

化学工艺流程之钛及其化合物



一、知识清单

含钛的主要矿物：钛铁矿 (FeTiO_3)、金红石矿 (TiO_2)、钒钛铁矿。

钛的常见价态：+4、+3。+4 的钛的化合物在水溶液中常以 TiO^{2+} 形式存在，且容易水解。

室温下，钛不与无机酸反应，但能溶于热盐酸和热硝酸中；钛不与热碱溶液反应。

钛的制取：由钛铁矿或金红石与碳混合后，加热通氯气生成四氯化钛 ($\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{1070-1170\text{K}} \text{TiCl}_4 \uparrow + 2\text{CO} \uparrow$)，然后在约 800°C 氩气氛中用熔融的镁还原制得海绵状金属钛 ($\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$)。

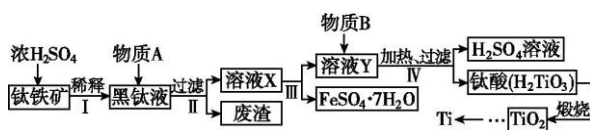
二氧化钛：工业上俗称“钛白”。化学式 TiO_2 。不溶于水或稀酸，溶于氢氟酸、浓盐酸和热的浓硫酸 ($\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)。溶于硫酸或盐酸的冷溶液中，加氢氧化钠或碳酸钠溶液，生成胶状白色正钛酸 [$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 或 H_4TiO_4] 沉淀。在热的酸溶液中水解生成白色偏钛酸 [$\text{TiO}(\text{OH})_2$ 或 H_2TiO_3] 沉淀。

二氧化钛的制取：一种是用干燥的氧气在 $923-1023\text{ K}$ 对四氯化钛进行气相氧化，化学方程式为 $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{923-1023\text{K}} \text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2$ ；另一种是硫酸法：与浓硫酸反应[首先使磨细的钛铁矿同浓硫酸（浓度在 80% 以上，温度在 $343-353\text{ K}$ ）在不断通入空气并搅拌的条件下进行反应，制得可溶性硫酸盐]→水浸（由于这一反应是放热的，反应剧烈时，温度可上升到 473 K 左右。用水浸取固相物，得钛盐水溶液，通称钛液）→水解（制取钛白时，关键的一环是使钛液水解，制得水合二氧化钛沉淀；根据水解平衡移动原理可知钛液的浓度、酸度及温度均能影响水解反应的进行，钛液的水解有稀释水解、加碱中和水解和加热水解三种方法，目前大量应用的是加热水解法）→煅烧（在 $1173-1223\text{ K}$ 下煅烧）；主要反应方程式为 $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{343-353\text{K}} \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

钛酸钡：化学式 BaTiO_3 。浅灰色或米色粉末。不溶于水和碱，微溶于稀酸，溶于浓硫酸和氢氟酸。由二氧化钛与碳酸钡在 1300°C 左右煅烧而得 ($\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$)。

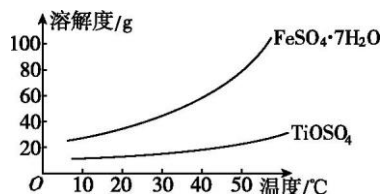
二、精讲精练

1. 钛(Ti)因具有硬度大、熔点高、耐酸腐蚀等优点而被应用于航空、电子等领域,由钛铁矿(主要成分是钛酸亚铁 FeTiO_3)提取金属钛并获得副产品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的工艺流程如下:

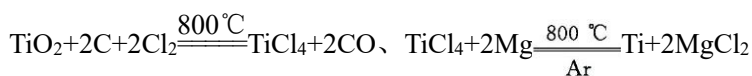


(1) 钛铁矿和浓硫酸反应的产物之一是 TiOSO_4 。常温下,该物质易溶于酸性溶液,在 $\text{pH}=5.0$ 时开始转化为钛酸沉淀,则物质 A 是_____ (填化学式,下同), B 是_____; 步骤 IV 生成 $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{TiO}_3)$ 的离子方程式是_____。

