

盐酸法制备二氧化钛水解技术的研究现状与展望

于耀杰, 宋悦, 董仕顺, 任秀莲, 魏琦峰*

(哈尔滨工业大学(威海)海洋科学与技术学院, 山东 威海 264200)

摘要:盐酸法是继硫酸法、氯化法之后一种新型的钛白粉生产工艺,该工艺具有废物产量少、原料要求低、能够生产金红石型和锐钛型两种产品的特点。水解是盐酸法生产二氧化钛工艺的重要工序之一,不仅影响收率,还能够对产品的粒径分布、形貌、晶体结构等产生重大影响。阐述了包括常压水解、加压水解、微波水解、低温水解、连续水解、喷雾水解在内的六种盐酸法水解技术,以及各自的技术路线和基本原理,分析总结了其优缺点。经过综合比较,认为常压水解和加压水解技术实现工业化的可能性较大;微波水解和连续水解技术比较适合制备纳米锐钛型二氧化钛;而连续水解和喷雾水解技术尚未完善,还有待进一步研究。

关键词:二氧化钛;盐酸法;水解;偏钛酸;晶型

中图分类号:TF823

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2022)04-0028-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.005

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research progress and perspectives of hydrochloric acid hydrolysis technology for titanium dioxide production

Yu Yaojie, Song Yue, Dong Shishun, Ren Xiulian, Wei Qifeng*

(College of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264200, Shandong, China)

Abstract: Hydrochloric acid method is a new type of titanium dioxide production process following sulfuric acid method and chlorination method, which has the characteristics of less waste output, low requirements for raw materials, and can produce rutile and anatase. Hydrolysis is one of the important processes in the production of titanium dioxide by hydrochloric acid method. Hydrolysis can not only affect the yield, but also have a significant impact on the particle size distribution, morphology and crystal structure of the product. This paper introduces six hydrochloric acid hydrolysis technologies including atmospheric pressure hydrolysis, pressurized hydrolysis, microwave hydrolysis, low temperature hydrolysis, continuous hydrolysis and spray hydrolysis, expounds their respective technical routes and basic principles, analyzes and summarizes their advantages and disadvantages. Through the comprehensive comparison of these common hydrolysis technologies, it is considered that atmospheric pressure hydrolysis technology and pressurized hydrolysis technology are more likely to realize industrialization; Microwave hydrolysis technology and continuous hydrolysis technology are more suitable for the preparation of nanosized anatase titanium dioxide; The continuous hydrolysis and spray hydrolysis techno-

收稿日期:2022-05-08

基金项目:山东省重点研发计划(2017CXGC1002)。

作者简介:于耀杰(1988—),男,硕士研究生,主要研究方向:分离科学与技术及资源综合利用, E-mail: yuyaojie0114@126.com; *通讯作者:魏琦峰,教授,博士生导师,研究方向:分离科学与技术及资源综合利用, E-mail: weiqifeng163@163.com。

logies are, however, not perfect and need to be further studied.

Key words: titanium dioxide, hydrochloric acid method, hydrolysis, metatitanic acid, crystal form

0 引言

二氧化钛是一种白色、固体粉末状物质,化学式为 TiO_2 , 分子量为 79.9, 具有无毒、化学性质稳定的特点。自然界存在的二氧化钛有三种晶型结构, 包括金红石型、锐钛型和板钛型^[1]。二氧化钛不仅是一种无机材料, 还是一种 N 型宽禁带半导体材料, 由导带、价带和禁带三部分组成。金红石型二氧化钛的粒径略大, 折射率较高, 遮盖力、消色力和耐光性较好, 催化活性略差, 偏黄白色相^[2]。锐钛型二氧化钛的粒径偏小, 折射率略低, 遮盖力和消色力差, 具有一定的紫外光催化活性, 偏蓝白色相。板钛型二氧化钛的热稳定性较差, 不能够稳定存在, 光催化活性最低^[3]。由于二氧化钛的特殊性质导致其用途十分广泛。以往二氧化钛(钛白粉)常作为颜料应用于涂料、塑料、造纸、油墨、化纤、化妆品等领域。近年人们通过改变粒径、掺杂其他元素和制备复合材料等手段对二氧化钛进行表面改性, 使其成功应用到医疗卫生、新能源电池、光催化等领域^[4-6]。

