

# 全球三大盐酸法钛白制备工艺及进展分析

吴 优<sup>1</sup>, 兰光铭<sup>2</sup>

(1. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000)

(2. 攀钢集团钒钛资源股份有限公司, 四川 攀枝花 617000)

**摘要:**介绍了全球盐酸法钛白的三大主要制备工艺: 美国 ANI 法、加拿大 CTL 法和中国 ZLC 法。通过对各自工艺特点的对比认为, 美国 ANI 工艺和加拿大的 CTL 工艺是以钛元素萃取为目标, 而中国的 ZLC 工艺是通过萃取铁元素来达到对钛元素的有效分离。此外, 还对上述三大主要盐酸法钛白工艺的优劣势及应用情况进行了分析和阐述, 并结合现有研发实际, 分别从废酸、成本、设备选择以及产品品质 4 个方面指出了盐酸法钛白工艺有待解决的问题。通过分析认为, 目前盐酸法工艺尚不成熟, 无论哪种盐酸法钛白工艺, 均仍处于开发阶段。该领域呈现出不仅盐酸酸解的钛液质量不好, 无法达到稳定生产颜料钛白的目标, 而且其工艺技术装备、经济性和成本等问题也还有待验证的局面。

**关键词:** 盐酸法; 钛白; ANI 法; CTL 法; ZLC 法

中图分类号: TQ621.1<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)01-037-08

## Preparation Technology and Progress Analysis in the Global Three Major Titanium Dioxide Process by Hydrochloric Acid

Wu You<sup>1</sup>, Lan Guangming<sup>2</sup>

(1. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

(2. Pangang Group Vanadium & Titanium Resources Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

**Abstract:** The global three major processes of titanium dioxide by hydrochloric acid, American ANI, Canadian CTL and Chinese ZLC were introduced. Comparing the characteristics of the three processes, it is believed that the American ANI process and the Canadian CTL process are aimed at extracting titanium, while the Chinese ZLC process achieves effective separation of titanium by extracting iron. In addition, the advantages and disadvantages of these above processes and their application states were analyzed and elaborated. Combined with the current research and development practice, the hydrochloric acid process is still bottlenecked from four aspects: waste acid, cost, equipment selection and the quality of product, which believed that the current hydrochloric acid process is still immature, and no matter which hydrochloric acid process to produce titanium dioxide, it is still in the development stage. Not only the quality of the hydrolyzed titanium solution by hydrochloric acid is not good that fails to achieve the goal of stable production of titanium dioxide pigment, but also the equipment, economy and cost still need to be verified.

**Key words:** hydrochloric acid method; titanium dioxide; ANI process; CTL process; ZLC process

全球盐酸法钛白的制备工艺大致可分为 3 种, 即美国 Altair 纳米材料公司的方法 (ANI 法)、加拿大钛有限公司的方法 (CTL 法) 和中国张林仓的方法 (ZLC 法)。国外的盐酸法钛白工艺并无最新进展,

而国内虽有不少研究机构对该方法做了大量研究工作, 但盐酸法制备钛白的工艺始终未能实现工业化。盐酸法钛白粉的制造工艺经过几十年的探索, 研发人员对其关注热度也时有增减, 随着我国福建坤彩科技公司全球首套萃取法工艺 100 kt/a 钛白生产线的投产, 国内对该工艺又有重提之势。本文旨在通

过进一步厘清盐酸法钛白制备工艺的优劣势,对经过几十年探索却一直未能产业化的盐酸法钛白生产工艺给出客观评价,为广大从事钛白研发的科技人员提供借鉴。

## 1 美国 ANI 法

20 世纪 90 年代,必和必拓公司(BHP)宣布开发出一种新的钛白生产工艺,它是直接利用钛铁矿原料生产钛白。1999 年,美国俄特尔纳米材料公司(Altair Nanomaterials Inc.)支付了 1500 万美元购买必和必拓的专利、开发团队及与工艺相关的知识产权,对外称为 ANI 法。2005 年,Altair 和 Bateman Engineering BV 以 5:5 的持股比例成立合资公司 Altairnano-Bateman Titania<sup>[1]</sup>。2007 年,Altair 公司与 Sherwin-Williams(宣伟)成立合资公司 AlSher Titania,共同开发年产 100 t 钛白的中试厂,双方股权比例为 7:3。中试厂建成运转后,Sherwin-Williams 于 2008 年 2 月购买了 Altair 余下的 70% 股权<sup>[2]</sup>。此后再无该工艺开发的相关报道。

### 1.1 ANI 工艺

ANI 工艺(由 Altair 公司最先申请专利而命名)不仅可生产锐钛型钛白粉,还可生产金红石型和纳米级钛白粉。该工艺宣称只产生唯一的副产物——氧化铁渣,工艺流程图见图 1<sup>[3-6]</sup>。其主要特点如下:

