

## 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 ( $\text{FeTiO}_3$ )、金红石矿 ( $\text{TiO}_2$ )、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  $\text{TiO}^{2+}$  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  $800^\circ\text{C}$  氩气氛中用熔融的镁还原制得海绵状金属钛 ( $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{800^\circ\text{C}} 2\text{MgCl}_2 + \text{Ti}$ )。

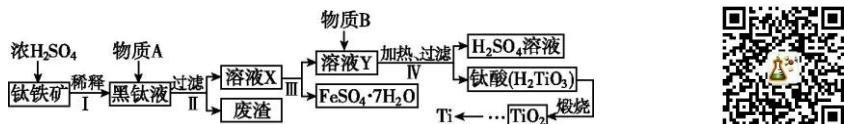
二氧化钛：工业上俗称“钛白”。化学式  $\text{TiO}_2$ 。不溶于水或稀酸，溶于氢氟酸、浓盐酸和热的浓硫酸 ( $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\Delta} \text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ )。溶于硫酸或盐酸的冷溶液中，加氢氧化钠或碳酸钠溶液，生成胶状白色正钛酸 [ $\text{Ti(OH)}_4$  或  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ ] 沉淀。在热的酸溶液中水解生成白色偏钛酸 [ $\text{TiO(OH)}_2$  或  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ ] 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  $473\text{ K}$  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  $\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{343-353\text{K}} \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiOSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。

钛酸钡：化学式  $\text{BaTiO}_3$ 。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  $1300^\circ\text{C}$  左右煅烧而得 ( $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \xrightarrow{1300^\circ\text{C}} \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$ )。

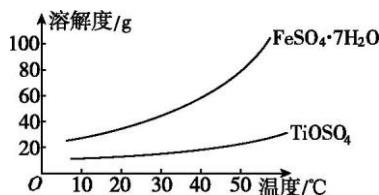
## 二、精讲精练

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  $\text{FeTiO}_3$ )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：

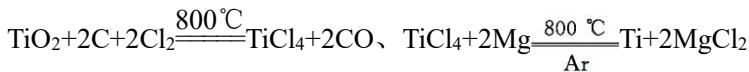


(1) 钛铁矿和浓硫酸反应的产物之一是  $\text{TiOSO}_4$ 。常温下，该物质易溶于酸性溶液，在  $\text{pH}=5.0$  时开始转化为钛酸沉淀，则物质 A 是\_\_\_\_\_ (填化学式，下同)，B 是\_\_\_\_\_；步骤IV生成  $\text{TiO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{TiO}_3)$  的离子方程式是\_\_\_\_\_。

(2) 已知  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TiOSO}_4$  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  $\text{TiO}_2$  制备金属 Ti：



已知：常温下  $\text{TiCl}_4$  是一种极易水解的无色液体，沸点为  $136.4^\circ\text{C}$ 。

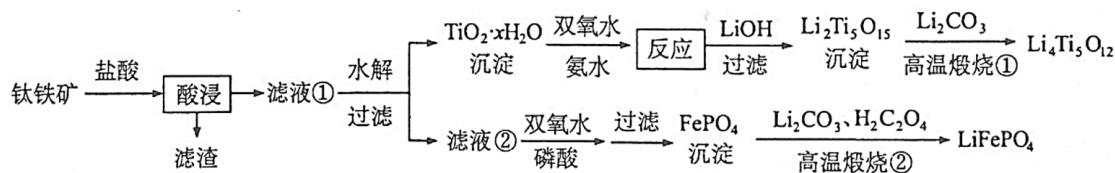
①从下图所示装置中选择合适的装置制备  $\text{TiCl}_4$ ，按气流方向连接起来：A→\_\_\_\_\_→\_\_\_\_\_→\_\_\_\_\_→\_\_\_\_\_→C→\_\_\_\_\_。



②下列仪器中盛放的药品分别是 B \_\_\_\_\_, G \_\_\_\_\_。

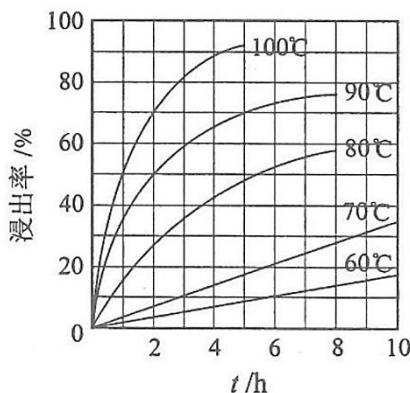
(4) 一定条件下，将  $\text{TiO}_2$  溶解并还原为  $\text{Ti}^{3+}$ ，再以 KSCN 溶液作指示剂，用  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  标准溶液滴定  $\text{Ti}^{3+}$  至全部生成  $\text{Ti}^{4+}$ 。称取  $\text{TiO}_2$  样品 0.60 g，消耗  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  溶液 36.75 mL，则样品中  $\text{TiO}_2$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