在工业生产中, 依据采用原料和方法的不同, 二氧化钛的生产工艺主要有硫酸法、氯化法和盐酸法。1923 年, 法国唐—米卢兹公司率先使用硫酸法工艺进行生产。硫酸法的流程较长, 生产过程中会产生大量的含硫尾气、废酸和废渣。这些有害物质不能直接排放, 需要使用液碱或石灰进行中和, 最终产生大量的副产物钛石膏。平均每生产 1 t 钛白粉会产生约 8 ~ 10 t 的含水钛石膏。硫酸法生产过程中会消耗大量的能源, 它对原料要求较低, 能够生产金红石型和锐钛型产品, 但是产品中会含有少量杂质, 产品质量劣于氯化法^[7]。1959 年, 杜邦公司率先使用氯化法进行工业生产。氯化法使用氯气和金红石作为原料, 主要反应过程在气态条件下进行, 利用各种物质的沸点和凝固点不同实现化合物分离和提纯。氯化法的流程较短, 工艺较硫酸法相对简单, 但该方法对于原料、技术和设备要求较高, 具有较高的技术门槛。氯化法产品的纯度更高, 产品质量较硫酸法也更好, 但仅能生产金红石型产品。硫酸法和氯化法均是相对成熟的工艺, 已经实现大规模工业生产。

盐酸法为新型工艺, 最早于 2002 年由美国

Altair 公司获得专利授权, 该工艺采用盐酸替代硫酸, 提高了酸的回收利用率^[8]。它与硫酸法相比, 废副产量更少; 与氯化法相比, 对原料要求更低, 能够生产金红石型和锐钛型产品, 是当前较为热门的研究课题。盐酸法制备二氧化钛的工艺中, 水解过程是至关重要的一个环节。该过程不仅影响产品收率, 还会对最终产品的粒径、形貌、晶体结构等产生重大影响。盐酸法制备二氧化钛的水解技术按照反应过程中的物质状态可分为水热法和喷雾法^[9]。通过调整水解反应参数, 如浓度、温度和时间等, 可以调控水解产物偏钛酸($\text{TiO}(\text{OH})_2$)的粒径分布、比表面积、杂质含量和晶体结构等, 并最终影响二氧化钛产品的颗粒形貌、结晶度和应用性能等^[10]。笔者主要对盐酸法制备二氧化钛工艺中的水解技术进行总结, 分析当前盐酸法制备二氧化钛水解技术的发展趋势, 并对未来发展方向进行展望。

1 盐酸法基本流程

1999 年美国 Altair 公司申请了名为“处理氯化钛溶液制备超细二氧化钛”的专利(ANI 法), 于 2002 年获得授权。2005 年加拿大钛有限公司申请了名为“混合氯化物介质中回收钛的工艺”的专利(CTL 法), 于 2010 年获得授权。2016 年中国张林仓团队申请了名为“一种盐酸法钛白粉的酸解方法”的专利(ZLC 法), 并进行了中试试验, 但最终未获得授权。盐酸法工艺自提出以来, 有众多学者和机构对其进行了研究, 这些方法均取得一些成果, 但都未实现工业化。典型的盐酸法钛白粉生产工艺主要包括酸解、除铁、萃取、反萃、水解、水洗、煅烧、盐酸回收和后处理等工序^[11]。

1.1 酸解

盐酸法的酸解工艺与硫酸法类似, 将经过预处理的钛铁矿与一定浓度的盐酸混合, 在特定的温度下加热, 并熟化一段时间, 经过过滤获得酸解浸出液。在 CTL 法^[12]中, 先将钛铁矿研磨至 80% 的颗粒粒径都小于 75 μm , 再使用质量浓度为 16.5% 的盐酸在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 2 h。浸出液经过滤后, 残渣再与浓度为 18.45% 的盐酸进行二次酸解。最终将两次酸解后的浸出液混合。酸解过程中发生的主要化学反应见式(1)。



1.2 除铁

不同盐酸法工艺的除铁方法各不相同。ANI法将酸解后的浸出液用铁粉进行还原,将其中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,再经过冷冻结晶,沉淀出氯化亚铁晶体,最后过滤除去。ZLC法则是先将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再使用特定的萃取剂对酸解浸出液进行萃取,将 Fe^{3+} 分离出来。

1.3 萃取

盐酸法中的萃取是指将特定离子从处理后的酸解浸出液中提取出来的过程。ANI法是将 Ti^{4+} 进行萃取分离,先用三烷基氧膦将 Ti^{4+} 从除铁后的浸出液中萃取出来,并对含钛反萃液进行浓缩。萃余液补加酸度后,返回酸解过程再次使用,从而达到形成闭路循环的目的。浓缩后的含钛液再用叔胺萃取剂进行二次萃取,从而除去其中残余的铁杂质,得到纯净的二氯氧钛(TiOCl_2)溶液。ZLC法的萃取则是优先将 Fe^{3+} 从浸出液中分离出来^[8]。

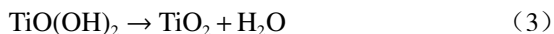
1.4 水解

盐酸法的水解过程是指将含有 TiOCl_2 的溶液配制到一定浓度,在特定工艺条件下进行加热, Ti^{4+} 发生水解反应,最终形成偏钛酸沉淀^[13]。ANI法采用了喷雾水解技术,CTL和ZLC法则采用了水热水解技术,无论采用哪种水解技术,其基本原理都一样。水解过程中发生的主要化学反应见式(2)。