(1)在盐酸浓度和氯化物总浓度高的溶液中浸出钛铁矿精矿,在这一过程,钛铁矿原料不需要预还原和磨细。浸出液用铁粉将三价铁还原成二价铁后冷却至室温,并沉淀出氯化亚铁晶体,然后过滤掉。

(2)用三烷基氧磷溶剂萃取(SX1)定量地将钛从原始浸出液中萃取出来,并浓缩成纯溶液。浸出液返回浸出,形成闭路循环。铁在钛通过溶剂萃取这一过程中,不要求除去率为 100%。

(3)用叔胺进行二次溶剂萃取(SX2)除去钛溶液中的剩余铁。

(4)纯的氯化钛溶液在控制条件下进行喷雾水解,得到适用于直接生产颜料的  $\text{TiO}_2$  水合物。反应也产生 HCl,可利用吸收塔回收,通常得到 10% ~ 20% 的 HCl 溶液。

(5)通过煅烧、磨细及洗涤,将  $\text{TiO}_2$  颗粒转换成颜料级  $\text{TiO}_2$ 。

(6)采用已有技术将氯化铁晶体在大约 600 °C 的反应器温度下进行高温水解,得到氧化铁和盐酸。

(7)将氯化铁高温水解和  $\text{TiO}_2$  水解得到的 HCl 溶液混合,并采用高压旋转蒸馏使其转换成 HCl 气体和水(中试设备的原料处理能力为 1 t/h)。将气体再注入到萃余液中,重新产生浓酸、氯化铁溶液,用于浸出。

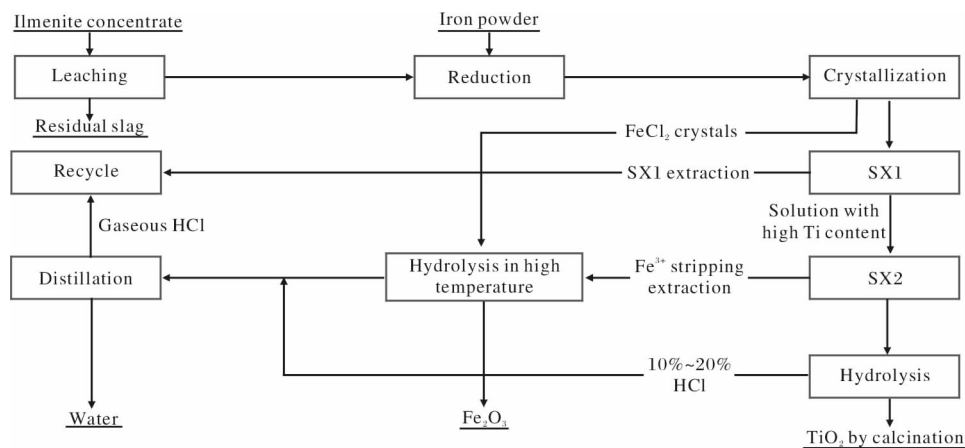


图 1 ANI 工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of ANI process

### 1.2 工艺设备

ANI 法最为关键的环节当属溶剂萃取。Altair 公司中试厂中的溶剂萃取设备见图 2。在冷却结晶时分离出的氯化亚铁经热解得到氧化铁固体,气体氯化氢和水蒸气返回起始的分解工序。实现了盐酸的

循环使用,副产物仅为氧化铁渣。图 3 为用于回收 HCl 的高压旋转蒸馏设备。

### 1.3 优劣势分析

不同于硫酸法以及氯化法分离铁和钛的方式,ANI 工艺是用有机萃取剂分离钛铁矿中的铁与钛(即

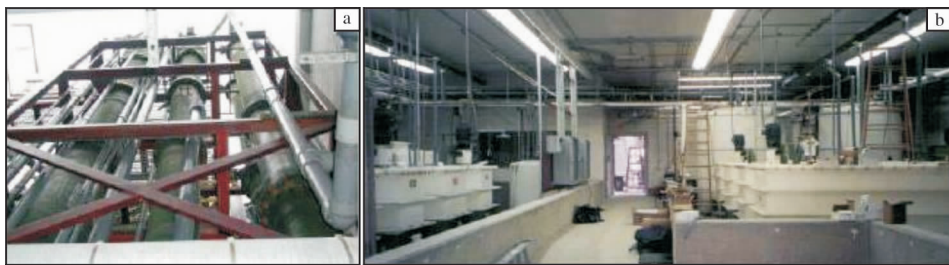


图 2 ANI 工艺中试厂的溶剂萃取设备

Fig. 2 Equipments for solvent extraction in pilot plant of ANI process: (a) the back extraction area; (b) the extraction area, the first and second extraction separately from right to left



