

钛白粉材料历史、现状与发展

李文兵 杨成砚 黄文来 王中礼 袁章福
(中国科学院过程工程研究所,北京 100080)

摘要:介绍了钛白粉材料的生产历史及国内外生产概况,分析了国内钛白粉材料的工业情况。指出今后的研究方向是:氯化法钛白技术与硫酸法钛白生产综合利用;钛白粉材料包膜技术及后处理技术;纳米钛白技术的开发与应用;开发新的钛白粉材料的生产方法。

关键词:钛白粉;氯化法;硫酸法;包膜技术;纳米技术

中图分类号:TQ621.12

文献标识码:C

Titanium pigment material: history, present situation and development

LI Wen-bing, YAN Cheng-yan, HUANG Wen-lai, WANG Zhong-li, YUAN Zhang-fu

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The history of titanium pigment material and the current situation of titanium pigment material production at home and abroad are introduced, and the titanium pigment material industry in China is analyzed. It is pointed out that the comprehensive utilization of the chlorination technology and sulfuric acid methods, wrapping and post-treatment, nanometric titanium pigment, and new production processes are the research direction of the titanium pigment material.

Key words: titanium pigment material; chlorination; sulphation; wrapping; nano-technology

钛白粉材料是一种白色无机颜料,主要有锐钛型和金红石型两种晶型。由于它的密度、介电常数和折射率都很优越,被认为是目前世界上性能最好的一种白色颜料,广泛应用于涂料、塑料、造纸、印刷油墨、化纤和橡胶等工业^[1~3]。而超细二氧化钛具有优良的光学、力学和电学特性,在高级涂料、塑料、造纸以及某些电子材料领域中具有很高的应用价值^[4,5]。纳米 TiO₂ 自 20 世纪 80 年代问世后,更由于其独特的颜色效应、光催化作用及紫外屏蔽等功能,在汽车工业、防晒化妆品、废水处理、杀菌、环保等方面具有广阔的应用前景^[6]。钛白粉材料是钛系产品中最重要的一种,世界上 90% 以上的钛矿都用于生产钛白。目前全球销售量约 400 万 t,销售额约 80 亿美元,已成为世界无机化工产品中 3 种销售额最大的商品之一,仅次于合成氨和磷酸。

1 钛白粉材料的生产历史

国外钛白粉材料生产工艺研究较早,1911 年法

国人罗西申请了世界第一个制取 TiO₂ 的专利,而钛白粉材料工业化生产则始于 1916 年的挪威^[7],有硫酸法和氯化法两种工艺,后者更为先进。图 1 是钛白粉材料两种生产过程的比较。

