学的课程知识、理论联系实际，培养工艺观点；训练、观察、分析和解决工程实际问题及独立工作能力。

2. 掌握钛白粉生产酸解工段的知识和技能，学习和操作控制与生产管理的有关知识。

3. 毕业设计是高等工科学校教学计划的重要组成部分，是培养学生开展科研，综合运用的所学知识和技能，提高分析和解决本专业范围内的一般工程技术问题的能力的重要教学环节。

1.2设计的实际意义

通过毕业设计应使学生获得工程师所必须的初步的综合训练，在不同的程度上提高调研，查阅文献和收集资料的能力，分析和制定设计或实验方案的能力，设计，计算，绘图和使用工具书的能力，技术经济的分析和组织工作的能力，撰写论文或说明书的能力等。

1.3设计的课程

本设计的课题为“年产1万吨钛白粉厂酸解水解工序的工艺设计”

1.4设计依据

1. 中盐珠化钛白粉厂生产经验数据；

2. 硫酸法《钛白粉生产工艺》；
3. 《无机盐工艺学》钛白粉章节；

1.4设计的课程

本设计的课题为“年产2万吨钛白粉硫酸法制备工序的工艺设计”

1.5设计方案及生产规模

(1) 年生产力：折算成100%锐钛型钛白粉吨

(2) 年工作时间：300天

(3) 日产量：按100%的钛白粉计划吨

(4) 生产方法以钛铁矿或富钛料(包括钛渣，酸溶性钛渣、天然和人造 金红石)为原料，用硫酸法生产钛白粉的稀有金属冶炼厂设计。

(5) 原料组成 经研磨、干燥的钛精矿(含42%-60%的TiO₂)、浓硫酸 92%~94%。

1.6设计任务

1. 对生产钛白粉的酸解工段提出流程设计
3. 对生产钛白粉的水解工段提出流程设计
4. 对该工艺流程进行物料衡算
5. 对该工艺流程的主要设备提出设计和选型
6. 绘制带控制点的工艺流程图

第二章绪论

2.1钛白粉的发展简史

二氧化钛俗称钛白，它不但物理性质十分稳定，而且还具有良好的光学、电学性能和卓越的颜料特性，是当前一种最佳的白色颜料。它的一些其它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越来越广泛的应用。

有关钛白粉的制备和性能的研究，始于1824年，由于提取的困难和寻求适当的用途，直到1910年在钛元素发现100年后，才分别由挪威的杰布森与法鲁普，法国的罗西和美国的巴顿共同完成了用硫酸法及熔融法从钛铁矿中制备二氧化钛的生产工艺研究。1916年在挪威的菲特烈斯得建成了世界上第一个年产1000吨含25%的二氧化钛的复合颜料厂。1918年美国的钛颜料公司在尼亚加拉瀑布成功建厂，并于1919年开始生产二氧化钛复合颜料。再此期间，由于一战

和当时硫酸法工艺存在缺陷,使得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,由法国的塞恩一兹公司于1923年采用并生产出含有96%—99% TiO_2 的颜料钛白。至于纯的 TiO_2 的生产,是由美国的国家铝业公司在1925年完成的。1930麦克伦堡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,促使钛白粉的成本不断降低而产品质量大幅度提高,远远超过了其它白色颜料,至1951年加拿大魁北克铁钛公司开始认高品位高钛渣为硫酸法钛白的颜料,为钛白生产减少了废副产品,并提供了新的原料路线。

钛白粉的初始生产几乎都是锐钛型的,金红石型被认为难以人工制造。1930—1937年,在捷克用晶种法水解钛的硫酸盐溶液及四氯化钛加热的加热方法首先制出了金红石型钛白粉,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。

七十多年来,硫酸生产钛白粉虽有成千上万的专利和改进,但其基本工艺仍未脱离1910年的雏形,钛白生产的工艺流程长,操作要求精细,生产技术繁杂,几乎要使用所有的化学单元设备,侧线手段要求多,建厂投资也很高,这是由于钛白粉的生产不仅要求化学纯度高,而且尚须具有确定的晶型,化学性质和其它应用性能。上述特点使钛白粉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。目前世界约有二十多个国家,五十多家公司,一百多家工厂生产钛白粉。

