

氯化法制备纳米 TiO_2 氧化机理的研究进展

田 林^{1,3} 黄 俊² 李荣兴^{2*} 李 威^{1,2} 谢 刚^{1,3} 杨 妮^{1,3} 俞小花²

(1.昆明冶金研究院,昆明 650031;2.昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093;
3.共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室,昆明 650500)

摘 要 随着纳米 TiO_2 在光催化、新能源以及医疗杀菌等领域的推广应用,纳米 TiO_2 在国民生产中的作用越来越大,其生产方法也广泛地得到人们的重视。介绍了使用较多的液相法、硫酸法、氯化法制备纳米 TiO_2 的 3 种方法,综述了各方法的优缺点及研究进展。重点介绍了纳米 TiO_2 主流生产工艺氯化法,分别从氧化反应器设计、结疤的处理及产品形态控制 3 个方面对研究现状进行分析。重点阐述了氯化法生产纳米 TiO_2 核心工艺 TiO_2 的气相成核、晶核生长反应机理的研究进展。最后根据目前存在的主要问题,提出解决工艺关键技术及微观机理研究的建议和研究方向。

关键词 TiO_2 , 制备方法, 氯化法, 关键技术, 微观机理

Research progress of oxidation mechanism of chlorination method for titanium dioxide

Tian Lin^{1,3} Huang Jun² Li Rongxing² Li Wei^{1,2} Xie Gang^{1,3} Yang Ni^{1,3} Yu Xiaohua²

(1.Kunming Metallurgy Research Institute,Kunming 650031;2.Metallurgy and Energy Engineering College,Kunming University of Science and Technology,Kunming 650093;
3.State Key Laboratory of Common Associated Non-ferrous Metal Resources Pressure Hydrometallurgy Technology,Kunming 650500)

Abstract The development of promotion and application of nano titanium dioxide in photocatalysis,new energy and medical sterilization is elaborated,The nano titanium dioxide in the fields of national production becomes more and more important,the production method get people's attention widely.Three preparation methods of nano titanium dioxide which used of more:liquid phase method,sulfuric acid method and chlorination method were introduced,and summarized the advantages and research progress.The chlorination method as mainstream production technology of nanometer titanium dioxide was focused,analyzed the research status from the three aspects of oxidation reactor design,the scarring processing and control of product form.The research progress on the chlorination method of nanometer titanium dioxide core process including TiO_2 vapor nucleation and crystal nuclear growth reaction mechanism were focused.Finally,according to the existing problems,the proposal and research direction of solutions for key technology and micro mechanism researches were put.

Key words titanium dioxide,preparation method,chlorination,key technology,micro mechanism

纳米 TiO_2 俗称钛白粉,作为新型的无机功能材料,纳米 TiO_2 具有折射率大、遮盖力较强、较好的白度和光亮度等特点,广泛地应用于颜料、橡胶、化妆品等国民生产行业^[1]。另外,随着其良好的光催化性能被人们发掘,在新能源、工业“三废”的处理以及医疗行业的杀菌消毒中逐渐得到推广应用^[2-4]。随着各行业对纳米 TiO_2 的消耗量逐年递

增,特别对高品质 TiO_2 的需求更加突出,而由于国内对纳米 TiO_2 生产工艺及基础理论的研究起步较晚,导致所消费的高品质 TiO_2 大部分依靠进口。

目前,纳米 TiO_2 的制备方法主要有液相法、硫酸法和氯化法。液相法由于得到的 TiO_2 粒径分布宽、生产成本高等缺点,除了特殊应用需求以外,在工业生产上极少实现产业化^[5-6]。硫酸法是早期制

基金项目:国家自然科学基金(51404123);云南省应用基础研究计划(2013FC003)