1.5 洗涤和煅烧

采用喷雾水解技术的ANI法不存在洗涤过程,喷雾水解后获得的偏钛酸沉淀可直接进行煅烧。采用水热水解技术的CTL法和ZLC法需要经过水洗过程。将获得的偏钛酸沉淀进行洗涤,去除其中的杂质离子,再加入相应的盐处理剂,在500~1 000℃范围内进行煅烧,最终得到二氧化钛初品。煅烧过程发生的主要化学反应见式(3)。



1.6 盐酸的回用

在盐酸法工艺中,酸解、水解、煅烧过程中会产生大量的HCl气体和盐酸。反应过程中通过反萃、膜交换和尾气吸收等方法,对产生的盐酸和HCl气体进行回收利用,可以有效提升盐酸的利用率,并减少三废排放^[13]。

2 水解技术的研究进展

2.1 水热水解技术

水热水解反应是一种在溶液体系中进行的化学过程。 TiOCl_2 水热水解反应可分为四个阶段:晶种生成、颗粒增长、近稳态反应和减速阶段。沉淀物的形态随着水解过程的进行,开始由不规则变为光滑,最终到近似球形^[14]。通过调整反应体系的参数,如温度、时间和反应物浓度等,可以控制最终产品的颗粒形状、尺寸分布和晶型。水热水解技术的主要优点是可以显著提高反应物的化学活性^[15]。水热水解技术按照反应条件可分为常压水解、加压水解、微波水解和低温水解等。按照操作方式又可分为间歇水解和连续水解。

2.1.1 常压水解技术

常压水解反应需在敞口条件下进行,反应容器内的压力与环境压力相同,反应温度通常不高于140℃。进行水解反应时,将配制好的 TiOCl_2 溶液加入到反应装置中,安装好冷凝回流管和尾气吸收装置,调节搅拌转速和熟化时间,在加热条件下进行水解反应。Wang^[16]和Zheng^[17]经过试验后,提出当盐酸浓度较低时,金红石型沉淀比例较高。Liu^[18]将不同浓度的 TiOCl_2 溶液在高于水沸点的温度(105~112℃)下进行常压水解后,对样品进行分析,提出了一种新的过渡态水解理论,该理论认为最终产物的晶型与 H^+ 浓度、 TiOCl_2 浓度和温度等多种因素有关。Zhang Ying^[14]在常压条件下使用四氯化钛(TiCl_4)的盐酸水溶液模拟 TiOCl_2 进行了水解试验,具体是将 TiO_2 浓度为40~115 g/L的 TiOCl_2 溶液加入到容量为1 L的三口烧瓶中,在90~105℃范围内进行常压水解试验,水解过程中保持搅拌的转速为250 r/min,获得了偏钛酸沉淀。沉淀先用1.5~2 mol/L的盐酸溶液洗涤两次,再用去离子水进行洗涤。洗涤完成后,将偏钛酸样品在300~900℃范围内进行煅烧,制备出 D_{50} 约为30 μm的近似球形的二氧化钛样品,同时还发现水解速率是影响样品粒径分布和形貌的关键因素。常压水解技术的研究热度较高,这可能是由于其对设备要求较低,实验室较容易实现所致。

2.1.2 加压水解技术

加压水解是在密闭耐压容器中进行的水解反应。反应体系的压力升高会促使溶液的沸点升高,进而

使整个体系的反应温度升高,最终使水解反应的速率加快。加压水解的最终目的是为了提升水解温度,加快反应速率和缩短反应时间。Andrea^[19]以 TiOCl_2 和氨水为原料,在密闭的高压反应釜中进行水解。通过改变反应的温度、时间和 pH 等参数,成功地制备出了纳米 TiO_2 颗粒。试验发现在加热过程中,当温度超过 85°C 时,会出现大量粒径约为 5 nm 的锐钛晶型沉淀。随着温度的进一步升高,最初的沉淀颗粒会逐步增大(从 5 nm 到 $10\sim 16\text{ nm}$),晶型进一步转变为板钛型和金红石型,这说明反应的温度、时间和 pH 均会对产物的晶型构成产生影响。在高温($180\sim 250^\circ\text{C}$)和强酸性条件下,最终产物主要为金红石型。在 $\text{pH}>0.5$ 时,产物主要的晶型为锐钛型,金红石型的占比较少。在碱性 pH 下,水解产物全部为锐钛型。在 180°C 以下的酸性条件下,主要产物为金红石型。Mostafa^[20] 对加压水解和常压水解进行对比后发现,加压水解能显著提高反应温度。在 100°C 和 120°C 下水解样品形成了纯金红石型产物。将反应温度从 120°C 提高到 180°C ,锐钛型产物的数量逐渐增加。在 180°C 时,锐钛型是主要产物。目前为止,加压水解技术只在实验室获得了成功,还远未实现工业化,但它为我们揭示了在加压情况下水解产物晶型的变化规律,为我们提供了宝贵的科研经验。