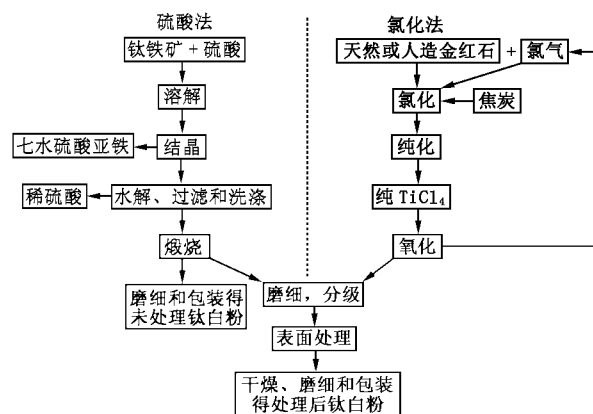


图 1 钛白粉材料生产过程比较

1921~1923 年,法国的布鲁门菲尔等人用硫酸溶解钛铁矿制取钛白并申请了专利,1923 年法国的

米卢兹公司根据此专利生产出了含 TiO_2 质量分数为 90% ~ 99% 的颜料级钛白。1925 年,美国国家铝业公司也用硫酸法生产出了钛白。

1942 年,美国生产出金红石型钛白粉材料,在此之前只能生产锐钛型,20 世纪 50 年代开始采用无机表面处理工艺以提高产品耐候性。氯化法钛白粉材料的研究工作始于 30 年代。1932 年德国的法本公司(现在的拜耳公司)首先发表了关于气相氧化 TiCl_4 制造颜料级钛白粉材料的专利,从 1933 年起,美国的克莱布斯颜料公司、匹兹堡玻璃公司和杜邦公司以及法国的麦尔霍斯公司等先后对氯化法钛白进行了一系列研究并申请了许多专利。氯化法钛白粉材料大约是在 1958 年由美国杜邦公司商业化的,刚开始只用于生产金红石型二氧化钛。自 1975 年以来,亦已用于生产锐钛型二氧化钛了^[8,9]。这个方法包括两个高温无水蒸气的气相反应。钛矿和氯气在还原条件下发生反应,生成四氯化钛和金属氯化物杂质,杂质随后清除。然后,将高纯度的四氯化钛高温下氧化,生成非常光亮的二氧化钛中间体。利用氯化法中的氧化阶段能够严格控制粒子的大小和晶体类型,能生产有高覆盖能力和着色强度的二氧化钛。自 50 年代成功地开发氯化法后至 1980 年,氯化法钛白生产能力仅占世界总生产能力的 29%,但 1990 年即上升至 47%,1995 年已达 55%,到 2000 年达 65%。氯化法钛白之所以迅速发展,主要是采用了品位高的钛原料,工艺流程比硫酸法短(但两法后处理基本一致),环境污染程度只及硫酸法的 1/10 左右,生产能力易于扩大,连续化、自动化程度高,劳动生产率高,能耗低、产品质量优(特别是白度更高、粒度分布更窄),氯气可循环利用。

钛白粉材料生产的硫酸法和氯化法两种方法中,中间产品都是颜料粒子的成簇二氧化钛晶体,这种成簇晶粒必须加以分离(研磨)以得到最佳光学性能。根据最后用途的要求,采用各种湿加工方法来改良二氧化钛,包括硅、铝或锌的水合氧化物征颜料粒子表面沉淀,可以使用个别的水合氧化物处理法或不同处理法的组合,以获得特殊用途的最佳性能。

我国钛白粉材料的生产始于 50 年代中期,1955 年开始进行硫酸法生产钛白粉材料的研究,1956 年在上海用硫酸法生产搪瓷和电焊条钛白粉材料。但由于过去历史条件的限制,其发展十分缓慢。60 年代中期,天津化工厂和厦门电化厂与多家科研单位合作开始了氯化法二氧化钛的技术攻关,取得了千吨级的试验技术成果,但由于资金技术等诸多原因

相继停产。直到 1978 年,全国钛白粉材料总产量不过 2 万 t,其中颜料级钛白粉材料所占比例还不到 15%。1980 年株州化工厂、广州钛白粉材料厂、济南裕兴化工总厂等先后从国外引进硫酸法钛白粉材料技术,建成几套年产 4 000 t 生产装置,生产锐钛型和金红石型钛白粉材料。80 年代中期,改造了一批老厂,兴建了一批新厂,使我国硫酸法钛白装置技术水平有所提高,生产规模也有一定的扩大,产品品种转为以颜料级钛白粉材料为主。80 年代后期是世界钛白粉材料市场的黄金时代,钛白粉材料供不应求,价格上升,于是全国各地兴起了大办钛白粉材料厂的热潮。

到 90 年代初,全国各类钛白粉材料生产企业已达 100 多家,总生产能力猛增至近 10 万 t/a^[10]。然而,紧随着世界钛白粉材料市场生产过剩的到来,大部分匆匆上马的小厂很快就下马了。进入 90 年代,我国从国外引进了 1.5 万 t/a 钛白粉材料能力的 3 套硫酸法和 1 套氯化法生产装置^[11]。目前,硫酸法均已投产,而氯化法钛白粉材料因采用熔盐氯化,生产不稳定,同时自行研制的氧化炉还存在一些技术难题,正在攻关解决中,但已取得重大进展,其装置已经多次连续运转 1 个星期以上,产品合格率达 90% 以上^[12]。这几套装置,技术比较先进,初步改变了我国钛白粉材料仅有硫酸法工艺,生产规模小的落后面貌。