作者简介:田林(1984-),男,博士,研究方向为氯化法钛白粉的研究。

联系人:李荣兴,教授,研究员,硕士生导师,研究方向为有色金属的湿法冶金。

备纳米 TiO_2 的主流工艺,我国钛白粉 80% 以上为硫酸法生产,经过多年的发展,技术发展得比较成熟。硫酸法生产纳米 TiO_2 的原料来源丰富,对原料的品位要求低,设备及操作较简单,但该工艺流程长、操作工序多,其最大的问题是环境污染严重,随着环保的要求越来越高,除了发展中国家外,欧美发达国家和地区的很多硫酸法工厂已经关闭^[7]。正因如此,氯化法相比于液相法、硫酸法而言是生产和工艺技术的进步,其生产工艺流程较短、机械化程度高,可以高效率地连续生产,得到的金红石型纳米 TiO_2 晶粒纯度高、颗粒分布均匀、粒径分布窄,直接排放的废弃物少,有利于环境保护,现已成为国际纳米 TiO_2 工业的主流工艺^[8]。

1 纳米 TiO_2 生产方法概述

近年来,随着纳米 TiO_2 的推广应用,其生产方法多种多样,技术也日趋成熟,根据其制备方法、操作条件及产品使用功能等评价各有优缺点,但总的来说无论是生产工艺、产品质量及对环保节能等方面都是在逐步完善升级。

纳米 TiO_2 有板钛型、锐钛矿型与金红石型 3 种不同晶型,相比其他两种晶型,金红石型单位晶格小、稳定性好、相对密度高,因而介电常数、折射率和热传导性更高,所以各项性能均最好。液相法作为制备纳米 TiO_2 使用种类最多的方法,由于添加的沉淀剂、结晶剂种类及操作条件的不同,目前据文献报道生产方法大概有 80 多种^[9]。其中,最为常用的方法有共沉淀法、水解法、溶胶-凝胶法及水热法等,虽然制备方法有所差异,但液相法制备纳米 TiO_2 的基本原理大致相同。如图 1 所示,将含钛金属氧化物进行水解或凝结,选择合适的沉淀剂、结晶剂将水解或凝结后的 TiO_2 前驱体沉淀或者结晶出来,最后将 TiO_2 前驱体进行焙烧等后处理得到纳米 TiO_2 。液相法能通过调整添加剂的种类来控制纳米 TiO_2 形貌、组成及结构,适用于不同使用要求的纳米材料,使用面比较广,得到的纳米 TiO_2 晶粒纯度高^[10-11]。然而,液相法在制备纳米 TiO_2 过程中,颗粒的团聚程度不能被有效控制,导致所得到的产物粒径分布不均、粒径相差过大、产品稳定性差等问题,进而影响纳米 TiO_2 的品质。