图 3 回收 HCl 的高压旋转蒸馏设备

Fig. 3 High-pressure rotary distillation equipment for recovering HCl

液液分离)。即采用 TRPO(三烷基氧膦)萃取钛和三价铁,实现钛、铁与钛精矿盐酸浸出液中钙、镁、铝离子的分离,再用胺类萃取剂分离出其中的三价铁,从而实现钛的分离和提纯。

以 TRPO 萃取酸浸液中的钛,存在两相分层速度慢、萃取剂成本高等问题<sup>[7-9]</sup>。因此,溶剂萃取是该工艺的重点和亟待突破的关键所在。就此,Altair 公司与在溶剂萃取技术方面处于领先地位的贝特曼公司合作,采用该公司的专利技术进行开发,但未查到进一步的实验结果及最新进展。

除此之外,ANI 工艺必须在高压、高温下进行酸浸,将导致更高的能耗,并且未实现喷雾高温水解最优化。

## 2 加拿大 CTL 法

Argex 钛公司(Argex Titanium Inc.)总部位于加拿大,最早公司名称是 Argex 矿业有限公司。2011 年 9 月 28 日,Argex 钛公司宣布已与一家私营公司即加拿大钛有限公司(Canadian Titanium Limited,简

称 CTL,拥有着高纯 TiO<sub>2</sub>生产的所有相关专利权)达成协议,取得了 CTL 公司 50.1% 的股权。2012 年初,Argex 钛公司调整了发展战略,将工作重点转移到高纯 TiO<sub>2</sub>的生产,并更名为 Argex 钛有限公司,目标是以低品位、高杂质含量的钛铁矿为生产原料,采用 CTL 工艺生产高纯钛白粉(99.8%),还可生产副产物——氧化铁和钒,而付现成本低于 600 美元/t<sup>[10]</sup>。

### 2.1 CTL 工艺

CTL 工艺是一种采用溶剂萃取法,从低成本钛原料矿物中生产出高纯度 TiO<sub>2</sub>的方法<sup>[11]</sup>。尽管过去对钛铁矿的溶剂萃取工艺也进行了大量的研究,但 CTL 工艺由于在溶解钛铁矿的过程中使用了浓度相对较低的盐酸、常压和相对较低的温度(60~80℃)而在众多方法中脱颖而出。低能量消耗的工艺过程加上较低的原料成本,使得用该工艺生产的钛白粉在生产成本方面较之传统的硫酸法和氯化法更低。采用 CTL 工艺生产钛白还有一个优点就是能够生产出高纯度的高附加值最终产品,这些最终产品可应用于许多专业领域。在加拿大,其主要工艺技术的专利为 CA2513309。

### 2.2 工艺流程及设备

CTL 工艺流程见图 4<sup>[12]</sup>。主要工艺过程包括盐酸浸出钛铁矿、溶剂萃取法萃取铁、钛和其他副产物(如钒)<sup>[12,13]</sup>。在盐酸浸出和萃取钛之后,后续工序则与钛白的标准生产流程一样,包括水解、沉淀、固液分离、微粉化、表面处理和干燥。经这些流程后,最终得到钛白成品。

在盐酸浸出之前,先将钛铁矿原料破碎、研磨,得到的最终原料要求 80% 的颗粒粒度小于 75 μm;研磨后的矿物原料送入浸出工序,该工序包括 2 个步骤<sup>[14-16]</sup>:在第 1 次浸出时,原料与浓度为 16.5%