2 钛白粉材料工业现状

国外钛白粉材料工业是在兼并、重组和技术进步的竞争道路上发展壮大的,并逐步形成了国际钛白粉材料市场上的八大知名公司。1997 ~ 1998 年美国公司(MIC)兼并法国罗纳-普朗克下属钛白粉材料厂,MIC 的生产能力上升到 71.5 万 t/a,世界排名也由第 3 位上升至第 2 位;1999 年 4 月,美国亨兹曼公司亦收购了原英国帝国化工公司(ICI)下属二氧化钛子公司(DIOXIDE),成为全球第三大钛白粉材料生产商。1997 年美国科美基公司兼并德国拜耳公司 80% 的位于西欧的钛白粉材料厂,其总生产能力由原 17 万 t/a 增至 33.7 万 t/a,排名由原第 8 位升至第 5 位;兼并重组后,英国帝国化工公司和法国罗纳-普朗克公司已退出了钛白粉材料行业。2001 年世界八大公司钛白粉生产能力排名见表 1。

由于需求的快速增长,新项目也如雨后春笋般拔地而起,在世界范围内一些新工程将在 2003 年增加 20 万 t/a 以上的生产能力。其中有 9 万 t/a 产能

在欧洲,杜邦公司在美国田纳西州的工厂扩产后将增加 6.5 万 t/a,使该工厂的总产能达到 39.5 万 t/a。届时,全球主要公司生产能力大约为 400 万 t/a。

表 1 2001 年世界八大公司钛白粉材料生产能力

公司名称	产能/ 万 t·a ⁻¹	占世界总 产能/%	工厂 数量	厂家 分布	单座厂产 能/万 t·a ⁻¹
美国杜邦 (DuPont)	102.5	22.1	5	美国、墨西哥、中国台湾省	12~30
美国美联 (MIC)	71.5	16.6	8	美国、英国、法国、澳大利亚、巴西	3.5~15
美国亨兹曼 (Huntsman)	57.0	13.3	7	英国、法国、美国、意大利、南非、西班牙、马来西亚	4.5~12
美国 Kronos (Kronos)	43.0	10.0	6	美国、德国、加拿大、挪威、比利时	3.0~14
美国 K-M (K-M)	33.7	7.8	4	美国、德国、比利时、澳大利亚、沙特阿拉伯	2.4~15
芬兰 Kemira (Kemira)	30.0	7.0	3	芬兰、荷兰、美国	5.6~14.5
日本石原产业 (ISK)	22.3	5.1	2	日本、新加坡	4.5~15.5
德国萨其宾 (Sachtleben)	10.0	2.3	1	德国	10
合计	371.0	84.2	36		

2.1 国外技术发展趋势

由于氯化法的先进性,钛白生产工艺继续向氯化法转移。硫酸法钛白粉材料生产工艺到现在已有 80 多年的历史,长期的研究与改进使其工艺已趋于完善,除操作条件、控制手段和设备选用不同外,各公司的主要流程基本一致。硫酸法的特点是原料钛铁矿和硫酸资源丰富,而且价格低廉;工艺技术成熟,设备简单,易于操作管理。但进入 80 年代,由于各国环保法规的强化和用户对产品质量要求的提高,相继关闭了部分硫酸法钛白粉材料厂,加快了发展氯化法钛白粉材料的步伐。

当前,硫酸法所采用的钛原料品位提高,相反氯化法用钛原料品位降低。面对日益严格的环保要求,硫酸法要生存,就必须解决环保问题。国外解决副产硫酸亚铁的主要途径是改变原料,用含 TiO₂ 70% 以上的富钛料,主要是酸溶性钛渣来取代含 TiO₂ 约 50% 的钛铁矿。以酸溶性钛渣为原料生产钛白粉材料所需的设备与以钛铁矿为原料的相同,

现有钛白粉材料厂改用以钛渣为原料只需调整生产工艺,不需增加或调整设备。该工艺在技术、设备方面不成问题,而且还省去了铁屑还原、亚铁结晶分离和钛液浓缩 3 个工序,缩短了生产周期,提高了现有设备产能。同时,用酸溶性钛渣代替钛铁矿,可减少 30% 左右的浓硫酸消耗,并可使副产稀硫酸和硫酸亚铁分别降低 50% 和 80%。70 年代末,钛铁矿用量占钛白原料的 62.5%,到 1988 年,钛铁矿则只占整个钛白原料的 30%。现在世界上已有一半以上的硫酸法工厂改以酸溶性钛渣为原料^[13~16]。氯化法由于天然金红石矿石资源的稀缺,各公司纷纷致力于以人造金红石或高钛渣,甚至是低品位的钛精矿来部分代替天然金红石,杜邦公司已将含 TiO₂ 约 60% 的钛铁矿成功地应用于氯化法钛白生产工艺中。