2.1.3 微波水解技术

随着科技的发展,微波技术开始被应用到水解技术中。微波技术与传统的水解技术相结合,诞生了微波水解技术^[21]。与水热水解技术相比,微波水解没有热传导过程,微波的能量可以直接被水解溶液吸收,可实现分子水平上的振动和搅拌,具有均匀、无温度梯度和反应速度快的特点^[22]。微波还能引起水的偶极旋转,这也可能会增加水的反应活性^[23]。高跃^[24]使用微波水解技术在 180°C 条件下制备出了粒径为 $9\sim 12\text{ nm}$,比表面积为 $178.5085\text{ m}^2/\text{g}$ 的锐钛型 TiO_2 样品。徐文国^[22]在温度为 120°C 和反应时间为 30 min 条件下使用微波水解技术制备出了具有微纳米结构的金红石和锐钛型 TiO_2 混合物。Murugan^[25]将尿素和 TiOCl_2 以 $5:1$ 的摩尔比混合,在高压反应釜中使用微波加热 3 min ,沉淀经进一步干燥后,获得了平均粒径为 10 nm 的锐钛型 TiO_2 样品。Chen^[26]将钛酸四丁酯与正丁醇以 $1:4$ 的摩尔比混合,在微波条件下加热水解,获得了锐钛型纳米 TiO_2 。Ren^[27]通过对 TiOCl_2 和 HF 的混合水溶

液进行微波水解,然后在 400°C 下煅烧,制备出了具有内部孔隙的锐钛型纳米 TiO_2 颗粒。Inada^[28]针对常压水解技术和微波水解技术进行了比较,采用敞口微波加热设备(2.45 GHz , 600 W),使用微波直接照射 TiOCl_2 溶液,它在 1 min 内水解生成沉淀,在 5 min 时水解率就达到了 90% 以上。试验发现,与常压水解技术相比,在反应初期,产物的晶型和颗粒形态没有差异,水解反应的成核步骤不受微波辐射的影响。随着反应时间的延长,沉淀含量增加,但粒径减小,这表明微波照射下金红石型晶体的生长受到抑制。微波可能会破坏水分子间的氢键,从而产生“活性水”,进一步促进 TiO_2 溶胶的溶解,最后导致具有锐钛型结构和粒径偏小的 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 沉淀形成。微波水解通过缩短水解反应的诱导期,可以缩短反应时间,提高试验效率,更有利于制备锐钛型纳米 TiO_2 颗粒,是一种具有发展前景的制备方法。

2.1.4 低温水解技术

低温水解技术是指使用 TiOCl_2 或其它含钛溶液,在常温或低温加热的条件下,使 Ti^{4+} 发生缓慢水解反应的过程。苟于强^[29]将 TiCl_4 加入乙醇和水的混合溶液中,在 40°C 下水解 12 h ,将其沉淀到活性炭纤维载体上,洗涤后在 350°C 下处理 1 h ,获得了具有光催化降解活性的纳米金红石型样品。张艳峰^[30]使用 TiCl_4 模拟制备的 TiOCl_2 溶液在 $25\sim 60^\circ\text{C}$ 条件下水解,获得了纳米针状金红石样品。该试验还发现,当温度大于 60°C 时,有锐钛晶型产物生成。Seo^[31]使用 TiOCl_2 和氨水溶液反应,先制备出偏钛酸沉淀,沉淀经过洗涤后被置于温度为 60°C 的不同浓度盐酸中熟化 24 h ,最终发现,样品中金红石型的含量随着盐酸浓度的升高逐渐升高。Rashidzadeh^[32]在常温下将硝酸加入异丙醇和异丙醇钛的混合溶液中,之后在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 的条件下加热 8 h ,加热完成后,该溶液在室温下冷却干燥 24 h ,所获得的干燥后的样品在 400°C 下煅烧,最终获得了具有高催化活性的纳米锐钛型样品。低温水解技术的反应温度较低、反应速率较慢,主要用于制备具有催化活性的纳米金红石或锐钛型 TiO_2 ,该技术较适用于当前热门的新能源电池和光催化等新材料领域,具有较为广阔的应用前景。