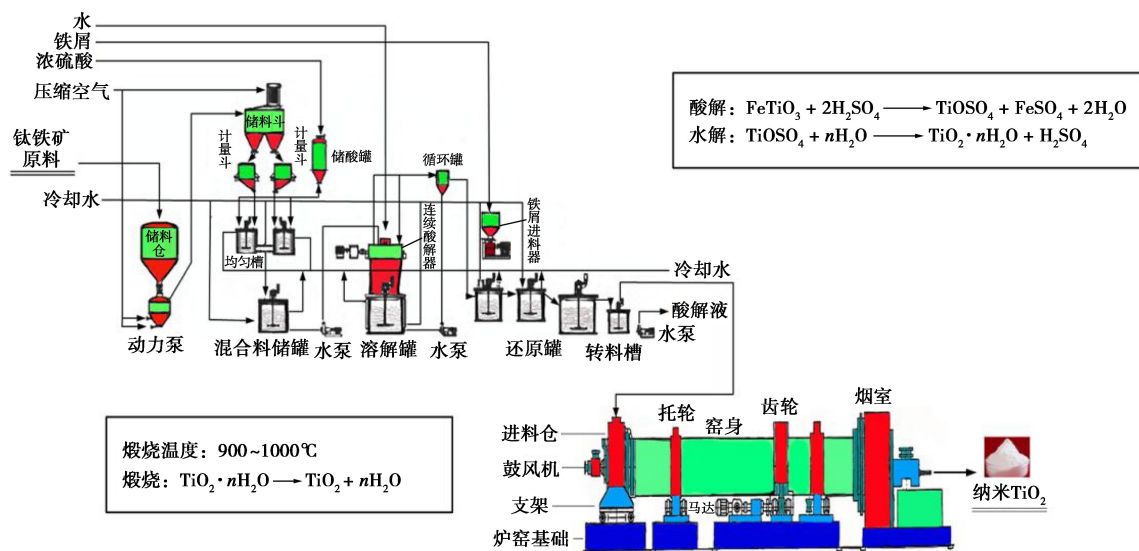


图 1 液相法生产钛白粉工艺示意图

液相法制备纳米 TiO_2 的缺陷限制了其在工业上的推广应用,而硫酸法在纳米 TiO_2 早期生产实践中很好的填补了这一空白,成为生产纳米 TiO_2 的主要方法之一。该法对原料钛铁矿或酸溶性钛渣的品位要求不高,上个世纪引入我国后得到迅猛发展。其基本原理为使用浓硫酸将原料酸解后得到硫酸钛氧溶液,酸解后的溶液经过水解后生成偏钛酸沉淀,得到的沉淀在转窑中煅烧后为 TiO_2 粉末,将 TiO_2 进行表面处理即得到产品。

经过多年的生产实践,硫酸法生产纳米 TiO_2 工艺已经较为成熟,生产的纳米 TiO_2 的晶型结构、颗粒大小、粒径宽度及产品稳定性和生产连续性等已能够得到有效控制^[12-13]。但随着科技的进步及近年来国民环保意识的提高,该工艺流程长、环境污染大等缺陷凸显出来,且硫酸法得到纳米 TiO_2 的各项产品性能有所缺陷,限制了其在纳米 TiO_2 高端市场的发展。目前,除了亚洲等发展中国家外,欧美发达国家和地区已彻底摒弃此法,均改用氯化法来

代替此法生产纳米 TiO_2 。

如表 1 所示,目前,氯化法是高纯纳米 TiO_2 最先进的生产工艺。如图 2 所示,其主要原理为将富钛料和焦炭吹入流化床反应器内,被高温氯气(约 $900\sim 1000^\circ\text{C}$)氯化后生成 TiCl_4 ,净化加热后的 TiCl_4 与 O_2 同时吹入氧化反应器中进行气相氧化,再骤冷后经气固分离获得 TiO_2 [14-17]。氯化法的工艺流程可分为富钛料氯化、 TiCl_4 的氧化、 TiO_2 产品后处理 3 大工序。其中, TiCl_4 在反应器中与 O_2 的氧化反应为此工艺的技术核心,在极短的时间内,经预热的 TiCl_4 、 O_2 在反应器内发生气相氧化反应,生成 TiO_2 成核前躯体,前躯体达到一定的饱和度

后开始成核,成核后, TiCl_4 、 O_2 分子在 TiO_2 晶核表面进行化学气相沉积,促使晶核的生长,与此同时, TiO_2 晶体在反应器中通过凝结或烧结等方式持续长大,最后得到产品使用功能所要求的晶型结构及粒径等 [18-20]。

表 1 纳米 TiO_2 主要生产工艺比较

制备方法	成本/ (万元·t ⁻¹)	能耗/ (kJ·t ⁻¹)	产品晶型	环境影响
液相法	—	—	锐钛型	废液较多
硫酸法	1.31	1.66×10^7	锐钛型	“三废”较多
氯化法	0.93	7.19×10^6	金红石型	污染较小

