

锐钛矿的用途简介

高学东,王佩华

(中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037)

自然界矿物锐钛矿、金红石和板钛矿,是 TiO_2 的 3 种结晶组态(同质异象),它们是提取钛的重要矿物原料,尤其是前 2 者,与另一种富含钛的天然矿物钛铁矿(FeTiO_3)共同构成了当今世界钛工业生产的主要原料。钛原料主要用于提炼金属钛(海绵钛)及生产含钛钢和钛白粉等,据全球矿权网 2007 年统计,中国用于生产钛白粉、金属钛和含钛钢的钛原料比例分别为 88%、10% 和 2%。20 世纪 90 年代,随着纳米技术的诞生,以锐钛矿和金红石为原料的纳米 TiO_2 光触媒材料产业,越来越受到世界各国的普遍重视。不同原料、不同用途、不同等级的钛产品价格差异很大,其中锐钛矿型纳米材料的生产附加值最高。

世界钛矿地质储量中(以 TiO_2 计),钛铁矿占 80%,金红石和锐钛矿约占 20%,可见锐钛矿和金红石矿之珍贵。用钛原料生产的产品主要分为 3 大类:钛和钛合金、钛白粉和高科技纳米光触媒产品。

1 锐钛矿的用途

1.1 钛和钛合金

从发现钛元素到制得钛纯品,历时 100 多年。而钛真正得到认识和利用是在 20 世纪 40 年代以后。1947 年,人们开始在工厂里冶炼钛。钛和钛合金具有重量轻、强度高、抗腐蚀性好、耐高温、耐超低温等特性。

钛的硬度与钢铁相似,而它的重量只有同体积钢铁的一半,与合金钢相比,钛合金可以使飞机重量减轻 40%。钛的密度(4.5 g/cm^3)略大于铝(2.702 g/cm^3),但它的硬度比铝大 2 倍,现在人造卫星外壳、飞船蒙皮,火箭发动机壳体 and 导弹等,常用钛代替钢铁。据统计,目前世界上每年用于宇宙航行的钛已达 1 000 t 以上。极细的钛粉还是火箭的良好燃料,所以钛被誉为宇宙金属和空间金属。

钛的耐热性好,熔点高达 $1\,725^\circ\text{C}$ 。当超音速飞机飞行时,它的机翼温度可以达到 500°C ,又轻、又韧、又耐高温的乙钛恰好是制造超音速飞机的最理

想材料。钛也经得住低温的考验,即使在零下 100 多度,钛仍旧有很好的韧性,并有超导体的性能。

钛耐海水腐蚀,即使在海水中浸泡多年,也依旧光亮。利用该特性,钛被用来生产接触海水装置、海水淡化加热器等,兵工部门用钛制造舰船和兵器等。由于钛能承受很高的压力,人们用钛制造潜艇,可在 4 500 m 的深海中航行。钛没有磁性,用钛建造的核潜艇不必担心磁性水雷的攻击。

钛能经受各种强酸强碱的腐蚀,用钛制造的装热硝酸的部件可连续使用 5 年。钛和锆对空气具有强大的吸收能力,可制造真空环境。用钛制成的真空泵,真空率可达 10^{-7} 。

钛酸钡有受压产生电流的特性,可以测知超声波的强弱。几乎所有的超声波仪器中,都要用到钛酸钡。用钛酸钡做水底探测器,不仅能够看到鱼群,还可以看到水下的暗礁、冰山和敌人的潜水艇等。

1.2 钛白粉

钛白粉是 TiO_2 的俗称,应用领域非常广泛,是涂料、塑料、油墨、纸张、化纤、日化、医药、食品等行业生产不可缺少的重要原料,因此,钛白粉的生产倍受重视,钛白粉消耗总量也成为社会消费水平的重要参考标志。中国目前的钛白粉生产量仅次于美国,近年钛白粉的产量呈逐年上升的趋势,2003~2006 年,钛白粉的产量分别为 43 万吨、60 万吨、70 万吨、86 万吨,至 2007 年上升为 100 万吨。钛白粉分为锐钛矿型和金红石型,其主要原料是钛铁矿,生产 100 万吨钛白粉要消耗品位 50% 的钛铁矿 250~300 万吨。目前世界钛白粉的消费近 60% 用于涂料,16% 用于塑料,14% 用于造纸,3% 用于印刷油墨,7% 用于其他(包括橡胶、化妆品、医药、搪瓷和化纤等)。

涂料是钛白粉的主要用途。 TiO_2 是世界上最白的东西,1 g TiO_2 可以把 450 cm^2 面积的墙壁涂得雪白,是调制白油漆的最好颜料。钛白粉还是塑钢不透明的着色剂,被大量用于塑钢型材制造业。当其掺入塑料制品时,可有效地散射可见光而赋予白度、亮度和不透明度。造纸用钛白粉一般使用未经表面