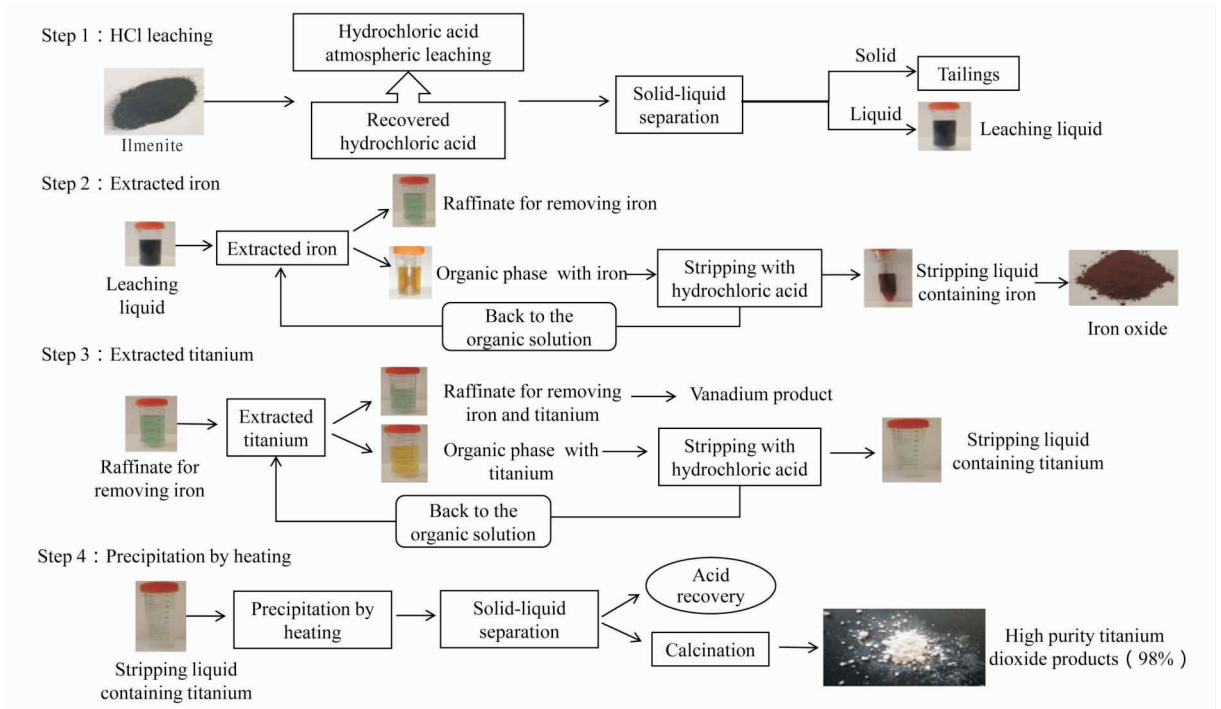


图4 CTL 工艺流程图<sup>[12]</sup>  
Fig. 4 Flow chart of CTL process

的盐酸溶液在 70 °C 的条件下反应 2 h 左右。浸出浆料通过压滤机过滤，将浸出浆料固液分离，分离出的固体物送入第 2 次浸出工序。第 2 次浸出的盐酸浓度比第 1 次浸出时略高，为 18.45%，而温度和气压保持不变。经过滤机过滤出来的滤液送入溶剂萃取步骤。Argex 公司 CTL 工艺中试厂的溶剂萃取槽、沉淀槽分别见图 5a 和 5b<sup>[14]</sup>。

在第 1 级溶剂萃取过程中，铁最先被萃取到有机相中，不含铁的萃余液进入第 2 级溶剂萃取工序。用盐酸反萃取负载铁的有机溶液，铁反萃液经过蒸发浓缩，采用喷雾-煅烧炉进行高温水解，将氯化铁转变为氧化铁(总铁含量 69% 以上)，并回收盐酸。

除去铁后的萃余液进入第 2 级溶剂萃取工序。在此过程中，钛进入有机相，不含铁和钛的萃余液进入第 3 级萃取工序。负载钛的有机溶液采用盐酸进行反萃取后，加热钛的反萃液沉淀出水合二氧化钛。该过程在一个带搅拌器的反应槽内采用蒸汽加热进行，当溶液温度提高到 90 ~ 100 °C 时， $TiOCl_2$  转化为  $TiO_2 \cdot H_2O$ 。

加热沉淀后， $TiO_2 \cdot H_2O$  采用压滤机进行固液分离，回收液体酸，固体则送至回转窑煅烧。在进入回转窑之前采用纯净水洗涤，回转窑温度为 900 °C，作用是去除水分，并且将产生的  $TiO_2$  产品完全转化

为金红石相。回转窑出来的物质经冷却后进入微粉工序(超细粉碎)。微粉处理采用气流粉碎机，将冷却工序团聚的颗粒粉碎至适当尺寸(250 nm)。微粉后的  $TiO_2$  颗粒再经过硅酸钠和氧化铝包膜处理，包

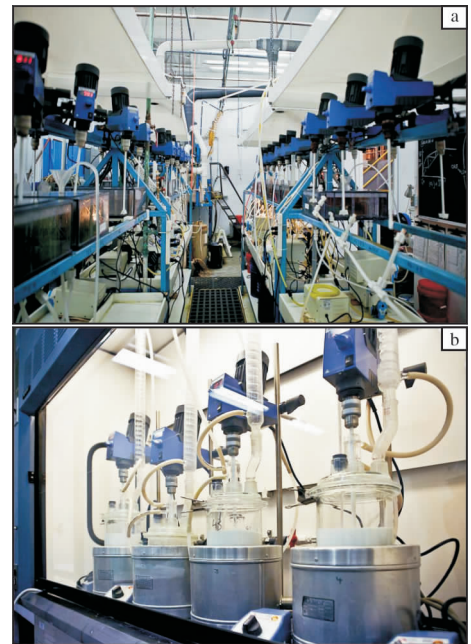


图5 CTL 工艺中试工厂的溶剂萃取槽和沉淀槽<sup>[14]</sup>  
Fig. 5 Extraction tank(a) and sedimentation tank(b) of CTL process in pilot plant