与此同时,国外大公司都在不断开发超细纳米钛白粉及具有特殊性能的钛白粉新品种,如适合水性涂料、低有机挥发物含量涂料、高固体分涂料和粉末涂料的钛白粉等^[13]。纳米颗粒在工业催化、材料、功能材料、储氢材料、高效填充材料等领域中有很大的应用前景,而纳米钛白粉材料更是当前纳米技术研究的热点。

2.2 我国钛白粉材料工业概况

现在我国共有钛白粉材料厂约 60 家,总生产能力约 40 万 t/a。除锦州钛白粉材料厂为氯化法生产工艺外,其他均为硫酸法工艺。其中万吨级大型厂 22 家,包括 4 家引进厂;规模 3 000~6 000 t/a 中型厂和规模 3 000 t/a 以下小型厂各十几家;专生产搪瓷与电焊条等非颜料级钛白粉材料厂约 10 余家。7 家万吨级以上大型厂名单及其生产能力见表 2。

表 2 我国大型钛白粉材料厂生产能力

厂名	产能/万 t·a ⁻¹
济南裕兴化工总厂	2.5
南京钛白化工有限责任公司	1.8
重庆渝港钛白粉材料公司	1.5
锦州钛白粉材料厂	1.5
镇江钛白粉材料公司	1.5
核工业总公司 404 厂	1.5
上海焦化公司钛白粉材料厂	1.2

我国钛白粉材料工业已和国际钛白粉材料市场接轨,国际钛白粉材料市场的盛衰,直接影响着我国钛白粉材料的生产。80 年代由于全球有几家大的钛白粉材料厂关闭,同时需求量激增,钛白粉材料开始供不应求,价格猛涨,我国钛白粉材料工业迎来第一个高峰,1989 年底全国产量已达 6.7 万 t。1990 年世界钛白粉材料市场大滑坡后,我国钛白粉材料

工业就进入了一段不景气的低潮期。1994 年国际市场出现了较好年景,1995 年我国钛白粉材料增产 3 万多吨以上,比上年增长 47.5%。停滞两年后,1997 年全球钛白粉材料市场又开始复苏,1998 年我国钛白粉材料工业生产也随着好转。特别是当年为了应对东南亚金融危机,我国政府采取了增加投资、扩大内需和刺激消费的宏观调控政策,推动了以城镇居民为主要对象的房地产业发展,钛白粉材料需求量明显增加,下半年出现旺销势头。1998 年国内钛白粉材料厂总产量为 14 万 t,比 1997 年增长近 14%。以前我国金红石型高档钛白粉材料产量一直徘徊在千吨上下,1998 年猛增至 1.8 万 t。1999 年走势更好,出现了供不应求的趋势,生产厂全力以赴提高产量,同时开展技术改造,进行挖潜扩产,全国产量约 19 万 t。进入 21 世纪,仍是一片兴旺,2000 年全国产量为 29 万 t,2001 年为 33 万 t,因此有人认为新世纪将为我国钛白粉材料工业迎来“第二个繁荣期”。

3 我国钛白粉材料工业发展分析

面对经济全球化的挑战,业内人士认为,我国钛白粉材料工业必须采取相应的应对措施。利用目前国企债转股、债务重组的契机,可考虑进行跨地区、跨行业、以产品为龙头、有目的地联合组建集团,发展规模经济。这样联合虽然单条生产线的的能力不大,但可以取长补短,规范市场,稳定价格,分工协作,调整产品品种结构,集中精力开发新产品。在品种方面,我国钛白粉材料厂家按较陈旧的国家标准组织生产,质量标准不高,品种少。现在有必要对国家标准的具体指标和产品分类进行修订,鼓励钛白粉材料厂制定自己的企业标准和产品牌号,并加强品牌意识。

针对目前钛白粉材料质量差的现状,建议国内厂家加强交流,合作开发新技术,加大力度引进国外先进技术并消化吸收,特别是金红石型和专用锐钛型产品。但应避免重复引进,特别是不很先进的技术。在氯化法钛白粉材料生产技术方面,国外一直对我国进行封锁。国家可集中多方面技术力量对锦州铁合金厂的氯化法钛白粉材料装置联合攻关,争取在最短的时间内实现长周期、高效的生产,提高产品质量。在锦州铁合金集团钛白粉材料厂未完全正常生产前,国家不宜再批准建设氯化法钛白粉材料项目,除非是国外公司利用本身的技术来我国独资或合资兴建,但应加强环保治理。各生产厂在环保

