



纳米科学技术大系
纳米安全性丛书

二氧化钛纳米材料 生物效应与安全应用

陈春英 等 编著



科学出版社
www.sciencep.com

纳米科学技术大系
纳米安全性丛书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

二氧化钛纳米材料 生物效应与安全应用

陈春英等 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书对二氧化钛纳米材料的应用领域、制造方法、性质和表征等进行了系统全面的论述。从流行病学调查和实验研究两个方面,综述了二氧化钛纳米材料对生物体、细胞和生态系统的影响及其可能的产生机理。最后,介绍了二氧化钛纳米材料的修饰与安全应用,并对增强材料的生物相容性的途径进行了探讨。希望本书能为建立纳米二氧化钛的环境健康安全暴露评价体系(包括暴露途径和安全暴露剂量等),制定纳米材料环境安全性评估方法和评估标准提供参考和依据,有助于指导纳米二氧化钛的安全生产和合理使用。

本书可供相关专业的研究生、本科生,与纳米科技相关领域的科研人员和生产管理人员、企业以及政府监督管理部门使用。

图书在版编目(CIP)数据

二氧化钛纳米材料生物效应与安全应用 / 陈春英等编著. —北京:科学出版社,2010

(纳米科学技术大系/白春礼总编·纳米安全性丛书/赵宇亮主编)

ISBN 978-7-03-027060-3

I. 二… II. 陈… III. 二氧化钛-纳米材料-安全性-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 048018 号

责任编辑:杨 震 张淑晓 沈晓晶 / 责任校对:刘小梅

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 4 月第一次印刷 印张: 18 3/4 插页: 1

印数: 1—2 200 字数: 365 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《纳米科学技术大系》编委会

顾 问	韩启德	师昌绪	严东生	张存浩		
总 编	白春礼					
副总编	朱道本	解思深	范守善	侯建国	林 鹏	
编 委	(按姓氏汉语拼音排序)					
	封松林	顾 宁	汲培文	李亚栋	梁 伟	
	梁文平	刘 明	强伯勤	万立骏	王 琛	
	薛其坤	张先恩	张幼怡	赵宇亮	郑厚植	
	郑兰荪	周兆英	朱 星			

《纳米安全性丛书》编委会

顾 问	白春礼	朱道本	刘元方	解思深	强伯勤	
	叶朝辉	陈和生	柴之芳	俞梦孙	张先恩	
主 编	赵宇亮					
编 委	(按姓氏汉语拼音排序)					
	曹竹安	常雪灵	陈春英	丰伟悦	高 滋	
	顾 宁	贾 光	金朝霞	雷 皓	李世普	
	李文新	廖明阳	任红轩	孙红芳	唐 萌	
	王 琛	王海芳	王友法	肖 杭	邢更妹	
	杨祥良	张 钧	张智勇	郑玉新	周平坤	

《纳米科学技术大系》序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和应用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析、形成体系并实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想和对这个学科领域的充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一。其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国都将发展纳米科技作为国家战略。

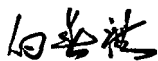
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学技术大系》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去。为

我国纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等,提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新,也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台,这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一),而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好,为提高全民科学素养做出贡献。

我代表《纳米科学技术大系》编委会,感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的所有同仁们。

同时希望您,尊贵的读者,如获此书,开卷有益!



中国科学院常务副院长

国家纳米科技指导协调小组首席科学家

二〇〇九年四月于北京

《纳米安全性丛书》序

我国科学家的高水平研究成果,大部分发表在国外的高影响力学术刊物上。长期以来,最新的知识总是在精通英语的发达国家首先传播,被他们的企业优先应用,率先开发出新性能、更安全的新产品,迅速占领发展中国家(如我国)的市场。我们之所以总是不得不跟踪别人的技术,自己缺乏技术创新能力,这是最重要的原因之一。在全球化的国际竞争中,这种局面不改变,中国的产业界和学术界将永远处于劣势地位。如何改变这种现状,是我们这个被叫做“科学家”的群体,应该承担的社会责任。