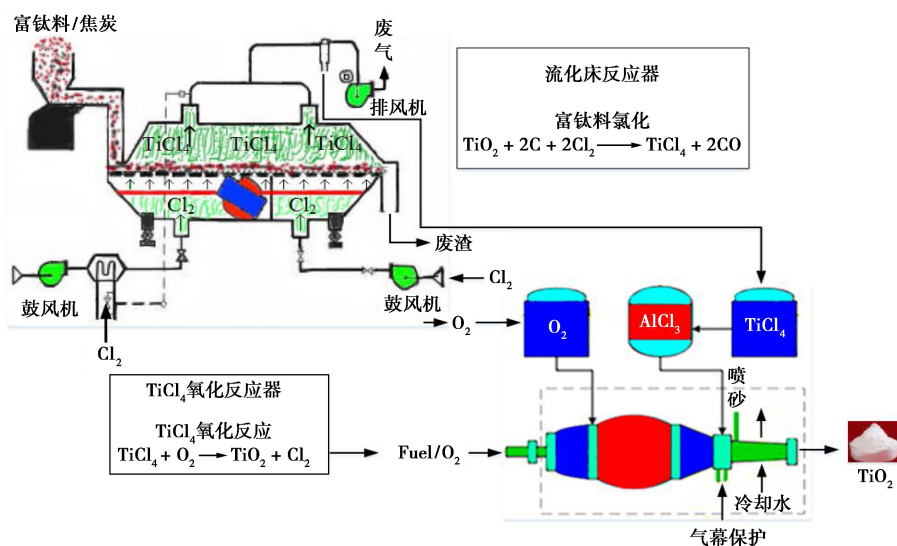


图 2 氯化法生产钛白粉工艺流程示意图

国外很早就开始了对氯化法钛白粉生产工艺的研究,自 1932 年德国法本公司首次提出此法以来,经过几十年的发展,氯化法钛白的生产技术日趋成熟 [21-22]。氯化法生产钛白粉工艺技术难度大,生产设备较为复杂,对矿石原料的品位及生产设备耐高温高压、耐腐蚀等性能的要求均较高,核心设备氧化反应器的结构设计、结疤的预防及处理等关键核心技术较难掌握,使其具备强大的技术生命力和竞争力。

相较于国外,我国对氯化法钛白粉生产工艺的探索起步较晚。目前,云南、河南、山东等地拟开发氯化法生产钛白粉项目,但由于 TiCl_4 氧化反应机理的研究及氧化反应器结疤等基础理论问题仍未解决,使得氧化反应器的放大、结疤的处理缺少基础理论数据,专业科研人员、专业技术人员和生产人员严重缺乏,为专业科研人员可提供的生产数据较少,严重阻碍了我国氯化法钛白粉发展。正因如此,加大对 TiCl_4 氧化反应基础理论的研究相当重要。

2 氯化法关键技术研究概况

金红石型纳米 TiO_2 是氯化法工艺过程的最终产品, TiCl_4 的氧化是此工艺的核心工序。氧化反应器中物料在高温、高压、快速且伴随着强烈的湍流情况下进行,在生产过程中控制好反应温度、物料的停留时间、物料的混合程度及反应器结疤的预防等操作条件,是得到高品质纳米 TiO_2 的关键 [23-25]。因此,国内外对氯化法生产工艺的研究主要体现在物料的强化混合、反应器壁结疤的处理以及产品的形态控制 3 个方面进行。

2.1 物料强化混合研究概况

氯化法纳米 TiO_2 生产为了提高生产效率,物料的进料量和进料速度非常大,氧化反应器中物料以交叉射流方式快速地混合,如果预热的 TiCl_4 与 O_2 在氧化反应器中混合不够快速均匀,会导致得到的纳米 TiO_2 颗粒粒径较大、粒度分布较宽,从而影

响产品质量^[26-27]。目前对于 TiCl_4 氧化反应器,虽然研究人员已进行了大量的工业和实验研究,但是氧化反应器内部物料的混合情况无法通过现有的测试仪器直接观测,模拟仿真的广泛应用很好的解决了此类难题。Milind 等^[28]用数值模拟的方法研究了矩形管道中两股相向射流之间的混合模式,以确定射流入口湍流和孔间距的影响,发现射流混合受流动模式的影响很大,对称流动模式下的混合效果较好。Jethro 等^[29]研究了一定角度相向射流射入主流中的情况,并将混合过程速度、温度等的特征用动量通量比、入射角以及下游距离进行了参数关联,发现在较高的动量通量比和入射角下混合效果较好。数值模拟对进料环中物料 TiCl_4 的流动特征、物料的统一分布以及反应管内物料 TiCl_4 和 O_2 的

