

工艺与设备

工业生产纳米二氧化钛存在的问题与解决方案

魏绍东, 王杏

(东华工程科技股份有限公司, 安徽合肥 230024)

摘要: 纳米二氧化钛的生产原料有钛醇盐、四氯化钛和硫酸法钛白生产过程中的中间产物硫酸氧钛。笔者以硫酸氧钛为原料, 开发出制备纳米二氧化钛的工艺: 采用均匀沉淀法生产工艺、多孔陶瓷膜分离技术及旋流动态煅烧炉与旋转闪蒸干燥器组合煅烧法生产及精制二氧化钛, 并将该工艺成功地应用于中国科学院纳米技术工程中心有限公司 15 t/a 纳米 TiO₂ 中试装置和 500 t/a 纳米 TiO₂ 溶胶装置中, 对工业生产中存在的问题及解决方法进行了介绍。

关键词: 纳米二氧化钛; 硫酸氧钛; 均匀沉淀法; 工业化生产

中图分类号: TQ134.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0050-03

Problems in commercial production of nanometric titanium dioxide and solutions to them

WEI Shao-dong, WANG Xing

(East China Engineering Science & Technology Co., Ltd., Hefei 230024, China)

Abstract: The materials for producing nano titanium dioxide (TiO₂) can be organic titanate, titanic chloride or titanyl sulfate, the last one is an intermediate during the production of TiO₂ by sulfuric method. In this paper, the process for the industrial production of nano TiO₂ with titanyl sulfate is presented, including the homogeneous precipitation method, separation technique using porous ceramic membrane and the calcinations coupled rotary calcinator with spin flash dryer. The process was successfully applied in a 15 t/a pilot test installation of nano TiO₂ and the other one of 500 t/a of nano TiO₂ sol, the existing problems and solutions to them were also introduced.

Key words: nano titanium dioxide; titanyl sulfate; homogeneous precipitation method; commercial production

二氧化钛(TiO₂)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、橡胶、化妆品等工业。由于纳米 TiO₂ 应用广泛,对其制备技术的研究也较为广泛。实验室内制备纳米 TiO₂ 最常用的原料(前驱体)是钛醇盐 Ti(OR)₄(R 为 -C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉ 等烷基),如钛酸乙酯、钛酸异丙酯和钛酸丁酯等;工业生产中应用较多的是四氯化钛、硫酸法 TiO₂ 生产中的中间产物硫酸氧钛(TiOSO₄)。上述 3 种制备原料中,因钛醇盐生产成本较高,在工业生产装置中较少采用,因此一般是以四氯化钛和 TiOSO₄ 为原料制备纳米 TiO₂。我国是硫酸法 TiO₂ 的生产大国,至 2004 年末,全国已投产的工厂有 60 余家,总生产能力约 60 万 t/a,已跃居世界第 2 位,仅次于美国。与钛醇盐、四氯化钛相比,以 TiOSO₄ 为原料生产纳米 TiO₂ 成本降低 1 个数量级,而且具有原料无毒、无危险性、常温液相

反应、易扩大到工业规模生产、“三废”污染少、产品质量稳定等优点。以 TiOSO₄ 为原料制备纳米 TiO₂, 不仅大大降低了产品成本,而且为硫酸法 TiO₂ 生产商在原有工艺基础上进行中间产品的深加工提供了一条经济、可行的途径。

纳米 TiO₂ 的生产方法主要分为气相法和液相法。以钛醇盐为原料制备纳米 TiO₂ 的主要制备工艺是溶胶-凝胶法;以四氯化钛为原料制备纳米 TiO₂ 的主要制备工艺有液相水解法(化学沉淀法)和氢氧火焰水解法;以 TiOSO₄ 为原料制备纳米 TiO₂ 的主要方法有化学沉淀法、凝胶法和水热法,其中化学沉淀法应用最为广泛。日本石原(Ishihara)产业株式会社、英国帝国化工(ICI)公司、芬兰凯米拉(Kemira)公司等均采用化学沉淀法生产纳米 TiO₂。国内济南裕兴化工总厂采用 TiOSO₄ 为原料,也建起了纳米 TiO₂ 生产装置。在所有已工业化的制备方法中,均匀沉

收稿日期:2005-04-07;修回日期:2005-05-24

作者简介:魏绍东(1962-),男,大学,高级工程师,长期从事钛白及纳米材料的研究、设计及管理工,0551-3626411,13033087165,weishaodong@chinaecec.com。

淀法具有工艺简单、产品质量好、易于操作等特点,是最具工业化发展前景的一种制备方法,该法是利用某一化学反应使溶液中的构晶离子由溶液中缓慢、均匀地释放出来。该方法中,加入溶液中的沉淀剂不立刻与沉淀组分发生反应,而是通过化学反应使沉淀剂在整个溶液中缓慢生成。只要控制好沉淀剂的生成速度,就可避免浓度不均匀现象,使过饱和度控制在适当的范围内,从而控制粒子的生长速度,获得粒度均匀、结构致密、便于洗涤、纯度高的纳米粒子。东华工程科技股份有限公司(原化工部第三设计院)根据这些年来对 TiO_2 的研究与实验所取得的成果,对纳米 TiO_2 的工艺条件与反应设备进行了一系列的研究开发,已成功地将自行开发的纳米 TiO_2 生产工艺应用于中国科学院纳米技术工程中心有限公司 15 t/a 纳米 TiO_2 中试装置和 500 t/a 纳米 TiO_2 溶胶装置中。