由于我们的母语不是英语,要求中国的企业家、负责产品设计和技术开发的研究人员以及科技管理部门和政策制定部门的政府工作人员,及时跟踪阅读国际学术刊物的相关英语论文,不是一个很现实的解决方案。因此,如果各个领域都有人组织专家,及时收集整理、归纳分析该领域的最新研究成果,不断编写出版成体系的中文书籍,把最新的知识提供给国内的需求者,如教育工作者,在学的研究生、大学生、中学生,产业界的新产品研发者,政府管理人员、政策制定和执行人员,科学普及者,基础科研人员,技术研发人员等,就会大大缩短有效利用最新研究成果来发展先进技术的周期,有助于我们抢占先机,在全球化的国际竞争中,占据有利地位。

这套《纳米安全性丛书》就是基于这个想法的一次尝试。

从国家利益来讲,基础研究不仅需要在国际公认的高水平学术刊物发表高质量研究论文,也应该为国内纳税人及时提供系统的知识财富,尤其是便于那些国际化程度还不很高的大量的中国企业尽早使用。

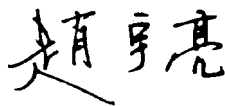
因此,我们在完成国家“973”项目研究的同时,组织全国十余个研究机构的一线科研人员收集整理国内外陆续发表的与纳米安全性相关的最新资料,近百人参与了这套(10本)纳米安全系列中文书籍的编写工作。我们希望这套丛书能够为读者提供最为广泛的纳米材料的毒理学知识和安全性应用的基础知识,其内容涵盖在我国大规模生产和使用的纳米材料、生产规模还不小但是安全性争议很大的纳米材料、自然界没有而是完全人造的纳米材料等。

纳米产品和纳米技术的安全性问题正在成为发达国家限制“市场准入”的策略。中国能否抢先制定、提出各种纳米材料和产品的安全指标,事关巨大国家利益。要实现这一点,就必须率先获取充分的基础研究数据,培养和建立我国在纳米安全领域的高水平专业队伍。我们希望这套资料,能够为保障国家纳米科技整

体发展所需的安全性和国际竞争力做出贡献。

经过四年多的努力,春天的播种在秋天里有了收获,现在把它们献给国内读者,供研究生、本科生、与纳米药物安全性相关领域的科研人员,尤其是纳米产品研发生产的相关企业管理人员、纳米医药销售及使用人员以及政府药品监督管理部门等使用。

感谢国家科技部及时部署的纳米安全性“973”项目(No. 2006CB705600)的支持!感谢“973”项目专家组的智慧和指导!感谢《纳米科学技术大系》提供的这个优秀的平台!感谢《纳米安全性丛书》编委会专家和丛书编写老师、同学们的长期坚持和努力!感谢科学出版社林鹏总编、杨震编辑和张淑晓编辑的辛勤劳动!同时敬请相关专家及广大读者批评指正,并将这套丛书广泛应用于您的基础科研、产品研发和市场开发等工作中。这套丛书将供国家相关部门、国内纳米企业和纳米研究者使用,为我国相关法律法规的制定提供科学依据的同时,也为建立国家的纳米安全性数据库奠定基础,为我国纳米技术产业的可持续发展做出贡献。



《纳米安全性丛书》编委会

中国科学院纳米生物效应与安全性重点实验室

高能物理研究所

国家纳米科学中心

二〇〇九年十二月于北京

前 言

全球纳米科学与技术的迅猛发展将对一些学科、产业和社会带来革命性的变化。本书是《纳米安全性丛书》中的一本,以二氧化钛纳米材料为主题。二氧化钛纳米材料由于具有良好的光学催化特性、耐化学腐蚀性和热稳定性,目前已被大力开发生产,广泛用于涂料、汽车油漆、造纸、废水处理、杀菌、太阳能电池、食品添加剂、化妆品、生物医用陶瓷材料等与人们日常生活息息相关的行业。而如何确保纳米材料的安全使用是一个十分重要的问题,本书在指导纳米二氧化钛的安全生产与合理使用以及职业防护标准的制定等方面将具有一定的参考价值。