处理的锐钛矿型钛白粉,可以起到荧光增白剂的作用,增加纸张的白度,但层压纸要求使用经过表面处理的金红石型钛白粉,以满足耐光、耐热的要求。 TiO_2 加在纸里使纸变得薄而不透明,强度增大,钞票纸和美术品用纸都要加 TiO_2 。化纤用钛白粉可以使人造丝光泽柔和,使透明的纤维永久性消光,提高韧性。在化纤消光中为避免磨损喷丝孔而采用较软的锐钛矿型钛白粉。橡胶用钛白粉主要用于汽车轮胎以及胶鞋、橡胶地板、手套、运动器材等,一般以锐钛矿型钛白粉为主。但在汽车轮胎生产中,常加入一定量的金红石型产品,以增强抗臭氧和紫外线能力。白色和彩色橡胶制品中加入钛白粉,可以耐日晒、耐酸碱、不开裂、不变色,而且伸展率极大。含钛白粉的油墨耐久不变色,表面润湿性好,易于分散。

由于钛白粉无毒,远比铅白优越,各种香粉几乎都用钛白粉来代替铅白和锌白。香粉中只须加 5%~8% 的钛白粉就可以得到永久白色。化妆品用钛白粉有金红石型也有锐钛矿型。锐钛矿的神奇之处在于它是一种允许使用的食用色素。食品和医药用的钛白粉要求纯度高,重金属含量低,遮盖力强。

1.3 纳米光触媒

触媒即催化剂的俗称。 TiO_2 因为具有强大的氧化还原能力,化学稳定性高及无毒的特性,常用作光催化剂。 TiO_2 的 3 种晶体结构中只有锐钛矿结构和金红石结构具有光催化特性。有研究证实,接近 7 nm 粒径时,锐钛矿要比金红石更稳定,这也是锐钛矿型光触媒优于金红石型的原因。纳米光触媒应用领域相当多元化,主要表现在大气污染治理、废水中有机物的降解以及汽车颜料等方面。

纳米 TiO_2 在吸收太阳光或灯光的能量后,粒子表面被激活,与空气中的水气反应生成活性氧和氢氧自由基,氧化并分解有机物,达到降解有机污染物的作用。一般常用的杀菌剂银、铜等能使细胞失去活性,但细菌杀死后,会释放出内毒素等有害的组分,而纳米 TiO_2 可以破坏细菌的细胞膜结构,彻底降解细菌,防止内毒素引起二次污染。纳米 TiO_2 在降解有机污染物和杀灭细菌的同时,自身不分解、不溶出,光催化作用持久,有害物质被氧化还原后生成无害的 CO_2 和 H_2O ,是一种非常环保的催化剂。近年来,利用光线激发光触媒,分解去除环境(空气或废水)中污染物的研究,已逐渐从实验室至商业化应用。日本三重县中央火车站前的一座建筑,其外墙贴着光催化瓷砖,这种瓷砖有两方面功能:首先,不易粘灰尘和煤烟,从而降低清洁和修缮成本;其次,

可以净化空气,该建筑物上的瓷砖总面积约 7 700 m^2 ,其空气净化效果相当于一个拥有 200 棵杨树的林带。光触媒还可以分解室内所有有机有害物质,1 小时内就可使室内空气达到国家标准。光触媒对有机物的分解是无选择性的,废水中有机污染物的光催化降解可以使某些高价的重金属离子变成低价,使之对环境的毒性变小。应用光催化降解法,饮用水中的有机氯化物能在短时间内得以降解。

光触媒在汽车颜料方面的用途,是纳米光触媒一个最有前景的应用,纳米 TiO_2 添加在轿车用的金属闪光面漆中,能使涂层产生丰富而神秘的颜色,深受汽车配色专家的偏爱。应用纳米 TiO_2 制成的有机半导体复合太阳能电池,可以在各种光照条件下使用,还可以在很宽的温度范围内正常工作,可制成透明的产品应用在窗子、屋顶、汽车顶及显示器上。

2 钛产品价格

钛的用途广泛,主要产品有金属钛、钛精矿以及钛白粉。根据 2007 年网上报价,钛精矿价格已达到 0.1 万元/吨($\text{TiO}_2 \geq 48\%$);金红石价格达 0.4 万元/吨($\text{TiO}_2 \geq 92\%$);人造金红石、钛白、钛黄、金属涂料、高钛渣、海绵钛、钛合金的钛精矿也已达 0.068~0.076 万元/吨。金属钛目前的市场价格大约在 20 万元/吨。

钛白粉按照不同用途和等级,价格差别很大。根据锦州市朋大钛白粉制造有限公司的网上产品报价,通用型钛白粉一般在 1.75 万元/吨;化纤用钛白粉 1.85 万元/吨;电子陶瓷高纯级钛白粉为 2.8 万元/吨;高档化妆品用超细级钛白粉 3.9 万元/吨;超细钛白粉($\text{TiO}_2 \geq 99.9\%$)为 4.7 万元/吨;纳米钛白粉价格为 26 万元/吨。上海跃江钛白化工制品有限公司的网上报价,金红石型钛白粉 1.45~1.5 万元/吨,锐钛矿型钛白粉 0.98~1.6 万元/吨;锐钛矿化纤级钛白粉 2.5 万元/吨;纳米级钛白粉为 20 万元/吨。

目前,纳米与人们的生活日益接近,一些国家纷纷投入巨资抢占纳米技术战略高地,美国已将纳米计划视为下一次工业革命的核心。发达国家的研究工作已取得了许多令人惊异的成果,并已形成高技术纳米材料产业。生产纳米级钛白粉这种附加值极高的高功能精细无机材料,能够收到良好的经济效益和社会效益。锐钛矿的用途潜力极大。

(参考文献略)