我国钛白粉生产始于50年代,70年代初南京油脂化工厂利用化工部涂料工业研究所的技术,开始生产金红石型的钛白粉,为了综合利用我国攀枝花的钒钛磁铁矿资源,1981年化工部涂料工业研究所与化工部第三设计院和现江苏太白集团合作,在该厂进行的认攀矿为原料生产500吨涂料用金红石型硫酸法钛白粉中间试验,获得了用攀矿生产涂料用金红石型钛白粉的技术基础。自70年代开放以来,钛白粉行业与国外同行接触频繁,发现我国钛白粉生产与国外差距很大。因此引进先进技术以加快提高我国钛白粉生产工业水平,到80年代初,全国约有30多家钛白粉生产单位。

2.2世界钛白粉产品设计意义

二氧化钛(或称钛白粉)广泛用于各类结构表面涂料、纸张涂层和填料、塑料及弹性体,其他用途还包括陶瓷、玻璃、催化剂、涂布织物、印刷油墨、屋顶铺粒和焊剂。钛白粉既可用于钛铁矿、金红石制取,也可用钛渣制取。钛

白粉生产工艺有两种：即硫酸盐工艺和氯化物工艺，硫酸盐法的技术比氯化法更完善。

2.3 厂址选择的原则

由于硫酸法生产钛白粉所产生的废水、废气、废渣对环境污染严重，且需水、矿量大，在厂址选择是应遵循以下原则：

- (1) 厂址应选在原料，燃料供应和产品销售便利的地区，并在存储，机修，公用工程和生活设施等方面具有良好协作条件的地区。
- (2) 厂址应靠近水量充足和水质良好矿水源区。
- (3) 应有便利交通条件，最好靠近铁路和河流。
- (4) 选厂址应注意当地自然环境条件，并对提产后对环境可能造成的影响做出评估，生产区和生活区应同时确定。
- (5) 厂址不占或少占耕地，自然地形应有利于厂房和管路的布置、交通联系和场地排水。

2.4 钛白粉厂设计

以钛铁矿或富钛料（包括钛渣，酸溶性钛渣、天然和人造金红石）为原料，用硫酸法生产钛白粉的稀有金属冶炼厂设计。

2.5 车间组成与配置

硫酸法钛白粉厂的主要车间有酸解车间、水解车间、焙烧车间、后处理车间和综合回收车间。硫酸贮库要单独布置，与生产厂房保持一定的距离，满足安全技术规程的要求。后处理车间布置在厂区的上风向，防止废气污染产品。副产品回收和“三废”处理可以集中布置。

第三章 工艺叙述

3.1 钛白粉的生产工艺流程

(1) 原矿准备

钛精矿一般粒度比较粗，比表面积较小，酸解时与硫酸接触面积小，不易被硫酸有效地分解。因此，在使用前必须将其磨细，以增加反应接触面，使酸解反应能够正常进行。

参加酸解反应的矿粉不仅必须达到一定的细度，而且粒度分布要求窄而均匀，这样才能得到较高的酸解率，得到符合工艺要求的硫酸钛液。按照酸解的工

艺要求，用雷蒙磨磨矿，将钛精矿粉碎至一定的粒度。一般矿粉细度要求为：

325目筛余W1.5%。

(2) 酸解

酸分解作业是在耐酸瓷砖的酸解罐中进行的。将浓度为92-94%的浓硫酸装入酸解罐中并通入压缩空气，在搅拌的情况下加入磨细的钛精矿。精矿与硫酸的混合物用蒸气加热以诱酸解主反应的进行，主反应结束后，让生成的固相物在酸解罐中熟化，使钛精矿进一步分解，分解后所得固相物基本上是由钛铁硫酸盐和一定数量的硫酸组成。

固相物冷却到一定温度后，用水浸出，并用压缩空气搅拌，浸出完全以后，浸出溶液用铁屑还原，将溶液的硫酸高铁还原成硫酸亚铁。

(3) 钛液的净化

钛液净化包括沉降、结晶、分离、过滤等工序。

沉降是借助于重力作用，向钛液中加入沉降剂（主要絮凝剂是改性聚丙烯酰胺），除去钛液中的不溶性杂质和胶体颗粒，使钛液初步净化。

冻结结晶在冻结锅中进行，主要利用硫酸亚铁的溶解度随着钛液温度降低而降低的性质。用冷冻盐水带走钛液热量，使其降至适当的温度，从而使大量的硫酸亚铁结晶析出。

分离、过滤是由锥蓝离心机分离，抽滤及板框压滤三个工序构成。冷冻后的钛液经锥蓝离心机分离及抽滤池抽滤，得到初步净化的稀钛液，最后将稀钛液通过板框压滤，得到符合生产需要的清钛液。