2.1.5 连续水解技术

水解反应是一个晶核产生并生长的连续反应过程。但是,由于实际反应过程中涉及到化学反应和晶体成长等复杂过程,通常将水解反应设计为间歇

式反应。间歇式水解反应环境相对稳定,水解过程较容易控制,但存在着批次间质量有差异,以及生产效率低等问题,上文提到的常压水解、加压水解、微波水解和低温水解技术均属于间歇水解技术。随着对水解反应的深入研究,部分学者提出了连续水解反应的设想。连续水解反应具有能够提高设备和能源利用率,加快反应速率以及提高产量等优点,在其他行业应用较广泛,如:赵航宇^[33]对甘氨酸制备技术进行研究后,提出连续水解技术是生产甘氨酸的最佳方案。赵景辉^[34]对高沸点硅油的生产技术进行了优化,由逆向间歇水解技术改进为正向连续水解技术。改进后的连续水解技术反应速率提高了近40%,盐酸的回用率、产品产量和质量都得到显著提升。张洁^[35]认为连续自动化水解糠醛技术能够提高120%产能,降低40%的蒸汽消耗,提高67%的设备利用率,同时还有巨大的环境效益。针对水热法制备TiO₂技术, Kim^[36]等人设计了一套连续水解反应装置,如图1所示,该连续水解装置由成核反应器和老化管两大部分串联组成,通过控制水蒸气/钛酸四乙酯溶液的流速可以调节水解率。试验过程中,通过调控原料的进料速率,来调整水解成核速率。通过调节老化管的进料速率、进料方式、直径和长度可调控最终产物的粒径。试验最终获得了最小粒径小于40 nm,标准偏差小于5%的锐钛型纳米TiO₂样品。连续水解技术的提出为TiOCl₂的水解研究开辟了一个新的方向,但目前该领域的资料较少,需要研究者给予更多的关注。

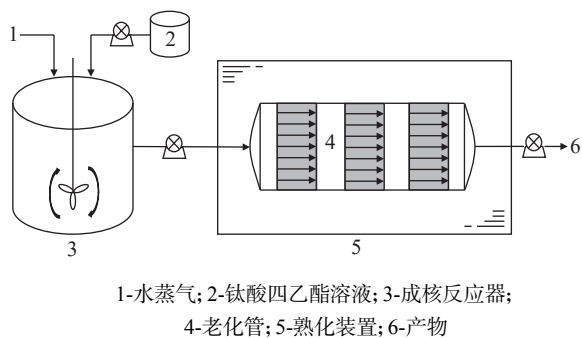


图1 连续水解反应装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of continuous hydrolysis reactor

2.2 喷雾水解技术

喷雾水解^[11]技术是一种较为独特的TiO₂制备技术。该技术以经过预先处理的TiOCl₂溶液为原料,料液经过雾化器处理后,以雾状喷出,直接与燃烧室内的燃气火焰接触,发生水解反应。经过喷雾

水解后,生成固体偏钛酸、HCl和水蒸气。固体偏钛酸经过高温袋滤器收集后进入回转窑继续进行高温煅烧,脱除结晶水,完成晶型转化,最终生成TiO₂。Willem^[37]在其专利中介绍了一种喷雾水解技术。该技术使用的TiOCl₂溶液含30~200 g/L的钛和3%~40%的盐酸,在120~350℃温度下进行喷雾水解,获得了直径为1~100 μm的偏钛酸空心球体。道恩钛业公司在其2015年获得授权的实用新型专利中提到了一种喷雾煅烧装置,该喷雾煅烧装置的原理与喷雾水解技术装置原理相同,具体装置参照图2。值得注意的是,与水热水解技术相比,喷雾水解技术的直接产物为偏钛酸固体,而不是偏钛酸溶液,故无法进行后续的洗涤除杂和盐处理。这需要在喷雾水解之前保证TiOCl₂溶液中杂质元素的含量足够低。同时,为了更好的控制粒径并进行晶型转化,需要在喷雾水解之前的TiOCl₂溶液中加入特制的盐处理剂。

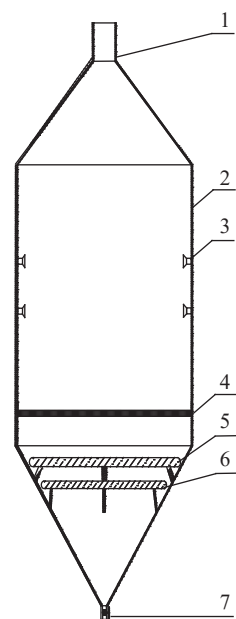


图2 喷雾水解装置示意

Fig. 2 Schematic diagram of spray hydrolysis device

3 盐酸法二氧化钛水解技术优缺点比较

表1归纳总结了现有主要水解技术的优点和缺点。通过对盐酸法水解技术的梳理和研究,认为常压水解技术研究的时间最长,技术相对成熟,容易实现工业化,但存在批次间质量波动及生产效率低的问题;加压水解技术需使用压力容器提升反应温度,