(2) 已知 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 TiOSO_4 的溶解度曲线如图所示,则步骤 III 采用的操作是_____。

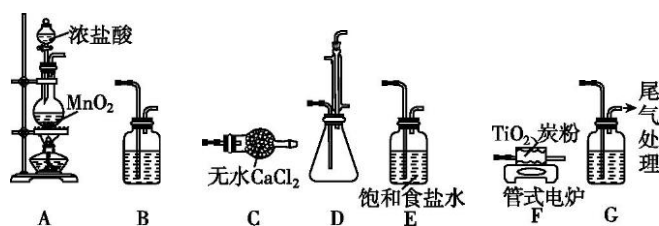


(3) 工业上可通过下列反应由 TiO_2 制备金属 Ti:



已知: 常温下 TiCl_4 是一种极易水解的无色液体, 沸点为 136.4°C 。

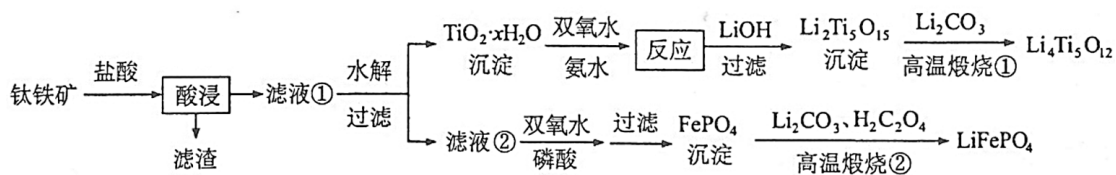
①从下图所示装置中选择合适的装置制备 TiCl_4 , 按气流方向连接起来: $\text{A} \rightarrow \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow \underline{\hspace{2cm}} \rightarrow \text{C} \rightarrow \underline{\hspace{2cm}}$ 。



②下列仪器中盛放的药品分别是 B _____, G _____。

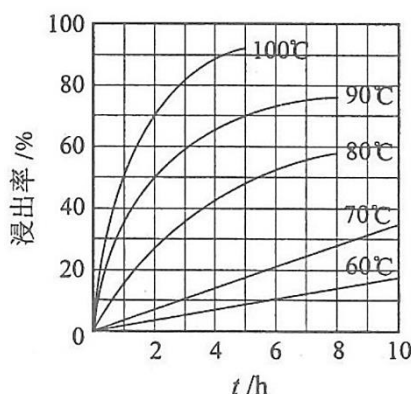
(4) 一定条件下,将 TiO_2 溶解并还原为 Ti^{3+} , 再以 KSCN 溶液作指示剂, 用 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定 Ti^{3+} 至全部生成 Ti^{4+} 。称取 TiO_2 样品 0.60 g , 消耗 $0.20\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液 36.75 mL , 则样品中 TiO_2 的质量分数是_____。

2. (2017 新课标 I, 27) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 LiFePO_4 都是锂离子电池的电极材料, 可利用钛铁矿(主要成分为 FeTiO_3 , 还含有少量 MgO 、 SiO_2 等杂质)来制备, 工艺流程如下:



回答下列问题:

(1) “酸浸”实验中, 铁的浸出率结果如下图所示。由图可知, 当铁的浸出率为 70% 时, 所采用的实验条件为_____。



(2) “酸浸”后, 钛主要以 TiOCl_4^{2-} 形式存在, 写出相应反应的离子方程式_____。

(3) $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉淀与双氧水、氨水反应 40 min 所得实验结果如下表所示:

温度/°C	30	35	40	45	50
$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化率%	92	95	97	93	88

分析 40 °C 时 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化率最高的原因_____。

(4) $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ 中 Ti 的化合价为 +4, 其中过氧键的数目为_____。

(5) 若“滤液②”中 $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入双氧水和磷酸 (设溶液体积增加 1 倍), 使 Fe^{3+} 恰好沉淀完全即溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时是否有 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生成? _____ (列式计算)。 FePO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.3×10^{-22} 、 1.0×10^{-24} 。