(4) 钛液浓缩

钛液浓缩采用连续式薄膜蒸发器，在减压真空的条件下蒸发掉钛液中的水份，以符合水解工序的需要。

(5) 水解

水合二氧化钛是由钛的硫酸盐溶液热水解而生成的。为了促进热水解反应，并使得到的水合二氧化钛符合要求，一般采用引入晶种或自生晶种的方法。

(6) 水洗及漂洗

由于水解反应是在较高的酸度下进行的，因此大部分杂质磷酸盐仍以溶解状态留在母液中。水洗的任务是将水合二氧化钛与母液分离，再用水洗涤以除尽偏钛酸中所含可溶性杂质。经过水洗而仍残留在水合二氧化钛中的最后一部分杂质（高铁为主），则以漂洗来除去，即在酸性条件下以还原剂将不溶的高铁

还原为可溶性的亚铁，再进行二次水洗。

(7) 盐处理

盐处理是在盐处理锅中进行。

在充分搅拌的情况下，向偏钛酸浆液中加入碳酸钾和磷酸等盐处理剂，可防止煅烧物料烧结，隐蔽杂质元素的显色，使煅烧产品颗粒松软，色泽洁白等。

(8) 煅烧

回转窑是目前最广泛采用的煅烧设备。

盐处理后的偏钛酸在回转窑中经高温脱水、脱硫及晶型转化等过程，得到具有颜料性能的钛白粉。在煅烧阶段，随着SO₃和酸雾的排除，不可避免要夹带一些细微的TiO₂粒子，缕缕烟气明显可见。因此，工厂必须设有回收TiO₂粒子、除尘和除酸雾的装置，以使煅烧尾气处理后排放。

(9) 后处理

二氧化钛后处理是按照不同用途对煅烧所得二氧化钛进行各种处理以弥补它的光活性缺陷，并改变它的表面性质。后处理包括分级，无机和有机表面包膜处理，过滤，干燥、超微粉碎和计量包装等，从而获得表面性质好，分散性高的二氧化钛成品。

3.2 硫酸法生产锐钛型钛白粉的工艺流程简图

图（一）硫酸法生产锐钛型钛白粉的工艺流程框图

酸[^]卜[^]酸 浸[^]* 沉
 降—絮凝 冷冻|
 过[^] |[^]'绿矾 压
 滤 浓缩|
 废■酸
 水[^] k—_水 漂
 &—还原 漂洗 |
 盐处卜盐处 脱水
 n

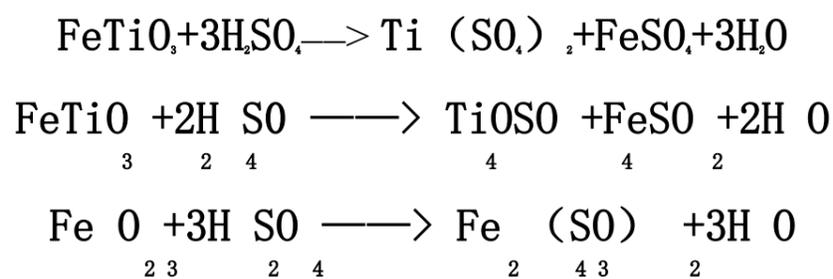
分散 分散
 |温度|
 表面|
 过滤
 粉碎
 包装
 钛白

心·

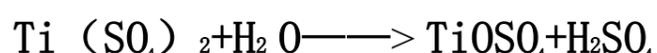
3. 酸解的基本原理

钛铁矿与硫酸的反应非常缓慢，在常温下几乎不发生变化。为了促进这个反应，往往需要加热，引导反应的开始。如以偏钛酸亚铁 $FeTiO_3$ 代表钛铁矿的

主要成份，则酸解反应中的主反应：



从这些反应式看，反应结果得到的是（正）硫酸钛 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、硫酸氧钛 TiOSO_4 、硫酸亚铁 FeSO_4 和硫酸高铁 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 这四种物质。硫酸氧钛的生成，也可以视为是硫酸钛初步水解的产物。