膜后的产品经过二次干燥处理后再经过二次微粉,以此来分散因包膜而团聚的颗粒。最终,CTL工艺利用较低品位、高杂质含量的钛原料生产出了高纯度的钛白产品。

对钛萃取后的含钒萃余液(不含铁和钛)进行第3级溶剂萃取工序,在此过程中回收钒。钒反萃液经净化、浓缩后,采用氢氧化铵进行中和沉淀,钒酸铵送入回转窑去除氨气,最终得到五氧化二钒粉末。

在CTL工艺中,有3个工序能回收利用盐酸:氯化铁的高温水解、钛溶液的水解和氯化镁的高温水解。高温水解将浓缩的氯化铁转化为氧化铁和盐酸。反应所需要的热源是通过喷雾煅烧器内的天然气燃烧获得,最终得到非常细的氧化铁粉末。在第2级萃取工序的钛反萃液水解过程中,不断升高的温度有利于水合二氧化钛和盐酸的形成。加热水解后,经固液分离的滤液再经过蒸发工序,浓度得到了进一步浓缩。与氯化铁高温水解类似,氯化镁同样能够采用喷雾煅烧器或流化床加热方式进行高温水解。水解反应在800℃条件下进行,生成氧化镁颗粒,同时获得盐酸。

CTL工艺生产高纯TiO<sub>2</sub>的所有相关步骤,包括从钛铁矿浸出、盐酸浓度、常压、低温等条件的相关技术均申请了专利保护。在加拿大,其主要工艺技术的专利为CA2513309,2027年期满。尽管Argex公司拥有加拿大私营公司CTL公司50.1%的股权,但CTL公司拥有高纯TiO<sub>2</sub>生产的所有相关专利权。在未来二氧化钛生产中,Argex公司将支付使用该CTL工艺技术2%的专利权税直至其2027年专利期满<sup>[11]</sup>。

### 2.3 优劣势分析

(1)CTL工艺能耗相对较低。Argex的专利技术——CTL工艺被认为是首个成功应用了低能耗溶剂萃取技术的方法,被证明是一种低能耗工艺方法,与传统工艺相比更具经济性。该工艺最独特之处是能够使用相对低浓度的盐酸在常压、相对低的反应温度(60~80℃)<sup>[15]</sup>下浸出钛铁矿。

(2)CTL工艺能源成本相对较低。钛铁矿的溶剂萃取工艺最大成本是盐酸,而生产盐酸主要来自天然气。根据Argex成本估算,CTL工艺成本受天然气价格影响较大。由于北美天然气资源相对丰富,这也降低了CTL工艺的成本。

(3)能生产出高纯度钛白产品(TiO<sub>2</sub> 99.8%)。

(4)CTL工艺过程产生的废物极少。采用的钛铁矿原料约含有50%的TiO<sub>2</sub>、1%~3%的杂质元素(铬、镁、锰和钒)<sup>[15]</sup>,最终得到了高纯度的二氧化钛。

## 3 中国ZLC法

溶剂法氧化钛工艺(简称ZLC)由张林仓的姓名首字母命名。

### 3.1 ZLC工艺

据调研,ZLC工艺过程大致为钛精矿粉碎→加压酸解→钛液净化→氧化→萃取→过滤及水解→盐处理→煅烧→表面处理工序(有机无机包膜)。

具体而言,ZLC工艺的主要工序为:(1)钛精矿粉碎工序,通过风扫磨进入分级机,经旋风分离器、振动料斗用泵输送至酸解工序;(2)钛液净化工序,旨在通过盐酸分解,将钛矿中的钛酸解到钛液中,以除去不溶性杂质;(3)氧化工序,将钛液中的亚铁离子氧化为三价铁离子,方便后工序通过萃取除掉铁;(4)萃取,除掉钛液中三价铁离子为主的大部分杂质,纯化钛液;(5)过滤,以固液分离的方式除去钛液在加工过程中产生的微细粒子,将过滤后的清钛液送水解工序;(6)水解,将离子态的钛按要求粒径以钛酸的形式析出;(7)水解后的盐处理、煅烧、表面处理工序,这些工序与现有成熟钛白生产流程基本相同。

ZLC工艺的酸性固废为:(1)氯化亚铁结晶,通过热解得到铁红和含水氯化氢气体,气体降膜吸收获得浓盐酸,返回系统;(2)未酸解残渣等酸性固废,通过焚烧或热解得到含水氯化氢气体,降膜吸收获得浓盐酸,返回系统。热解后残渣主要成分为硅,弱碱性,可出售或直接填埋。

ZLC工艺的酸性废水分为高浓度酸性废水和低浓度酸性废水。高浓度酸性废水主要指母液储槽内水洗母液,低浓度酸性废水主要指洗后水、设备泄漏吸收水、酸性冷凝水等厂区所有低度酸性废水。酸性废水处理过程:(1)通过盐酸初萃、过滤、调整、精萃,萃取所有盐酸;(2)经过沉淀去除微量的钙镁杂质;(3)通过反渗透,纯水返回系统,浓盐水利用转窑尾气余热生产副产品和蒸馏水。