本书共分 10 章。第 1 章为二氧化钛纳米材料的应用领域。简要介绍钛资源、生产现状和诸多应用领域。第 2 章为二氧化钛纳米材料的生产制备方法。详细阐述二氧化钛纳米材料的制备方法及工艺。第 3 章为二氧化钛纳米材料的特性与表征。纳米材料是指三维空间尺度至少有一维处于纳米量级的材料,具有一系列特殊的物理化学性质。本章将在简要介绍纳米材料特性与表征方法的基础上,详细说明二氧化钛纳米材料的特性及其表征。第 4 章为二氧化钛纳米材料的流行病学研究。工作场所是职业人群接触二氧化钛纳米材料和粉尘的主要环境,本章详细阐述职业流行病学研究方法;由于二氧化钛纳米材料的生产历史较短,因此本章重点介绍欧美关于微米级二氧化钛,即细颗粒物健康效应的流行病学调查研究。最后对控制工作场所暴露的措施提出了设想和展望。第 5 章为二氧化钛纳米材料的暴露途径。从材料的制备、生产到使用中的磨损和消耗,都会造成纳米颗粒在环境中的释放,导致职业人群、普通人群到整个生态系统的暴露。本章重点介绍了人群潜在的暴露模式,以及相关动物研究的暴露途径和评价模型。第 6 章为二氧化钛纳米材料与生物体的相互作用及其与纳米特性的相关性。与纳米材料生物作用及安全性密切相关的重要指标是材料的粒径及分布、表面电荷、粒子形貌与晶体结构等。本章比较了二氧化钛纳米材料与其他物质的半数致死量,就二氧化钛纳米材料对生物体造成的损伤及其与纳米特性的相关性研究进展进行了阐述,提出新兴的组学方法有望发展成为一种检测纳米材料在体毒性作用的快速方法。第 7 章为二氧化钛纳米材料对皮肤的作用。二氧化钛纳米材料作为性能优异的新型物理遮光剂,被广泛用于防晒系列化妆品中。本章探讨了二氧化钛纳米材料与皮肤作用产生的一系列效应。第 8 章二氧化钛纳米材料的细胞生物学效应及其与纳米特性的相关性,探讨了二氧化钛纳米材料跨膜机制以及在细胞内的定位;光催化下二氧化钛纳米材料对细胞的损伤作用,从活性氧自由基的角度,对其作用机制进行了介

绍;非光催化条件下二氧化钛纳米材料的典型细胞效应;二氧化钛纳米材料对特定细胞,如肺泡巨噬细胞、神经胶质细胞等的生物效应。第9章二氧化钛纳米材料的生态环境效应,重点阐述了二氧化钛纳米材料对水体以及不同水生动物和植物的影响;二氧化钛纳米材料对陆生植物的影响以及在环境中的迁移、转化和蓄积。第10章二氧化钛纳米材料的修饰与安全应用,阐述了目前关于二氧化钛纳米材料的修饰与应用的各个领域,如对生物功能材料的表面修饰以提高其亲水性和生物相容性,改变表面结构,从而产生新的理化性质,对二氧化钛进行改性从而提高其光催化活性和污染物降解力,并就不同修饰二氧化钛纳米材料对有机染料降解效率的研究进展进行了总结。

近几年来,作者的研究工作得到了国家“973”计划、重大研究计划、“863”计划,国家自然科学基金和中国科学院相关项目的持续支持,得到了国内众多专家学者的指教和帮助;本书获得了国家科学技术学术著作出版基金的资助。在此一并表示感谢!

本书由国家纳米科学中心陈春英研究员、北京大学医学部贾光教授、中国科学院生物物理研究所卫涛涛研究员和华中科技大学高中洪教授等学者以及数名研究生共同编写而成,本书汇聚了作者多年的工作和思考。由于纳米材料的发展特别是有关纳米安全性评价及风险性评估尚处于起步阶段,新的研究成果不断涌现,限于作者的学术水平,书中难免有遗漏、偏颇甚至错误之处,敬请读者批评指正。