酸解后生成的硫酸钛 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 和硫酸氧钛 TiOSO_4 之间的比例由酸解条件而定。从方程式中可以看出，生成硫酸钛每一份需要二份硫酸，而生成硫酸氧钛每一份只需要一份硫酸。

3.4 原料及产品的技术条件 原料钛铁矿成分（攀矿）

组分	TiO_2	FeO	Fe_2O_3	MgO	SiO_2	AlO^{\wedge}
组成	50%	34%	13%	1%	1%	1%

表2 原料钛铁矿成分（攀矿）

2. 钛白粉成品的质量指标表3

钛白粉成品的质量指标

项目	一级	合格
白度（与称样比）	不低于	近似
总钛（不少于称样）	98%	98%
消色力（不小于称样）	100%	90%
吸油量g/100g（不小于称样）	26	28
45 mm筛条（不大于称样）	0.1	0.3
水溶性盐（不大于称样）	0.5	0.6
水悬浮液pH值	6.5-8.5	6.0-8.5
105° C挥发水分（不大于称样）	0.5	0.5

3.5 水解工段的基本原理

钛液的水解属盐类水解，但又与一般盐类的水解有所不同，它没有一个固定的pH值，只要在稀释或者加热的条件下它即能水解而析出氢氧化钛的水合物

沉淀。在常温下用水稀释钛液时，析出胶体氢氧化钛沉淀。其反应方程式为： $TiOSO_4 + 3H_2O \longrightarrow Ti(OH)_3 + H_2SO_4$ ；

如果将钛液加热使其维持沸腾也会发生水解反应，生成白色偏钛酸沉淀。这是硫酸法钛白生产在工业上制取偏钛酸的惟一方法。其反应方程式为



水解生成的偏钛酸具有无定型结构或者不明显的微晶体结构，其直径为3 nm~10 nm,它们按一定的方向（20~30个）配位成为胶粒。胶粒在硫酸盐离子的作用下加速凝聚，构成凝聚体（偏钛酸）而沉析出来。凝聚体大小约为0.6 μm~0.7 μm，是由约1000个60nm~75nm的小微粒胶粒凝聚而成，每个微粒约含有20个2nm的微晶体，这是加到液中去晶种。水解的过程可分为3个步骤：（1）晶核的形成；（2）晶体的成长与沉淀的形成；（3）沉淀物的组成以及溶液的组成随着水解作用的进展而改变。水解在二氧化钛生产中极为重要，水解的条件决定着微晶体、胶粒和粒子的大小，归根到底也是决定着最终产品的质量。

第四章物料衡算

质量守恒定律即：进入一个系统的全部物料量必等于离开这个系统的全部物料量，再加上过程中损失量和在系统中积累量。依据质量守恒定律，对研究系统作物料衡算，可用下式表示：

$$\sum G_{\text{进}} = \sum G_{\text{出}} + \sum G_{\text{损}} + \sum G_{\text{积}}$$

式中 $\sum G_{\text{进}}$ —输入物料量总和； $\sum G_{\text{出}}$ —离开物料量总和；

$\sum G_{\text{损}}$ —总的损失量； $\sum G_{\text{积}}$ —系统中积累量。

4.1 计算依据

1. 钛铁矿的组成 (%)
2. 投料矿酸比约为1: 1.60 (100% H_2SO_4)
3. 铁屑 (处>85%) 加量为矿粉的5.5%
4. 硫酸浓度: 稀释前 92.5% 稀释后 88%
5. 废酸浓度: 100g/t 9.5%
6. 固相物用废酸用量为浸取水量的1/6

- 7. 酸解率 94%
- 8. 水解率 98.5%
- 9. 铁液的质量指标

TiO_2 浓度130g/t Ti_3 含量为3g/t 稳定性N400

沉降净化收率 98.5%

10. 计算标准：以每吨100% TiO_2 计

11. 年操作日：根据设计任务，钛白粉的年生产能力为40000吨每年，开工因子=生产装置时间/年自然时间，为了充分利用设备，开工因子应取的较大，接近1,但又不能等于1,因为还要考虑到设备的检修以及开停车等情况，开工因子一般取为0.8~0.9,全年365天，则年生产300~330天；因此除去季保养、月保养、修理、放假等总计65天，则年工作日为(365~65)天=300天，定昼夜生产为三班。