射流混合过程进行了有效详细的研究,为氧化反应器的优化设计提供了借鉴和理论指导。

2.2 反应器壁结疤研究概况

反应器壁结疤主要由生成的 TiO_2 颗粒在反应器内壁面淀积、烧结而成,对钛白粉的连续稳定生产、产品质量影响较大^[30-31]。国内外有关氧化反应器结疤处理的技术各有不同,工业上运用较多的有气幕除疤、喷砂除疤、多孔壁除疤等^[32]。如表 2 所示,通过对不同除疤方法的比较,气幕除疤效果虽然好,但设备较复杂,对操作条件要求高。喷砂法除疤效果显著,缺陷是对设备的磨损较大,增加了生产成本。目前,多数工厂在氧化反应器设计中结合上述喷砂、气幕以及多孔壁除疤等方式的优点进行除疤,获得了较好的除疤效果。

表 2 国外不同类型氧化反应器设计

反应器名称	优点	缺点	参考文献
声能发生装置的氧化反应器	用以消除喷口处的结疤,当声波频率为 100~500Hz 时,声波振幅足以消除喷口处结疤	声能发生装置不能连续除疤,稳定性差,且除疤成本较高	[33]
带有涡流装置的氧化反应器	环流区域可以封锁燃烧器之外反应物反向流动,从喷口散发出的气流会像气幕一样罩住喷口端部,避免 TiCl_4 粘在喷口形成结疤	涡旋的存在不利于粒度控制,不利于长时间除疤	[34]
喷砂式氧化反应器	固体颗粒的高速气流能除掉烧结在管壁上的结疤沉积,能进行连续除疤作业;可适当控制气体流动,能够较好地处理结疤问题	流体在渐扩管中高速流动时会因边界层的脱离而产生涡旋,导致 TiO_2 颗粒停留时间不均匀	[34]
气幕保护式预燃烧氧化反应器	在 TiCl_4 加料环表面提供一层冷却惰性保护气体,阻止产物回流进入预燃烧室而结疤	气幕容易被反应器内的物料破坏而结疤,且除疤成本较高	[35]

2.3 产品形态控制研究概况

氯化法工艺的过程控制对纳米 TiO_2 产品形态的影响至关重要。纳米 TiO_2 晶型的结构、颗粒的大小、粒径分布等决定了其白度、光泽度和分散稳定性等产品的使用性能。由于 TiCl_4 氧化是毫秒级反应,所以物料在反应器内从混合反应到产品生成的时间较短,李亚东等^[36-37]通过 Fluent 软件探究反应器内 TiCl_4 和 O_2 混合的流场、温度和浓度分布随时间的变化规律,建立了 TiCl_4 和 O_2 混合过程的瞬态三维模型。认为物料在反应器内的整个混合过程持续约 0.36s,在此时间下得到的纳米 TiO_2 各项指标均为最优。另外,在晶核生长过程中,需要加入晶型转化剂促使晶型的转化,目前工业上普遍的做法是加入 AlCl_3 。吕滨等^[38]研究发现当 AlCl_3 加入量增加至 2.6% 以上时, TiO_2 的晶型转化率能达到 100%。

3 TiCl_4 微观氧化反应机理的研究进展

如图 3 所示, TiCl_4 氧化阶段大致可分为气相反

应、 TiO_2 成核、晶核生长、烧结和团聚等几个过程。

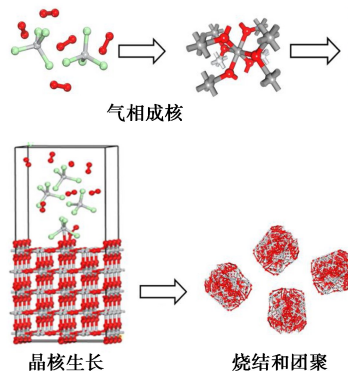


图 3 TiCl_4 氧化各阶段反应机理示意图

大量工业实践及实验研究证实^[39],反应速率与 TiCl_4 浓度呈一阶关系,与 O_2 浓度呈半阶关系。Ghoshtagore^[40]采用传统的水平石英管“硅外延”反应器研究 TiO_2 的气相沉积,证明反应速率与 TiCl_4 浓度呈一阶关系,与 O_2 浓度呈半阶关系。Stavros 等^[41]在 1000℃ 的气溶胶反应炉内,通过红外光谱仪定量测量了 TiCl_4 分子的热分解速率及被 O_2 氧化