作 者

2009 年秋于北京

目 录

《纳米科学技术大系》序

《纳米安全性丛书》序

前言

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域	1
1.1 钛白工业的发展	1
1.1.1 钛资源储量	1
1.1.2 生产现状	2
1.2 二氧化钛纳米材料光催化特性的应用	4
1.2.1 二氧化钛纳米材料光催化机理	5
1.2.2 污水治理	5
1.2.3 气体净化	10
1.2.4 抗菌杀菌	13
1.3 二氧化钛纳米材料紫外吸收特性的应用	18
1.3.1 二氧化钛纳米材料紫外吸收机理	18
1.3.2 化妆品	19
1.3.3 塑料	22
1.3.4 玻壳	23
1.3.5 耐候颜料	23
1.4 二氧化钛纳米材料亲水性的应用	24
1.4.1 亲水性及疏水性机理	24
1.4.2 亲水性和疏水性的应用	24
1.5 二氧化钛纳米材料的其他应用	25
1.5.1 国防领域	25
1.5.2 特殊颜料	26
1.5.3 染料敏化电池	26
参考文献	27
第 2 章 二氧化钛纳米材料的生产制备方法	32
2.1 二氧化钛的生产现状	32
2.2 二氧化钛的工业生产技术	34

2.2.1 硫酸法	34
2.2.2 氯化法	35
2.2.3 盐酸法	35
2.3 二氧化钛纳米材料的制备	36
2.3.1 气相法	36
2.3.2 液相法	39
2.3.3 固相法	50
参考文献	51
第3章 二氧化钛纳米材料的特性与表征	54
3.1 二氧化钛纳米材料的特性	54
3.1.1 超微性	56
3.1.2 高效光催化活性	58
3.1.3 紫外吸收性	61
3.1.4 生物效应	64
3.2 二氧化钛纳米材料的表征	64
3.2.1 X射线荧光分析与电感耦合等离子体质谱分析	66
3.2.2 激光粒度分析法与小角X射线散射	67
3.2.3 电子显微镜	68
3.2.4 X射线衍射及电子衍射	70
3.2.5 扫描探针技术	73
3.2.6 电子能谱	76
3.2.7 振动谱	81
3.2.8 紫外可见光谱	86
3.2.9 电子顺磁共振	87
3.2.10 比表面积测定	87
3.2.11 电场诱导表面光电电压谱	88
3.2.12 荧光光谱	88
3.2.13 红外光谱	88
3.2.14 光电流谱	89
3.2.15 表面羟基含量的测定	89
3.2.16 热重-差热分析	89
3.2.17 差示扫描量热法	90
3.2.18 纳米粒表面电性能检测	90
3.2.19 润湿接触角的测定	90
3.2.20 沉降性检测	90

3.2.21 亲油化度的测定	90
3.2.22 活化指数的测定	91
3.2.23 悬浮率的测定	91
参考文献	92
第4章 二氧化钛纳米材料的流行病学研究	98
4.1 流行病学简介	98
4.1.1 流行病学定义	98
4.1.2 流行病学原理及应用	98
4.1.3 流行病学与其他学科的关系	100
4.1.4 职业流行病学研究方法	100
4.2 二氧化钛生产现状	102
4.3 动物实验研究	104
4.4 人群流行病学研究	104
4.4.1 二氧化钛生产方法	104
4.4.2 暴露评价	105
4.4.3 欧美主要流行病学研究	106
4.4.4 国内研究	110
4.5 工作场所对二氧化钛粉尘的控制	111
4.5.1 法律措施	111
4.5.2 技术措施	111
4.5.3 卫生保健措施	112
4.6 展望	112
参考文献	113
第5章 二氧化钛纳米材料的暴露途径	115
5.1 人群的暴露模式	118
5.1.1 呼吸暴露	119
5.1.2 消化道暴露	120
5.1.3 皮肤暴露	120
5.1.4 呼吸暴露、消化道暴露和皮肤暴露之间的关系	123
5.2 动物研究的暴露途径	123
5.2.1 急性毒性试验	124
5.2.2 亚急性毒性试验	129
5.2.3 慢性毒性试验	131
5.2.4 专门毒性试验	131
5.3 生态系统的暴露	134