反应速率较快,可生产多种类型产品,但需要使用压力容器,操作相对复杂,存在一定的安全隐患,投资相对较高;微波水解技术的反应速率在水热法中最高,且适合生产纳米 TiO_2 ,但该技术需使用特制的微波反应装置,投资成本同样较高;低温水解技术虽

然投资成本最低,适合生产纳米 TiO_2 ,但生产效率最低,不适合大规模工业生产。连续水解和喷雾水解均为连续生产技术,产品质量相对稳定,生产效率高,但都存在技术不成熟,技术难度高,投资风险大等问题。

表 1 盐酸法水解技术比较
Table 1 Comparison of hydrochloric acid hydrolysis techniques

技术路线	优点	缺点
常压水解	技术相对简单,容易实现工业化	存在批次间质量波动,操作较为复杂,生产效率低
加压水解	反应速率快,通用性强,可生产金红石和锐钛产品	存在批次间质量波动,需使用压力容器,存在一定的安全隐患
微波水解	反应速率快,适合生产纳米二氧化钛产品	存在批次间质量波动,需定制专用微波反应设备,投资成本高
低温水解	反应温度低,操作简单,适合生产小批量纳米二氧化钛	存在批次间质量波动,生产效率低
连续水解	生产效率高,质量相对稳定	工艺复杂,需使用定制设备,投资成本高
喷雾水解	生产效率高,工艺流程短,质量相对稳定	需使用定制设备,投资成本高,技术难度较高

因此综合比较后,认为对于生产效率和产品质量要求不高,投资风险要求低的企业适合常压水解技术。对于产量和质量要求高,但可承受投资风险的企业适合连续水解和喷雾水解技术;对于要求产品种类多,能够同时生产金红石型和锐钛型产品的企业适合使用加压水解技术;对于专业生产纳米 TiO_2 产品的企业,依据产量和投资要求可酌情选取低温水解技术或微波水解技术。

4 展望

我国当前是全球 TiO_2 生产第一大国,产量接近全球总产量的 50%,但整体装备和技术水平落后,主要以硫酸法工艺为主,而氯化法应用则较少。硫酸法钛白工艺的资源利用率低,生产过程中需消耗大量的硫酸、液碱和水资源等,并产生大量的废水、钛石膏和硫酸亚铁等。其中钛石膏作为副产物,含有大量的无机盐,尚未找到合理利用途径,只能大规模堆放,这一过程会耗费大量的人力、物力和土地等资源。预计在未来一段时间内,这一状况还无法得到有效改善。氯化法工艺对于原料、技术和设备

要求较高,原料目前主要依赖进口,技术和设备还不完善,有待进一步优化改进。

盐酸法钛白是一种新型工艺,其核心原料是盐酸和钛矿。盐酸同硫酸相比具有易挥发、回收利用相对容易的特性,因此盐酸法工艺的废酸回收利用率也更高,减少了钛石膏等副产物的产出,提升了环保和资源效益。同时,盐酸法对原料的要求较氯化法也偏低,不需要使用进口金红石原料,避免了对国外原料的依赖。综合来看,盐酸法改进克服了硫酸法和氯化法的缺点,提升了资源整体利用率,符合我国钛产业发展的基本需求,符合我国当前低碳环保,保护环境的发展理念,具有较为广阔的发展前景。当前国内的很多企业和高校都投入大量的科研精力进行盐酸法工艺的开发,基本的工艺路线已经打通。2020 年国内坤彩科技投资建设的 10 万 t 盐酸法钛白项目正处于试生产阶段,尚未成功投产。相信在不久的将来,随着研究的进一步深入,坤彩盐酸法项目的顺利投产,国内盐酸法水解技术一定能够取得更多的成果,工业化的速度也会越来越快。

参考文献

- [1] Gan Yuxin, Zhang Shuaiqi, Wang Zhige, *et al.* Application and research progress of titanium dioxide materials[J]. *Technology & Development of Chemical*, 2020, 49(9): 46–48.
(甘禹鑫, 张帅奇, 王志鸽, 等. 二氧化钛材料的应用研究进展[J]. *化工技术与开发*, 2020, 49(9): 46–48.)
- [2] Gui Zhengtao, Wang Wenli, Li Jiankang, *et al.* Preparation, modification and application of titanium dioxide[J]. *Modern Salt and Chemical Industry*, 2021, 48(5): 12–14.