的速率,建立的 TiCl_4 氧化反应动力学方程表明,氧化反应速率与 TiCl_4 浓度呈一阶幂指数关系。由于 TiCl_4 氧化反应是在高温高压且快速的情况下进行,采用传统的实验设备和测量仪器很难对 TiCl_4 的微观氧化机理进行探究,计算机技术的快速发展以及模拟仿真技术的广泛应用很好的解决了此类难题,为更好的研究 TiCl_4 的微观氧化机理提供了条件。Richard 等^[42]利用密度泛函理论,运用 Gaussian 03 软件中 mPWPW91、B3LYP 和 B97-1 等方法对反应物、过渡态和产物的几何结构进行优化及频率计算,得到多种过渡态的标准熵和生成焓等热力学数据,确定了气相反应阶段可能存在的歧化反应,通过对不同反应路径过渡态对浓度、温度等因素的敏感性分析,确定了 TiCl_4 氧化形成 TiO_2 过程中的过渡态产物的主要反应途径,得到的结论与 Stavros 等、Ghoshtagore 通过实验研究计算得到的结论基本吻合,并且更加系统的得到了 TiCl_4 氧化过程中气相反应、 TiO_2 成核、晶核生长等各阶段基元反应的步骤。

在 Richard 等研究的基础上,Qu 等^[43-44]同样运用 Gaussian 03 软件系统地研究了 TiCl_4 与 O_2 气相反应阶段团簇 $(\text{TiO}_2)_n$ ($n=1\sim 16$) 的电子结构,通过态密度、能隙、HOMO-LUMO 等量化表征考察了成核过程中 TiO_2 小颗粒团簇电子结构的变化。Shirley 等^[45]运用密度泛函理论平面波赝势方法研究了 TiCl_4 分子在 TiO_2 (110) 面的吸附与解离,通过计算得到 TiCl_4 在氧空位的吸附能为几个可能吸附位的最低值,认为 TiCl_4 首先在 TiO_2 (110) 面上的氧空位上吸附,离解后与吸附的 O_2 反应生成 TiO_2 ,从而 TiO_2 晶核得以生长,并建立了 TiO_2 晶核表面生长的微观动力学模型, TiO_2 晶核表面生长同样以 Rideal-Eley 原理进行,验证了前述 Ghoshtagore 等的研究结果。

4 结语与展望

目前,氯化法已成为国际生产钛白粉的主流工艺,国外对此工艺的研究起步较早,并已掌握氧化反应器结构设计、结疤处理等关键核心技术,但是对整个氧化反应过程的了解还是未知。因此,探究 TiCl_4 的氧化机理,建立对工业生产有指导意义的反应动力学模型至关重要。另外,氯化法生产钛白工艺的氧化反应器结构复杂、操作条件要求高、反应气体的快速混合难控制、结疤影响生产的连续进行等技术难点,任何技术参数和操作方法的改变,都会

影响生产过程与最终产品的质量。因此,对未来的氯化法生产钛白粉工艺的发展有以下建议:

(1)应加快对上述技术难题的攻克,在节约能源、减少环境污染的前提下,结合实验探索与工业实践,优化氧化反应器结构设计,预防反应器的结疤,力争制造品质优良、高档金红石型钛白粉产品。

(2)加紧对反应机理的探求,基于现有计算科学在固体材料领域的应用,加大计算数据与实验数据的对比,确定 TiCl_4 氧化的具体反应步骤,结合实验探索与工业实践,更好的控制钛白粉产品质量。