参考文献·····	135
第6章 二氧化钛纳米材料与生物体的相互作用及其与纳米特性的相关性 ·····	139
6.1 二氧化钛纳米材料对肺部的作用 ·····	142
6.1.1 粒径 ·····	143
6.1.2 表面积 ·····	145
6.1.3 颗粒形状 ·····	149
6.1.4 表面化学特性 ·····	150
6.1.5 生物体的种属差异 ·····	154
6.2 二氧化钛纳米材料对肝脏和肾脏的作用 ·····	160
6.3 二氧化钛纳米材料对心血管系统的影响 ·····	163
6.4 二氧化钛纳米材料对神经系统和生殖系统的影响 ·····	168
6.4.1 对神经系统的作用 ·····	168
6.4.2 对生殖系统的作用 ·····	174
6.5 代谢组学方法研究二氧化钛材料对生物体的作用 ·····	175
参考文献·····	178
第7章 二氧化钛纳米材料对皮肤的作用 ·····	185
7.1 二氧化钛纳米材料的皮肤渗透性 ·····	186
7.2 二氧化钛纳米材料对皮肤功能的影响 ·····	189
参考文献·····	197
第8章 二氧化钛纳米材料的细胞生物学效应及其与纳米特性的相关性 ·····	199
8.1 二氧化钛纳米材料跨膜机理以及在细胞内的定位 ·····	199
8.2 光催化下二氧化钛纳米材料对细胞的损伤作用 ·····	203
8.2.1 二氧化钛纳米材料对原核细胞的损伤 ·····	203
8.2.2 二氧化钛纳米材料对真核细胞的损伤 ·····	205
8.2.3 二氧化钛纳米材料的类型与其细胞毒性的关系 ·····	207
8.3 非光催化条件下二氧化钛纳米材料的典型细胞效应 ·····	208
8.3.1 非光催化条件下二氧化钛纳米材料产生活性氧并引发细胞凋亡 ·····	208
8.3.2 非光催化条件下二氧化钛纳米材料可引发炎症反应 ·····	211
8.4 二氧化钛纳米材料对特定细胞的生物效应 ·····	213
8.4.1 二氧化钛纳米材料与肺泡巨噬细胞的相互作用 ·····	213
8.4.2 二氧化钛纳米材料与中枢神经系统小胶质细胞的相互作用 ·····	217
参考文献·····	219
第9章 二氧化钛纳米材料的生态环境效应 ·····	221
9.1 二氧化钛纳米材料对水体的影响 ·····	222

9.1.1 对游泳生物的影响	223
9.1.2 对浮游动物的影响	228
9.1.3 对浮游植物的影响	234
9.2 二氧化钛纳米材料对陆生植物的影响	237
9.3 二氧化钛纳米材料对土壤的影响	240
9.4 二氧化钛纳米材料在环境中的迁移、转化和蓄积	242
参考文献	243
第 10 章 二氧化钛纳米材料的修饰与安全应用	248
10.1 二氧化钛纳米材料的表面修饰	248
10.1.1 二氧化钛的表面性质	249
10.1.2 提高亲水性和生物相容性	249
10.1.3 改善脂溶性	251
10.1.4 提高光催化活性	252
10.1.5 其他表面改性	254
10.2 体相修饰	254
10.2.1 金属掺杂	255
10.2.2 金属掺杂方法	257
10.2.3 非金属掺杂	258
10.3 二氧化钛纳米材料修饰与应用	261
10.3.1 提高生物相容性	261
10.3.2 增强细胞黏附性	262
10.3.3 抗肿瘤治疗	264
10.3.4 生物电极	265
10.3.5 杀菌	267
10.3.6 污染治理	268
参考文献	277
彩色插图	

第 1 章 二氧化钛纳米材料的应用领域

二氧化钛(TiO_2)俗称“钛白粉”,是一种重要的白色无机颜料,由于其具有优越的白度、着色力、遮盖力、耐候性、耐热性、化学稳定性以及安全性,被广泛用于涂料、塑料、橡胶、油墨、纸张、化纤、陶瓷、日化、医药和食品等行业^[1]。从应用角度而言,钛白粉可分为颜料级钛白粉和非颜料级钛白粉。涂料、塑料、纸张等行业主要应用颜料级钛白粉,包括金红石型钛白粉和锐钛矿型钛白粉。其中,金红石型钛白粉耐光性强,主要应用于制造室外涂料等产品;锐钛矿型钛白粉耐光性稍逊一筹,多用于制造室内涂料等产品。非颜料级钛白粉主要应用于搪瓷、电子、医药、化妆品等领域^[2,3]。