- (桂正涛, 王文利, 李建康, 等. 二氧化钛的制备、改性及其应用研究[J]. *现代盐化工*, 2021, 48(5): 12–14.)
- [3] Liu Songcui. Synthesis and photoactivity of three different crystal types of titanium dioxide and the effect of fluoride ion modification on the photoactivity of plate titanium dioxide[D]. Wuhan: South-Central Minzu University, 2009.
(刘松翠. 三种不同晶型二氧化钛的合成与光活性及氟离子修饰对板钛矿二氧化钛光活性的影响[D]. 武汉: 中南民族大学, 2009.)
- [4] Zhang Xiuzhen, Jiang Wenchuan, Lu Wei, *et al.* Development of preparation technology of rutile titanium dioxide with low oil absorption[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2020, 46(6): 167–168, 176.
(张修臻, 姜文川, 鲁伟, 等. 低吸油量金红石钛白粉制备技术的研发[J]. *化工设计通讯*, 2020, 46(6): 167–168, 176.)
- [5] Bi Sheng. Status of titanium dioxide industry in China and the development prospect[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(5): 99–108.
(毕胜. 近年中国钛白粉行业基本状况及发展展望[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(5): 99–108.)
- [6] Zhang Wensheng, Zhu Zhaowu, Cheng Chuyong. A literature review of titanium metallurgical processes[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 108(3–4): 177–188.
- [7] Zhao Ding, Liu Feng, Zhang Meijie, *et al.* Present situation and development direction of preparation technology of titanium dioxide in China[J]. *Chemical Fiber & Textile Technology*, 2021, 50(12): 51–53.
(赵丁, 刘峰, 张美杰, 等. 我国钛白粉制备工艺的现状及发展方向[J]. *化纤与纺织技术*, 2021, 50(12): 51–53.)
- [8] Wu You, Lan Guangming. Preparation technology and progress analysis in the global three major titanium dioxide process by hydrochloric acid[J]. *Titanium Industry Progress*, 2021, 38(1): 37–44.
(吴优, 兰光铭. 全球三大盐酸法钛白制备工艺及进展分析[J]. *钛工业进展*, 2021, 38(1): 37–44.)
- [9] Tang Shuyang, Guo Yufeng, Zheng Fuqiang, *et al.* Present situation and prospects of preparation methods of titanium dioxide[J/OL]. *Inorganic Chemicals Industry*, <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0503>.
(唐舒扬, 郭宇峰, 郑富强, 等. 钛白粉的制备方法现状及展望[J/OL]. *无机盐工业*, <https://doi.org/10.19964/j.issn.1006-4990.2021-0503>.)
- [10] Chen Hua, Tian Congxue, Liang Anbing, *et al.* Effects of hydrolysis conditions on rutile titanium white pigment prepared by low concentration of titanyl sulfate solution[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(5): 7–11.
(陈华, 田从学, 梁安兵, 等. 水解条件对低浓度钛液制备金红石型颜料钛白的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(5): 7–11.)
- [11] Tang Yong, Deng Ke, Zhang Dingming, *et al.* Production process of titanium dioxide via hydrochloric acid process[J]. *Chlor-Alkali Industry*, 2014, 50(4): 36–39.
(唐勇, 邓科, 张定明, 等. 盐酸法钛白粉生产工艺[J]. *氯碱工业*, 2014, 50(4): 36–39.)
- [12] Shen Xiaoxiao. Current situation and development trend of CTL process to produce high purity TiO_2 [J]. *Engineering and Technological Research*, 2013, (6): 47–50.
(沈小小. CTL工艺生产高纯度 TiO_2 现状及发展趋势[J]. *冶金丛刊*, 2013, (6): 47–50.)
- [13] Zhong Yongming. Recovery technology of hydrochloric acid tail gas[J]. *China Chlor-Alkali*, 2016, (10): 35–36.
(钟永铭. 盐酸尾气回收技术改造[J]. *中国氯碱*, 2016, (10): 35–36.)
- [14] Zhang Ying, Fang Zhigang, Zak, Sun Pei, *et al.* A study on the synthesis of coarse TiO_2 powder with controlled particle sizes and morphology via hydrolysis[J]. *Powder Technology*, 2021, 393: 650–658.
- [15] Mostafa N Y, Shaltout A A, Omar H, *et al.* Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 467: 332–337.
- [16] Wang Hongmei, Tan Xin, Yu Tao, *et al.* Preparation and photoelectric property of TiO_2 nanoparticles with controllable phase junctions[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 321: 531–537.
- [17] Zheng Wenjun, Liu Xiaodi, Yan Zhiying, *et al.* Ionic liquid-assisted synthesis of large-scale TiO_2 nanoparticles with controllable phase by hydrolysis of TiCl_4 [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(1): 115–122.
- [18] Liu Yahui, Shao Dawei, Wang Weijing, *et al.* Preparation of rutile TiO_2 by hydrolysis of TiOCl_2 solution: experiment and theory[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(64): 59541–59549.
- [19] Andrea Testino, Ignazio Renato Bellobono, Vincenzo Buscaglia, *et al.* Optimizing the photocatalytic properties of hydrothermal TiO_2 by the control of phase composition and particle morphology: A systematic approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(12): 3564–3575.
- [20] Mostafa Nasser Y, Mahmoud M H H, Heiba Z K, *et al.* Hydrolysis of TiOCl_2 leached and purified from low-grade ilmenite mineral[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139: 88–94.