2. (2017 新课标 I , 27)  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{LiFePO}_4$  都是锂离子电池的电极材料, 可利用钛铁矿(主要成分为  $\text{FeTiO}_3$ , 还含有少量  $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  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  $\text{TiOCl}_4^{2-}$  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/℃	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 ℃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  $\text{Fe}^{3+}$  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)。 $\text{FePO}_4$ 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  的  $K_{\text{sp}}$  分别为  $1.3 \times 10^{-22}$ 、 $1.0 \times 10^{-24}$ 。

(6) 写出“高温煅烧②”中由  $\text{FePO}_4$  制备  $\text{LiFePO}_4$  的化学方程式\_\_\_\_\_。

3. (2017 北京, 26)  $\text{TiCl}_4$  是由钛精矿(主要成分为  $\text{TiO}_2$ ) 制备钛(Ti) 的重要中间产物,

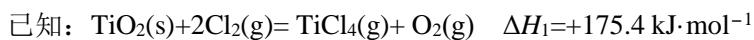
制备纯  $\text{TiCl}_4$  的流程示意图如下:



资料:  $\text{TiCl}_4$  及所含杂质氯化物的性质

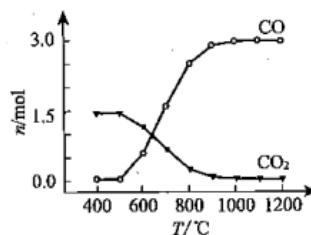
化合物	$\text{SiCl}_4$	$\text{TiCl}_4$	$\text{AlCl}_3$	$\text{FeCl}_3$	$\text{MgCl}_2$
沸点/°C	58	136	181 (升华)	316	1412
熔点/°C	-69	-25	193	304	714
在 $\text{TiCl}_4$ 中的溶解性	互溶	—	微溶	—	难溶

(1) 氯化过程:  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Cl}_2$  难以直接反应, 加碳生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  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: \_\_\_\_\_。

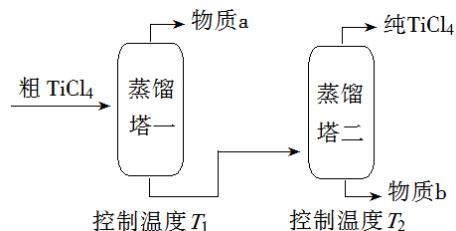
②氯化过程中  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  可以相互转化, 根据如图判断:  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CO}$  反应的  $\Delta H$  \_\_\_\_\_ 0 (填“>”“<”或“=”), 判断依据: \_\_\_\_\_。



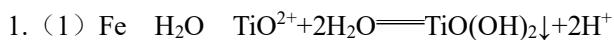
③氯化反应的尾气须处理后排放, 尾气中的  $\text{HCl}$  和  $\text{Cl}_2$  经吸收可得粗盐酸、 $\text{FeCl}_3$  溶液, 则尾气的吸收液依次是\_\_\_\_\_。

④氯化产物冷却至室温, 经过滤得到粗  $\text{TiCl}_4$  混合液, 则滤渣中含有\_\_\_\_\_。

(2) 精制过程: 粗  $\text{TiCl}_4$  经两步蒸馏得纯  $\text{TiCl}_4$ 。示意图如下:



物质 a 是\_\_\_\_\_,  $T_2$  应控制在\_\_\_\_\_。

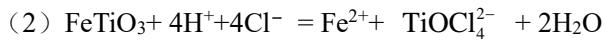
**参考答案：**

(2) 降温结晶、过滤

(3) ①E B F D G ②浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> NaOH 溶液

(4) 98%

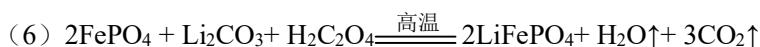
2. (1) 100℃、2h, 90℃、5h



(3) 低于40℃, TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O 转化反应速率随温度升高而增加; 超过40℃, 双氧水分解与氨气逸出导致 TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O 转化反应速率下降

(4) 4

(5) Fe<sup>3+</sup>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 Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 沉淀。



3. (1) ①TiO<sub>2</sub>(s)+2Cl<sub>2</sub>(g)+2C(s)=TiCl<sub>4</sub>(g)+2CO(g)  $\Delta H=-45.5 \text{ kJ/mol}$

②> 随温度升高, CO 含量增大, 说明生成 CO 的反应是吸热反应

③H<sub>2</sub>O、FeCl<sub>2</sub> 溶液、NaOH 溶液

④MgCl<sub>2</sub>、AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>

(2) SiCl<sub>4</sub> 高于136℃, 低于181℃