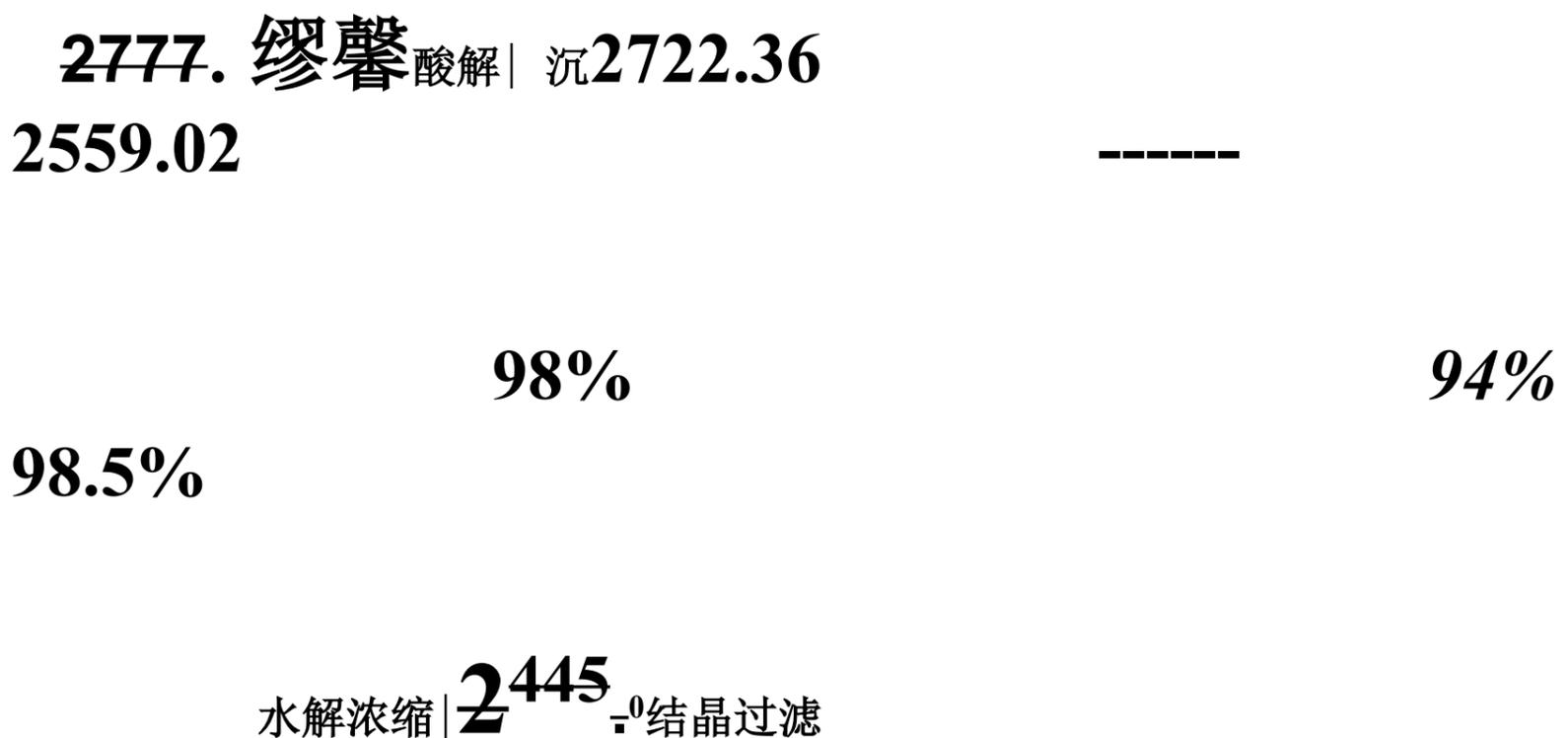
12. 化合物分子量和元素原子量如下：

表4分子量和元素原子量

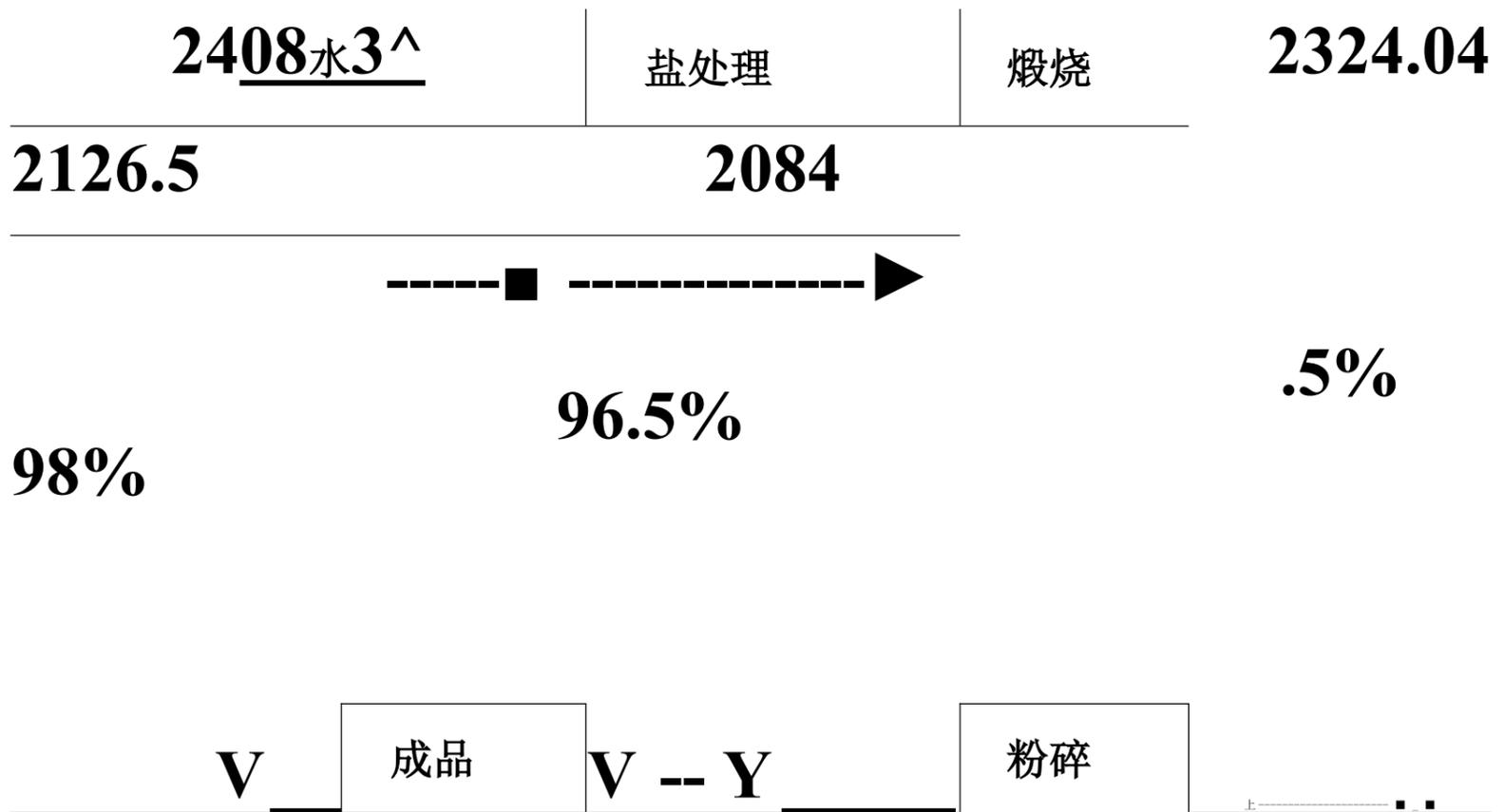
	Ti	$TiOSO_4$	$Ti(OH)_4$	H_2O	$Ti(SO_4)_3$	H_2SO_4	$NaOH$	Na_2SO_4	$FeSO_4$
TiO_2	79.9	159.9	115.9	97.9	383.9	97.9	39.9	141.9	151.9

4.2各工序收率分配图

图（二）各工序收率分配图



水解浓缩 | 2445 结晶过滤



2445.01

2520.63

97.0% 98直%
 —— 晶种

注：1. 表示每吨成品需要处理的物料量（公斤）（以 TiO_2 为准）

2. 表示每小时需要处理的物料量（公斤）（以 TiO 为准）

3. 工序收率

4. 工序累计收率

4.3 酸解水解物料衡算

计算基准：（单位除标注处，均以 $kg/t TiO$ 计）

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/295131013023011130>