- [21] Chen Zhiqin, Zeng Weijun, Li Wenkui, *et al.* Research progress in preparation of nano TiO₂ by microwave hydrothermal method[J]. *Management & Technology of SME*, 2010, (2): 234.
(陈智琴, 曾卫军, 李文魁, 等. 微波水热法制备纳米TiO₂的研究进展[J]. *中小企业管理与科技*, 2010, (2): 234.)
- [22] Xu Wenguo, Lu Shixiang, Wang Xingxing, *et al.* Preparation by microwave-assisted in aqueous phase and optical properties of TiO₂[J]. *Science and Technology Innovation Herald*, 2014, 11(19): 20–24.
(徐文国, 卢士香, 王星星, 等. 微波辅助水相合成TiO₂及其催化活性研究[J]. *科技创新导报*, 2014, 11(19): 20–24.)
- [23] Dong Wei. Study on characteristic effect of microwave in thermostatic aqueous solution[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
(董伟. 微波在恒温水溶液中的特性效应研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.)
- [24] Gao Yue. Study on synthesis of ultrafine nano TiO₂ by hydrothermal and microwave hydrothermal methods[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2011.
(高跃. 水热及微波水热法合成超细纳米TiO₂的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2011.)
- [25] Murugan A V, Samuel V, Ravi V, *et al.* Synthesis of nanocrystalline anatase TiO₂ by microwave hydrothermal method[J]. *Materials Letters*, 2006, 60(4): 479–480.
- [26] Chen Zhiqin, Chen Xiangliang, Zhang Shujuan, *et al.* Synthesis and characterization of nanocrystalline anatase by microwave hydrothermal method[J]. *Advanced Materials in Microwaves and Optics*, 2012, 200: 104.
- [27] Ren Lu, Li Yuanzhi, Hou Jingtao, *et al.* Preparation and enhanced photocatalytic activity of TiO₂ nanocrystals with internal pores[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(3): 1608–1615.
- [28] Inada Miki, Kamada Kai, Enomoto Naoya, *et al.* Microwave effect for synthesis of TiO₂ particles by self-hydrolysis of TiOCl₂[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114(1334): 814–818.
- [29] Gou Yuqiang, Hu Fangdi. Preparation of TiO₂/ACF composite photocatalyst by low temperature hydrolysis and its application in the degradation of Alizarin red S[J]. *Journal of Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2012, 48(4): 131–135.
(苟于强, 胡芳弟. 低温水解制备TiO₂/ACF复合光催化剂及其对茜素红S的降解应用[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2012, 48(4): 131–135.)
- [30] Zhang Yanfeng, Wei Yu, Jia Zhenbin, *et al.* Rutile type titanium oxide nano-powder was synthesized by low temperature hydrolysis of TiOCl₂ solution[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2001, (6): 1217–1219.
(张艳峰, 魏雨, 贾振斌, 等. TiOCl₂溶液低温水解合成金红石型氧化钛纳米粉[J]. *无机材料学报*, 2001, (6): 1217–1219.)
- [31] Seo D S, Lee J K, Kim H. Synthesis of TiO₂ nanocrystalline powder by aging at low temperature[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 233(1-2): 298–302.
- [32] Rashidzadeh M, Faridnia B, Ghasemi M R. Low temperature synthesis of TiO₂ nanoparticles[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2012, 41(5): 270–275.
- [33] Zhao Hangyu, Qiao Jie, Yu Ronghua, *et al.* Continuous hydrolysis of hydantoin to hydantoic acid and its kinetics[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(7): 65–69.
(赵航宇, 乔杰, 于荣华, 等. 海因连续水解生成海因酸及其动力学研究[J]. *广州化工*, 2020, 48(7): 65–69.)
- [34] Zhao Jinghui. Optimization of forward continuous hydrolysis process for high boiling silicone oil[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2020, 28(10): 31–33.
(赵景辉. 高沸硅油正向连续水解工艺流程优化[J]. *精细与专用化学品*, 2020, 28(10): 31–33.)
- [35] Zhang Jie, Feng Tingjie. Study and application of automatic continuous hydrolysis technology for furfural[J]. *Henan Chemical Industry*, 2019, 36(10): 33–35.
(张洁, 冯亭杰. 糠醛自动化连续水解技术的研究与应用[J]. *河南化工*, 2019, 36(10): 33–35.)
- [36] Kim K D, Kim H T. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 207: 263–269.
- [37] Willem P C Duyvesteyn, Timothy Malcome Spitler, Bruce James Sabacky, *et al.* Processing aqueous titanium chloride solutions to ultrafine titanium dioxide: US Patent, US006440383B1[P]. 2002-08-27.