### 3.2 优劣势分析

(1)萃取目标元素不同,美国ANI工艺和加拿



大的 CTL 工艺是萃取钛元素, 中国 ZLC 工艺是萃取铁元素。该萃取思路能否真正做到对钛元素有效分离并萃取尚未可知。

(2) 采用高温沉淀方式进行水解, 属 ZLC 工艺的核心技术。

(3) 虽选择密闭式反应器进行酸解, 但对设备的材质要求很高, 且在硫酸及氯化钛白工艺中并无先例可借鉴。

## 4 工艺应用情况

### 4.1 ANI 工艺

Altair 公司的盐酸法工艺一经公布, 引来了不少客户争相让其对自己的原料及建厂可能性进行评估。如 Avireco 公司(美国和越南合资)与 Altair 公司于 2002 年 11 月签订合作协议, 旨在让 Altair 公司对其在越南的钛铁矿是否适用于 ANI 工艺来生产钛白进行评估; 该评估项目认为越南矿适合 ANI 工艺生产钛白, 就此, Altair 公司于 2004 年 2 月获得了越南政府同意支付 2500 万美元用于建造 10 kt/a 的钛白厂的许可。新工厂将先按 5 kt/a 的规模建造, 再根据越南及出口市场的情况适时增加到 10 kt/a<sup>[16]</sup>。但此后并无该项目进展的消息。

由 Altair 公司和 Bateman Engineering BV 公司成立的 Altairnano-Bateman Titania 合资公司公开了 2 个潜在项目<sup>[17]</sup>: (1) 项目由某新兴国家的某集团(未公布客户名称)出资, 旨在对该客户所拥有的原料是否合适于钛白生产进行评估, 并由该客户根据评估结果决定是否由 Altairnano-Bateman Titania 公司帮其设计并建钛白厂; (2) 对 Randsburg International Gold 公司位于加拿大的矿是否适于钛白生产进行评估。

此外, Altair 公司的 AHPP 法(Altair Hydrochloride Pigment Process)还被加拿大西方油砂公司(Western Oil Sands)运用到从加拿大 Alberta 油砂中提取重矿物的可行性研究上<sup>[18]</sup>。

### 4.2 CTL 工艺

Argex 公司的 CTL 工艺中试厂位于加拿大安大略省的米西索加, 于 2005 年建成。2012 年, Argex 完成了所有能够实现 CTL 工艺工业化生产的各个试验工作。自 2011 年 12 月起, 公司应用 CTL 工艺的高纯 TiO<sub>2</sub> 中试厂运转正常, 生产规模已从 0.3 kg/d 增加到 10 kg/d。Argex 公司计划在魁北克 Valleyfield 区建钛白粉厂(到 2015 年产量预计为 50 kt/a, 2017

年预计达 100 kt/a)。工厂筹建将分为 3 个阶段进行, 计划每个阶段建立 1 条生产线, 产能约 33 kt/a。第 1 条生产线建成投产后, 即刻开始第 2、3 条生产线的建设。公司将在 2014 年下半年开工建设, 2015 年下半年第 1 条生产线投产, 随后将在 18 个月内满负荷生产<sup>[10,15,19]</sup>。

由于钛白后处理工艺是整个钛白生产过程中的重要组成部分, Argex 于 2012 年 4 月宣布与 PPG 公司(全球第二大涂料生产商)签署了一项技术合作协议。按照协议, PPG 将向 Argex 提供专有技术和经验, 以帮助 Argex 完成钛白加工工艺。在成功实现钛白加工工艺的基础上, 两家公司还达成了未来供应和购买钛白的协议条款。Argex-PPG 技术合作旨在使 Argex 的钛白与 PPG 的多种终端应用相兼容<sup>[19]</sup>。

除此之外, Argex 公司还于 2014 年 8 月与 Helm 美国公司签订了约 25 kt 钛白的长期供应协议(自 2017 年起 7 年时间)<sup>[14,20]</sup>, 该协议覆盖美国和加拿大市场。Argex 公司还与 PVS 化学及其子公司 Fanchenm 签订一份意向书, 由 Fanchenm 公司分销 CTL 工艺产出的全部含铁副产物<sup>[21]</sup>。但是, 该工艺只进行到中试, 此后再无消息。

2018 年 11 月, Argex 公司宣布与越南 Hung Thinh 矿物投资公司就在越南成立合资公司签订了一份谅解备忘录, 用 Argex 技术拟建 300 kt/a 的钛白粉厂(最初产能为 100 kt/a), 预计建设资金超 2 亿美元。2019 年 4 月, Argex 公司与 Hung Thinh 进行的新一轮谈判中认为, 由于当地政府的规章和法律条款的限制, 很难将合同付诸实施<sup>[22]</sup>。