1 工艺条件与反应设备

纳米 TiO_2 的制备与普通 TiO_2 的生产中水解晶种的制备类似,不同的是前者的产物经洗涤、干燥后成为纳米 TiO_2 产品,后者的产物作为晶种来控制水解反应,是决定水解产物粒子形状、大小和最终产品性能、诱导水解反应正确进行的“向导”,两者的工艺条件与反应过程基本一致。

TiOSO_4 溶液中含有钴、铬、镁、锰、矾、铈、钠或钾等微量杂质,当采用尿素为沉淀剂,反应温度在 90~100℃ 时,尿素很容易分解释放出 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,溶液中的 pH 值达到某一数值时就开始不断形成偏钛酸沉淀。而当把混合物冷却至室温,也很容易使反应立即停止。表 1 为某些离子沉淀的 pH 值范围。由表 1 可知,可把反应进行到 pH 值 = 2 时定为终点,而其中少量 Fe^{3+} 的存在可防止 Fe^{2+} 被氧化成为 Fe^{3+} 。

表 1 某些离子沉淀的 pH 值范围

	$\text{Ti}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$
pH 值	0~2.0	6.5~10.0	5.8~9.1	4.0~6.8
	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
pH 值	7.8~8.8	6.6~9.2	3.3~5.2	1.5~4.1

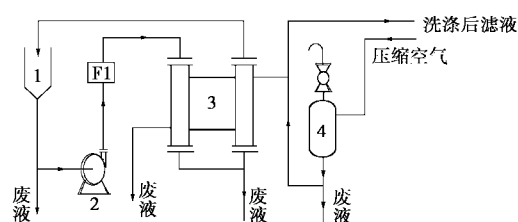
工艺条件是影响产品质量的关键因素,笔者通过实验得到的最佳工艺条件为:①反应温度小于 125℃,反应时间 120 min,尿素与 TiOSO_4 的摩尔比为 (2.0~1.0):1。②反应前从 60℃ 升温到反应最高温

度时间不超过 22 min,升温阶段的供热强度不小于 60.0 kJ/(min·L);冷却阶段(降到 30℃)降温时间不超过 30 min,换热强度不小于 27.0 kJ/(min·L)。水解沉淀一般选用间歇式搅拌反应设备,但在制备过程中不能在搪瓷一类的含硅容器中进行,因为 OH^- 会使硅溶于物料中,使制得的沉淀物中含有杂质硅,进而使得纳米 TiO_2 的透明性显著下降。在规模化生产时,设备材质最好采用 904 L 不锈钢。

2 水解产物的过滤、洗涤

TiOSO_4 的水解产物过滤、洗涤较为困难,常用的设备主要有叶滤机、隔膜压滤机和多孔陶瓷膜,其中应用最多的是多孔陶瓷膜。多孔陶瓷膜分离技术是基于多孔介质的筛分效应进行物质分离的高新技术,采用高效的“错流”过滤方式,即流体介质在压力驱动下以一定的速度在膜管内流动,小颗粒介质沿与流体流动的垂直方向透过膜,大颗粒物质被截留,从而达到分离、浓缩和净化的目的。

多孔陶瓷膜分离技术具有以下特点:①错流过滤,连续洗涤,通量大;②劳动强度低,省水省电;③提高粉体的收率,在洗涤过程中无产品粒子的损失;④洗涤过程工艺参数可控,有助于提高粉体的分散性;⑤设备结构紧凑,自动化程度高,操作简单。由于具有上述特点,多孔陶瓷膜分离技术已广泛用于纳米 TiO_2 、纳米氧化锌、纳米氧化铝、纳米钛酸钡等材料的洗涤。其工艺流程示意图见图 1。



1—原料罐;2—循环泵;3—膜组件;4—反冲系统

图 1 多孔陶瓷膜洗涤工艺流程示意图

水洗后的沉淀物中往往存在着以固体氢氧化高铁形式存在的痕量铁杂质,在高温煅烧时生成红色 Fe_2O_3 , Fe_2O_3 具有同金红石型 TiO_2 相同的晶型结构,往往以同晶混合物的形式混入金红石型 TiO_2 晶格,造成晶格变形。金红石型 TiO_2 对铁杂质的影响要比锐钛型 TiO_2 对铁杂质的影响敏感得多。当 Fe_2O_3 质量分数在 0.003% 时,已使金红石型 TiO_2 呈现黄色;而当 Fe_2O_3 质量分数在 0.009% 时,才开始影响锐钛型 TiO_2 的白度。铁杂质的影响不仅在于 Fe_2O_3