随着纳米材料的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观体积效应等特殊性能的发现和阐明, TiO_2 纳米材料的应用领域也不断扩大。20 世纪 80 年代以前, TiO_2 纳米材料主要应用于精细陶瓷原料、催化剂、传感器等,市场需求量较小;80 年代以后, TiO_2 纳米材料在催化和环境保护方面的良好表现日益彰显,被广泛用于日用品、涂料、电子和电力等行业,展现出了巨大的市场前景。 TiO_2 纳米材料的需求和生产大幅度增加,使钛白工业的发展跨上一个新的台阶。

1.1 钛白工业的发展

1.1.1 钛资源储量

钛矿床按照工业类型分为钛铁矿和金红石。美国地质调查局资料显示^[4]:截至 2005 年,世界钛铁矿的储量和基础储量分别为 6 亿吨和 12 亿吨,中国、澳大利亚和印度居前三位;世界金红石的储量和基础储量分别为 5000 万吨和 1 亿吨,澳大利亚、印度和南非居前三位。我国的钛矿床分布于 20 多个省(自治区),主要集中在四川、河北、海南、湖北、广东、广西、山西、山东、陕西和河南等。世界钛资源储量具体分布见表 1.1。

2005 年世界金红石和钛铁矿的产能分别为 36 万吨和 480 万吨,其中澳大利亚、南非和乌克兰是金红石的主要生产国,总产能占世界总量的 93.5%;澳大利亚、南非和加拿大是钛铁矿的主要生产国,总产能占世界总量的 60%。

我国钛资源以钛铁矿为主,占国内钛资源总储量的 90%以上,其中原生矿占 97%,主要分布在四川攀西地区和河北承德地区的钒钛磁铁矿中,开采难度大,受

表 1.1 世界钛资源储量^[4]

(单位:万吨)

国 家	钛铁矿			金红石		
	储量	基础储量	合计	储量	基础储量	合计
中 国	20 000	35 000	55 000			
印 度	8 500	21 000	29 500	740	2 000	2 740
澳大利亚	13 000	16 000	29 000	1 900	3 100	5 000
南 非	6 300	22 000	28 300	830	2 400	3 230
挪 威	3 700	6 000	9 700			
加拿大	3 100	3 600	6 700			
美 国	600	5 900	6 500	40	180	220
莫桑比克	1 600	2 100	3 700	48	57	105
巴 西	1 200	1 200	2 400	350	350	700
乌克兰	590	1 300	1 890	250	250	500
越 南	240	590	830			
其 他	1 170	5 310	6 480	842	1 663	2 505
合计	60 000	120 000	180 000	5 000	10 000	15 000

铁矿规模的限制;钛铁矿砂矿占 3%,主要集中在广东、广西、海南和云南等地,矿点分散且矿层薄,不具备大规模开采的条件。我国金红石资源十分有限,低品位的原生矿占 86%,而砂矿仅为 14%。以上数据说明我国钛资源储量巨大,但是现阶段可以有效利用的钛铁矿砂矿资源并不丰富^[5]。

1.1.2 生产现状

1. 产能逐年增加

世界上 90%的钛资源用来制造钛白粉,钛白工业与经济发展密切相关,其消费水平或人均占有量是衡量国家经济发展以及人民生活水平的一个重要指标。随着世界经济的发展,钛白粉市场十分旺盛,由于需求量快速增长,其生产能力逐年扩大,年均增长率达到 3.3%以上,同全球经济 GDP 增长率相适应。1995~2005 年各国钛白粉产能见图 1.1。

迄今为止,我国钛白粉工业经历了三个发展阶段。20 世纪 50~70 年代,国内产能仅 2 万吨,且多为低端产品,如电焊条和搪瓷所用品种;70~80 年代末是第二阶段,硫酸钛白粉工艺的发展使产能达到 10 万吨以上,这个阶段相继生产出锐钛矿型和金红石型产品;90 年代之后我国钛白粉行业大规模发展,产能及产量逐年扩大,真正意义上形成了产业化^[6]。2001~2005 年我国的钛白粉产能由 43 万吨