2019 年 6 月 4 日, Argex 公司宣布与中国合肥的东华工程科技股份有限公司(以下简称东华科技)签订了长期战略合作协议, 在过去的几十年中, 东华科技在中国建造了 30 多座钛白工粉厂。该条款包括 15 年时间承诺, Argex 公司和东华科技之间的责任分工, 以及在中国以及东华科技活跃的其他国家使用 Argex 技术的承诺。东华科技将立即并行启动 3 个项目的工作, 即魁北克 Argex 技术中心的设计和招标, 在中国建设 25 kt 的钛白工厂和启动越南之前宣布的项目。此外, 东华科技将引进 Argex 技术给中国的钛白制造商, 这些制造商将成为 Argex 技术的被许可方<sup>[23]</sup>。

但据知情人士和加拿大 PWC 官网<sup>[24]</sup>透露, 在 2019 年 6 月 19 日, Argex 公司宣布已根据《破产和破

产法》第三部分(加拿大)提交意向通知。根据《通知》,普华永道会计师事务所(Pricewaterhouse Coopers Inc.)已被任命为提案程序中的受托人,并将协助 Argex 进行重组。

#### 4.3 ZLC 工艺

据知情人士称,2010年8月ZLC溶剂法钛白自主工艺全流程确定。2012年开始和云南千盛实业有限公司合作工业化ZLC技术。2014年7月ZLC溶剂法主工艺实验工厂调试完成,并解决了水解放大效应。该公司在2016年申请了名为《一种盐酸法钛白粉的酸解方法》的专利,但该专利申请在2018年2月被驳回。据悉,2018年7月,氯化亚铁、酸性

水制备浓盐酸试验完成,但再无后续工业化运营的报道。

以陕西洋钒公司的钛精矿为原料,在实验室模拟工业生产已制备出高纯二氧化钛,品位达99.97%。目前,还未有进行中试的报道。

### 5 3种工艺对比及尚未解决的问题

美国ANI法、加拿大CTL法及中国ZLC法分别完成了实验室数公斤级试验或数十公斤级扩大试验,试制的颜料钛白初品或成品达到相关要求<sup>[25]</sup>。通过对上述3种盐酸法钛白工艺的研究与分析,将其工艺对比情况列入表1。

表1 全球三大盐酸法工艺对比

Table 1 Comparison of the global three major processes of titanium dioxide by hydrochloric acid

	ANI process	CTL process	ZLC process
Acidolysis condition	Increase atmospheric pressure	Normal atmospheric pressure	Increase atmospheric pressure
HCL concentration	High	High	High
Extracted element	Titanium	Titanium	Iron
Hydrolysis method	Spray	Precipitation	Precipitation
Patent right or technology holder	Altair Nanomaterials Inc.	Canadian Titanium Ltd.	ZLC

根据分析,结合当前钛白主流生产工艺中出现的问题以及钛白产品质量的要求,认为盐酸法钛白制备工艺在以下4方面还有待解决:

(1) **废酸** 盐酸的回收利用并不彻底,淡废酸被废弃排放,如巴西Casafort公司采用熟石灰进行中和淡废酸后排入大海;

(2) **成本** 由于萃取剂的价格较高,因此萃取工序所占物耗成本高。不仅如此,有些萃取剂含有对人体有害的成分,甚至致癌(如甲苯);

(3) **设备** 由于盐酸固有的特性,对其浸出设备的选择在硫酸法和氯化法工艺上并无可借鉴的经验;

(4) **产品品质** 业内普遍认为,盐酸法工艺尚不成熟,盐酸酸解的钛液质量不好,无法稳定生产颜料钛白。

## 6 结 语

全球盐酸法钛白工艺尚未实现工业化。萃取工艺是制约盐酸法钛白能否规模化的关键环节。Argex公司的CTI工艺宣称能够在低温(约70℃)、常压条件下酸浸钛铁矿,可降低能耗和生产成本,并完成了中试,但2019年6月公司宣布破产重组的消息却

为该工艺增添了更多的不确定性;Altair公司的ANI法采用的是高浓度酸、高压、高温条件,在为几家钛原料厂做过咨询后便再无消息,业界普遍认为该工艺宣告失败;中国ZLC工艺也未有突破性的进展。

通过对盐酸浓度的研究梳理认为,利用稀盐酸酸解,酸解钛液浓度低,钛液稳定性差且盐酸的回收及平衡利用非常困难,因此需用浓盐酸进行酸解。但是,国外的盐酸法钛白工艺是否真正实现了盐酸的闭路循环尚未可知。因此,无论哪种盐酸法钛白工艺,均仍处于开发阶段,其工艺技术装备、经济性、产品品质、成本等还有待验证。

#### 参考文献 References

- [1] Altair Nanotechnologies Inc. Altair Nanotechnologies, Bateman Engineering in TiO<sub>2</sub> joint venture[J]. Additives for Polymers, 2005, 2005(5): 6.
- [2] Lux Research. Altair and Sherwin Williams form joint venture to pursue low-cost pigment manufacture[R/OL]. (2007-04-30) [2020-09-14]. <https://members.luxresearchinc.com/research/insight/421>.
- [3] Altair Nanomaterials Inc. Processing aqueous titanium chloride solutions to ultrafine titanium dioxide: US6440383[P].