参考文献

- [1] 陈朝华,刘长河.钛白粉生产及应用技术[M].北京:化学工业出版社,2006:3-6.
- [2] 刘芳,樊丰涛,吕玉翠,等.石墨烯/ TiO_2 复合材料光催化降解有机污染物的研究进展[J].化工学报,2016,5(5):1635-1643.
- [3] Bankmann M, Brand R, Engler B H, et al. ChemInform abstract: forming of high surface area TiO_2 to catalyst supports [J]. Catalysis Today, 1992, 14(36): 225-242.
- [4] Zheng Chuchun, He Chunhua, Zhang Haiyan, et al. TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposite for high-rate application of lithium ion batteries[J]. Ionics, 2014, 21(1): 1-8.
- [5] 刘煌,黄磊,张艳华,等.液相化学法制备二氧化钛纳米材料的研究进展[J].材料导报,2014,28(15):74-77.
- [6] Akhtar M K, Xiong Yun, Pratsinis S E. Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation [J]. Aiche Journal, 1991, 37(10): 1561-1570.
- [7] Yoon J D, Park K Y, Jang H D. Comparison of titania particles between oxidation of titanium tetrachloride and thermal decomposition of titanium tetraisopropoxide [J]. Aerosol Science & Technology, 2003, 37(8): 621-627.
- [8] Wu Linsong, Yan Honghao, Li Xiaojie, et al. Influence of TiCl_4 concentration on the photocatalytic performance of nano- TiO_2 synthesized by gaseous detonation [J]. Materials Research Express, 2016, 3(8): 085012.
- [9] Adel Attia, Huang Xingkang, Yang Yong. Titanium phosphates as positive electrode in lithium-ion batteries: composition, phase purity and electrochemical performance [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(4): 1461-1471.
- [10] Khalid N R, Ahmed E, Ikram M, et al. Effects of calcination on structural, photocatalytic properties of TiO_2 nanopowders via TiCl_4 hydrolysis [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2013, 22(2): 371-375.
- [11] 李园园,贾志杰.纳米金红石型 TiO_2 的制备研究[J].化工进展,2005,24(10):1155-1157.
- [12] Martin C H, Sotiris E P. Agglomerate TiO_2 aerosol dynamics at high concentrations [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2010, 24(1): 56-65.
- [13] Deberry, Robinson J C, Pomponi M, et al. Controlled vapor phase oxidation of titanium tetrachloride to manufacture tita-