治理中,主要抓废水和废气的处理。至于废渣,由于数量较少,通常采取填坑和铺路等方式简单处理。

目前,钛白粉材料工业环保治理的费用大于副产品利用的收入,因此对工厂而言,环保治理是一笔不小的负担。但是,国家对环保已提出了具体要求,不对“三废”进行有效的处理,将危及钛白粉材料厂的生存。我国钛白粉材料今后应该着重以下几方面的研究。

3.1 氯化法钛白技术及硫酸法钛白生产综合利用

由于国内没有掌握氯化法技术,而国外钛白巨头又对华采取长期垄断和控制,致使我国整个钛白工艺技术较国外落后 40 多年。氯化法钛白技术由于其显著的优越性,已成为当今世界大宗钛白生产的最先进工艺。当然,由于氯化法钛白技术涉及到化学、物理、材料、机械、热能及自动控制等多门类、多学科的内容,其开发难度很大,需要投入大量人力和物力。但中国要发展钛白工业,就必须进行氯化法钛白的研究。

硫酸法钛白生产的废酸具有酸浓度低、杂质含量高、存储成本高和处理难度大等特点,虽然对其进行了大量技术研究工作,并取得一定进展,但随着环保执法力度的增强,对废酸处理要求更加严格。因此废酸的利用和存储将成为硫酸法钛白生产工艺的限制环节,这也是国外硫酸法钛白生产厂纷纷停产和转产的原因,今后国内的发展趋势也必然会如此,所以必须增加对废酸处理和利用的研究。硫酸亚铁的开发仍停留在净水剂的用途上,磁性功能材料的开发虽有一定的进展,但仍处于起步阶段。废酸利用和硫酸亚铁用途的开发如能取得突破,可能会改写钛白生产的历史,扫清硫酸法钛白生产的障碍,其所具有的经济意义和社会效益将是极其显著的。

3.2 钛白粉材料包膜及后处理技术的开发研究

提高钛白产品质量,增加钛白品种(如金红石钛白系列产品)是我国硫酸法钛白的唯一出路。要做到这一点,对硫酸法钛白技术而言,包膜技术及后处理技术就成了我们必须面对的课题。

钛白的包膜和后处理被公认为技术含量高的研究课题,因为包膜及后处理的好坏直接影响到最终产品的应用性能。发达国家利用先进的氯化钛白技术而垄断世界钛白市场,使我国丰富的钛资源优势发挥不了作用,依靠自己的科技开发推动我国钛白产业的发展是我们惟一的选择。

3.3 纳米钛白技术开发与应用研究

纳米技术是未来全球科技发展的九大关键技术

之一,这门新兴的边缘学科将对 21 世纪的信息科学、生命科学、分子生物学、材料科学和生态科学的发展提供一个全新的界面^[18]。纳米钛白粉材料具有优异的紫外线屏蔽作用、透明性以及无毒等特点,使它成为防晒霜类护肤产品的理想材料。由于纳米钛白粉材料在色母粒中具有良好的分散性,因而所制备的塑料包装材料透明性很高。同时纳米钛白粉材料的防紫外线性能及其无毒性,使之可用作天然和人造纤维的紫外线屏蔽剂;纳米钛白粉材料还可用作树脂油墨着色剂、硅橡胶补强剂、固体润滑剂的添加剂、高效光敏催化剂、吸附剂等。在国外,纳米 TiO₂ 在精细陶瓷、半导体、催化材料方面已有广泛应用^[19,20]。

与其他纳米材料一样,纳米钛白由于其单个粒子的尺寸极小,比表面能大,粒子极易团聚,因此,纳米钛白的分散性问题依然是未来相当一段时间内急待解决的技术核心,这也是纳米 TiO₂ 研究的关键技术之一。另外,纳米 TiO₂ 在环保、塑料、涂料等相关领域中的应用技术的开发同样具有重大意义。相信随着人们对纳米钛白粉材料特殊性能及应用领域的不断揭示,它必将显示出越来越广泛的发展前景。纳米钛白技术的开发并工业化,不仅能创造了良好的经济效益,打破外国的技术封锁,提高我国环保、塑料、汽车、精细化工等工业的技术水平,而且还能带动其他新型纳米材料的兴起,促进我国高新技术产业的发展。当前我国在纳米技术上和发达国家几乎处于同一水平,因此我们完全有实力开发出自己的纳米钛白生产技术。