2002-08-27.

- [4] Altair Nanomaterials Inc. Process titaniferrous ore to titanium dioxide pigment: US6375923 [P]. 2002-04-23.
- [5] Altair Nanomaterials Inc. Producing  $\text{TiO}_2$  pigment from titanium chloride solutions: US6548039 [P]. 2003-04-15.
- [6] 龚家竹. 钛白粉生产工艺技术进展 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(8): 1-4.
- [7] Reddy M L P, Saji J. Solvent extraction of tetravalent titanium with organophosphorus extractants [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2002, 23(3/4): 199-227.
- [8] Zhu Z W, Zhang W S, Cheng C Y. A literature review of titanium solvent extraction in chloride media [J]. Hydro-metallurgy, 2011, 105(3/4): 304-313.
- [9] 毛雪华, 刘代俊. 反胶团萃取盐酸溶液中钛的动力学 [J]. 高校化学工程学报, 2018, 32(1): 92-100.
- [10] Argex Titanium. Argex Titanium completes production scale-up for high-purity  $\text{TiO}_2$  [J]. Additives for Polymers, 2012, (12): 6.
- [11] Process Research Ortech Inc. Process for the recovery of titanium in mixed chloride media: US7803336 [P]. 2010-09-28.
- [12] Bonnell R. The third generation process to manufacture titanium dioxide [R]. Shanghai: TZMI Congress, 2014.
- [13] 沈小小. CTL 工艺生产高纯度  $\text{TiO}_2$  现状及发展趋势 [J]. 冶金丛刊, 2013(6): 47-50.
- [14] American Coatings Association. New titanium dioxide process receives recognition [J]. JCT Coatingstech, 2015, 12(1): 24-25.
- [15] Ollett J. Argex develops new titanium dioxide process for ilmenite [EB/OL] (2012-06-06) [2020-09-20]. <https://www.indmin.com/Article/3040596/Issue/85695/Argex-develops-new-titanium-dioxide-process-for-ilmenite.html>
- [16] Elsevier. Vietnam: Avireco- $\text{TiO}_2$  pigment, employing Altair's technology [J/OL]. Focus on Pigments, 2003, 2003(1): 7. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0969621003001310>. [https://doi.org/10.1016/S0969-6210\(03\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0969-6210(03)00131-0).
- [17] Altair, Bateman embark on joint venture projects [EB/OL] (2005-04-25) [2020-07-24] <https://sst.semiconductor-digest.com/2005/04/altair-bateman-embark-on-joint-venture-projects/>.
- [18] Gotcher A J. Altair Nano, Bateman in joint venture [EB/OL] (2005-04-01) [2020-08-13]. <https://trove.nla.gov.au/work/123254147>.
- [19] Argex Mining Inc. PPG and Argex announce agreement for titanium dioxide collaboration [EB/OL] (2012-04-03) [2020-08-11]. <https://www.prnewswire.com/news-releases/argex-and-ppg-announce-agreement-for-titanium-dioxide-collaboration-145904545.html>.
- [20] 贾磊. Argex 与 Helm 建立长期合作关系 [J]. 无机盐工业, 2014, 46(10): 57-57.
- [21] Argex Titanium Inc. Argex, PVS Chemicals sign distribution agreement [EB/OL] (2015-03-25) [2020-07-26]. <https://www.worldofchemicals.com/media/argex-pvs-chemicals-sign-distribution-agreement/8176.html>.
- [22] Elsevier. Canada & Vietnam: Argex & Hung Thinh- $\text{TiO}_2$  pigment [J/EB]. Focus on Pigments, 2019, 2019(3): 2. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0969621019300360>. <https://doi.org/10.1016/j.fop.2019.03.003>.
- [23] Argex Titanium and China's ECEC sign engineering agreement [EB/OL] (2019-06-04) [2020-09-14]. <https://im-mining.com/2019/06/04/argex-titanium-chinas-ecec-sign-engineering-agreement/>.
- [24] Argex Titanium files notice of intention to make a proposal under the bankruptcy and insolvency act [EB/OL] (2019-06-18) [2020-9-22]. <https://www.pwc.com/ca/en/services/insolvency-assignments/argex-titane-inc-argex-titanium-inc.html>.
- [25] Grubb G F, Bakshi B R. Life cycle of titanium dioxide nanoparticle production [J]. Journal of Industrial Ecology, 2015, 15(1): 81-95.