(6) 写出“高温煅烧②”中由 FePO_4 制备 LiFePO_4 的化学方程式_____。

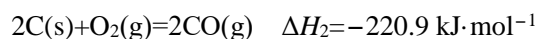
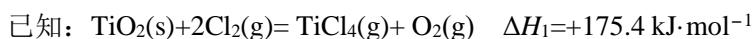
3. (2017 北京, 26) TiCl_4 是由钛精矿 (主要成分为 TiO_2) 制备钛 (Ti) 的重要中间产物, 制备纯 TiCl_4 的流程示意图如下:



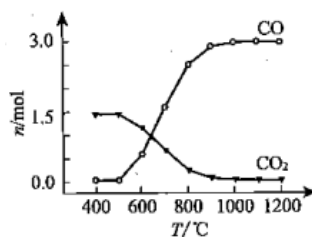
资料: TiCl_4 及所含杂质氯化物的性质

化合物	SiCl_4	TiCl_4	AlCl_3	FeCl_3	MgCl_2
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	58	136	181 (升华)	316	1412
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-69	-25	193	304	714
在 TiCl_4 中的溶解性	互溶	——	微溶		难溶

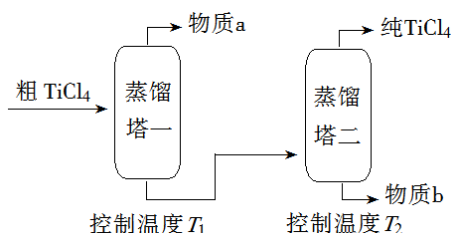
- (1) 氯化过程: TiO_2 与 Cl_2 难以直接反应, 加碳生成 CO 和 CO_2 可使反应得以进行。



- ① 沸腾炉中加碳氯化生成 $\text{TiCl}_4(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的热化学方程式: _____。
- ② 氯化过程中 CO 和 CO_2 可以相互转化, 根据如图判断: CO_2 生成 CO 反应的 ΔH _____ 0 (填“>”“<”或“=”), 判断依据: _____。

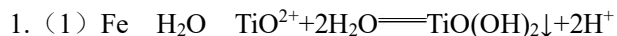


- ③ 氯化反应的尾气须处理后排放, 尾气中的 HCl 和 Cl_2 经吸收可得粗盐酸、 FeCl_3 溶液, 则尾气的吸收液依次是_____。
- ④ 氯化产物冷却至室温, 经过滤得到粗 TiCl_4 混合液, 则滤渣中含有_____。
- (2) 精制过程: 粗 TiCl_4 经两步蒸馏得纯 TiCl_4 。示意图如下:



物质 a 是_____, T_2 应控制在_____。

参考答案：

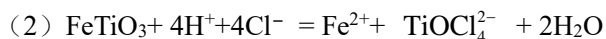


(2) 降温结晶、过滤

(3) ①E B F D G ②浓 H_2SO_4 NaOH 溶液

(4) 98%

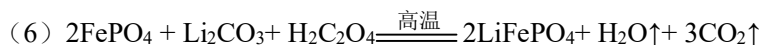
2. (1) 100°C 、2h, 90°C 、5h



(3) 低于 40°C , $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化反应速率随温度升高而增加; 超过 40°C , 双氧水分解与氨气逸出导致 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 转化反应速率下降

(4) 4

(5) Fe^{3+} 恰好沉淀完全时, $c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^3(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{PO}_4^{3-}) = (0.01)^3 \times (1.3 \times 10^{-17})^2 = 1.7 \times 10^{-40} < K_{\text{sp}} [\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$, 因此不会生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。



②> 随温度升高, CO 含量增大, 说明生成 CO 的反应是吸热反应

③ H_2O 、 FeCl_2 溶液、NaOH 溶液

④ MgCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3

(2) SiCl_4 高于 136°C , 低于 181°C