- niium dioxide; US, 6387347[P]. 2002-05-14.
- [14] Jang Heedong, Jeong Jinki. The effects of temperature on particle size in the gas-phase production of TiO₂[J]. *Aerosol Science & Technology*, 1995, 23(4): 553-560.
- [15] Sanjeev Jain, Kodas T T, Wu M K, et al. Role of surface reaction in aerosol synthesis of titanium dioxide[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1997, 28(1): 133-146.
- [16] Karlemo B, Koukkari P, Paloniemi J. Formation of gaseous intermediates in titanium(IV) chloride plasma oxidation[J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 1996, 16(1): 59-77.
- [17] Li Chunzhong, Shi Liyi, Xie Dongmei, et al. Morphology and crystal structure of Al-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by vapor phase oxidation of titanium tetrachloride[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, 352(38): 4128-4135.
- [18] Li Jinlin. Study on the thermodynamics of oxidation of TiCl₄ and AlCl₃ in the chloride process for titanium white pigment[J]. *Eng Chem Metall*, 1993, 14(4): 350-310.
- [19] Sotiris E Pratsinis, Hebi Bai, Biswas Pratim, et al. Kinetics of titanium(IV) chloride oxidation[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 73(7): 2158-2162.
- [20] Stijn Put, Yves Van Rompaey. Process for the manufacture of rutile titanium dioxide powders[J]. *Journal of Aerosol Science* 2009, 11(2): 1045-1048.
- [21] Ravi Ishwar Singh. Direct numerical simulation and reaction path analysis of titania formation in flame synthesis[J]. *Mechanical Engineering*, 2012, 35(3): 571-576.
- [22] 刘飞生, 谢刚, 于站良, 等. 氯化法生产钛白工艺的研究进展[J]. *材料导报*, 2014, 28(15): 113-118.
- [23] 姜海波, 李春忠, 吕志敏, 等. 氯化钛白氧化反应器壁结疤机理[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2001, 27(2): 152-156.
- [24] Patrick T Spicer, Olivier Chaoul, Stavros Tsantilis, et al. Titania formation by TiCl₄ gas phase oxidation, surface growth and coagulation[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2002, 33(1): 17-34.
- [25] Nakaso, Koichi, Okuyama, et al. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(15): 3327-3335.
- [26] Wang Zhi, Yuan Zhangfu, Zhou E. Influence of temperature schedules on particle size and crystallinity of titania synthesized by vapor-phase oxidation route[J]. *Powder Technology*, 2006, 170(3): 135-142.
- [27] Smith R D, Bennett R A, Bowker M. Measurement of the surface-growth kinetics of reduced TiO₂(110) during reoxidation using time-resolved scanning tunneling microscopy[J]. *Phys Rev B*, 2002, 66(3): 035409.
- [28] Milind V Talpallikar, Nelson H F. Modeling supersonic missile fin-body interference for preliminary design[J]. *Journal of Spacecraft & Rockets*, 2015, 27(6): 571.
- [29] Jethro Akroyd, Alastair J Smith, Raphael Shirley, et al. A coupled CFD-population balance approach for nanoparticle synthesis in turbulent reacting flows[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(17): 3792-3805.
- [30] 许厚文, 张森. 气幕除疤氧化炉内流场的数值模拟[J]. *过程工程学报*, 1988, (3): 1-6.
- [31] Oliver R Inderwildi, Markus Kraft. Adsorption, diffusion and desorption of chlorine on and from rutile TiO₂{110}: a theoretical investigation[J]. *Chemphyschem*, 2010, 8(3): 444-451.
- [32] 施利毅, 李春忠, 房鼎业. 气相氧化法制备超细 TiO₂ 粒子的研究进展[J]. *材料导报*, 1998, (6): 23-26.
- [33] Mas Robert Jean, Michaud Andre Louis. Apparatus for the production of metal oxides[J]. *Radiology*, 1961, 77(2): 292.
- [34] Rothwell Eric, Lü S J, Qiu F L. Influence of transition elements dopant on the photocatalytic activities of nanometer TiO₂[J]. *Journal of Fudan University*, 2003, 60(3): 463-467.
- [35] Hermann, Kuehhirtu, Schipfer W. Cathodic electrodeposition coating agents containing bismuth complexes, preparation and use thereof; US, 6811667[P]. 2004-11-02.
- [36] 李亚东. 氯化法生产钛白中氧化反应器内流体动力学研究及建模[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [37] Li Yadong, Xie Gang, Lei Ting, et al. A CFD model for gas uniform distribution in turbulent flow for the production of titanium pigment in chloride process[J]. *中国化学工程学报(英文版)*, 2016, 24(6): 749-756.
- [38] 吕滨, 臧颖波, 张树峰, 等. TiCl₄ 气相氧化法制备金红石型 TiO₂ 的工艺[J]. *应用化工*, 2011, 40(8): 1326-1328.
- [39] Schild A, Gutsch A, Mühlenweg H, et al. Simulation of nanoparticle production in premixed aerosol flow reactors by interfacing fluid mechanics and particle dynamics[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 1999, 1(2): 305-315.
- [40] Ghoshtagore R N. Mechanism of heterogeneous deposition of thin film rutile[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, 117(4): 564-568.
- [41] Stavros Tsantilis, Sotiris E Pratsinis. Narrowing the size distribution of aerosol-made titania by surface growth and coagulation[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35(3): 405-420.
- [42] Richard H West, Matthew S Celnik, Oliver R Inderwildi, et al. Toward a comprehensive model of the synthesis of TiO₂ particles from TiCl₄[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(19): 6147-6156.
- [43] Qu Zhengwang, Geert Jan Kroes. Theoretical study of the electronic structure and stability of titanium dioxide clusters (TiO₂)_n with n = 1—9[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(18): 8998-9007.
- [44] Qu Zhengwang, Geert Jan Kroes. Theoretical study of stable, defect-free (TiO₂)_n nanoparticles with n = 10—16[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(45): 16808-16817.
- [45] Shirley R, Phadungsukanan W, Kraft M, et al. First-principles thermochemistry for gas phase species in an industrial rutile chlorinator[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(43): 11825.

收稿日期: 2017-12-19

修稿日期: 2018-02-07