参考文献

[1] Dooley G J L. Titanium production, limonite VS rutile[J]. J Met, 1975,

27(3):8~16

[2] 刘华,胡文启.钛白粉材料的生产和应用[M].北京:科学技术文献出版社,1992

[3] Pierre A C. Sol-gel processing of ceramic powders[J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(8):1281~1288

[4] Yang F, Hlavacek V. Carbochlorination kinetics of titanium dioxide with carbon and carbon monoxide as reductant[J]. Met Transactions B, 1998, 29:1297~1307

[5] 施利毅,李春忠,陈爱平,等.高温气溶胶反应器中金红石型超细 TiO₂ 的制备和表征[A]. 98 中国材料研讨会论文摘要集[C]. 北京:化学工业出版社,1998

[6] 邱电云,马荣俊.钛白粉工业的概况及其发展方向[J].稀有金属及硬质金属,1994,117(6):50~54

[7] 胡克俊.国外钛白工业发展现状[J].钢铁钒钛,1996,17(2):58~65

[8] 谭若斌.国外的钛白工业[J].钒钛,1994(4):7~16

[9] 李永辉译.颜料钛白粉材料生产[J].钒钛,1994(5/6):36~40

[10] 莫畏,邓国珠,罗方承.钛冶金[M].北京:冶金工业出版社,1998

[11] 黄云翔.国内外钛白粉生产概况和发展建议[J].广东化工,1996(6):5~7

[12] 刘长河,张清.谈中国氯化法钛白粉工业发展的思路[J].钛工业进展,2001(4):4~9

[13] Wooldridge M S. Gas-phase combustion synthesis of particle[J]. Prog Combust Sci, 1998, 24:63~67

[14] 李东英.我国的钛工业[J].有色冶炼,2000,29(3):1~6

[15] Yang F, Hlavacek V. Recycling titanium from Ti-waste by a low-temperature extraction process[J]. AIChE J, 2000, 46(12):2499~2503

[16] 姜海波,李春志,等.气相燃烧合成二氧化钛纳米颗粒[J].中国粉体技术,2001,7(2):28~32

[17] 李永辉译.耐候性钛白颜料生产工艺(杜邦公司)[J].钒钛,1995(3/4):36~40

[18] 曲颖.我国钛白工业存在的问题与发展对策[J].化工技术经济,1998,16(2):13~16

[19] 张立德,牟季美.纳米材料和纳米结构[M].北京:科学出版社,2001

[20] 王训,祖庸,李晓娥.纳米 TiO₂ 表面改性[J].化工进展,2000(1):67~70

(上接第4页)

高档纺织化学品还不得不依赖进口,纺织化学品的品种以及在生产时对环境生态造成的污染亟待解决,纺织化学品行业的组织结构也需深入改革,这些都给我国纺织化学品工业的进一步发展创造了机遇,指明了方向。因此在现有纺织化学品生产中大力采用清洁工艺与新技术的同时,积极开发新型纺织化学品特别是环保型和高档纺织化学品,进一步开拓市场,满足新纺织纤维与新染整技术加工生产的需要构成了我国纺织化学品今后几年鲜明的发展趋势,可以预测再经过几年的努力,我国的纺织化学

品将发生质的变化,我国将从纺织化学品的生产大国转变为生产强国。

参考文献

[1] 田利明.2001年全国染料有机颜料生产和进出口情况回顾[A].2002上海染料农药工业行业协会年会暨《上海染料》期刊信息发布会资料集[C].上海:上海染料农药工业行业协会,2002.12~20

[2] 鹏博.纺织助剂现状和环保型助剂开发[J].上海染料,2001,30(3):1~7

[3] 章杰.禁用染料和环保型染料[M].北京:化学工业出版社,2001

[4] 中国纺织工程学会.第三届中国国际纺织品技术交流展示会论文集[C].北京:中国纺织工程学会,2000