

高品质偏钛酸制备

引文格式:吴越,杜肖阳,王青鸿,等.工业钛液水解制备窄粒径偏钛酸产品工艺优化及调控机制[J].中国有色冶金,2026,55(1):1-7.

WU Yue, DU Xiaoyang, WANG Qinghong, et al. Process optimization and control mechanism of narrow particle size metatitanic acid prepared by hydrolysis of industrial titanyl sulfate solution [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 1-7.

工业钛液水解制备窄粒径偏钛酸产品 工艺优化及调控机制

吴越¹, 杜肖阳¹, 王青鸿¹, 田从学^{1,2}, 马兰^{1,2}

(1.攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000;

2. 钒钛关键战略材料四川省重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

[摘要] 针对我国硫酸法钛白粉普遍存在粒径分布宽、高端产能匮乏的现状,本研究以低浓度工业钛液为原料,采用自生晶种水解工艺,系统探究了底水量、钛液 TiO_2 浓度和熟化时间对偏钛酸粒径分布的内在调控机制,并通过表征结果分析其与最终颗粒尺寸、结构形貌之间的构效关系,得到以下主要结论。最优水解工艺参数为底水量16%、钛液浓度205 g/L、熟化时间25 min,此条件下,制备出的偏钛酸产品径距比低至1.01,属于窄粒径分布,且工艺稳定性优异。水解所制的偏钛酸是由(30~60) nm的晶粒通过晶界堆积而成的类球形多晶聚集体,由于水解初期阴离子(SO_4^{2-} 、 OH^-)在晶核表面的吸附,产生的空间位阻效应与静电斥力阻碍了晶核向单晶演化,促使其通过团聚形成表面富含羟基与结合水的介孔水合胶体结构。粒径调控基于“成核-生长-团聚”多阶段的竞争耦合,底水量通过调节初始过饱和度降低成核势垒,确立成核优势; TiO_2 浓度通过调节体系黏度增加传质阻力,抑制晶粒粗化与硬团聚;熟化时间通过调控水解速率,有效抑制奥斯瓦尔德熟化效应导致的粒径宽化。本研究结果可为工业制备高性能钛白粉提供优质原料生产参数与工艺参考。

[关键词] 钛白粉; 工业钛液; 偏钛酸; 水解工艺; 窄粒径分布; 径距比; 晶核形成机制; 调控机制

[中图分类号] TF823; TF125 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)01-0001-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.001

0 引言

二氧化钛(TiO_2)作为一种重要的无机功能材

料,凭借其优异的物理化学性质,如高折射率、良好的遮盖力、优异的化学稳定性和光催化活性等,被广泛应用于颜料、涂料、塑料、橡胶、催化剂、电子、电池和环境修复等领域^[1-3]。钛白的生产工艺主要包括硫酸法和氯化法两大类,氯化法因流程短、连续化程度高等优势,在欧美国家占据主导地位并垄断了全球高端市场。相比之下,我国钛白产能虽位居世界首位,但产业结构仍深度依赖硫酸法(占比逾84%)。由于核心工艺控制能力的制约,其产品普遍存在粒径分布宽、稳定性差等问题,难以满足航

[收稿日期] 2025-11-18 [修订日期] 2025-12-18

[录用日期] 2025-12-19 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 吴越(2000—),女,四川乐至人,硕士研究生在读,主要从事功能性二氧化钛等的研究。

[通信作者] 田从学,博士,教授,长期从事二氧化钛相关材料的研发工作。

[基金项目] 四川省科技计划项目(2025ZNSFSC0379, 2024ZHCG0141);攀枝花市科技计划项目(25KJJH0025);攀枝花学院研究生创新计划项目(y2025021)。

空航天及高端汽车面漆等领域的严苛要求,产业面临着低端产能过剩、高端供给匮乏的结构性矛盾^[4,5]。硫酸法工艺的关键在于硫酸氧钛(TiOSO_4)溶液的水解工序,水解产物偏钛酸(简称为MA)的粒径大小及其分布对其消色力、蓝相、亮度、遮盖力、分散性等有着重要影响,进而决定了钛白的颜料与应用性能^[6,7]。因此,深入解析水解机理,通过精准调控微观反应过程以优化粒径分布,是提升高端钛白产品质量的关键所在。偏钛酸的形成涉及多尺度结构演化的复杂过程,包括成核、晶体生长、团聚与聚集等阶段。在水解初期,构晶离子 TiO^{3+} 通过羟基桥连和氧连作用形成临界晶核,随后经历成核、晶体生长、团聚、聚集和沉淀等过程,形成纳米级(7~8 nm)的锐钛矿型 TiO_2 晶粒,之后通过化学键力等强结合作用形成初级团聚颗粒(60~100 nm),再通过偶极力、色散力和氢键作用形成尺寸为1~2 μm 的二次团聚沉淀颗粒,最终得到具有锐钛矿结构的胶态水合 TiO_2 颗粒^[8-10]。水解过程的动力学竞争与耦合,从根本上决定了最终产物的粒径大小、分布宽度及形貌特征。其中,这一复杂微观机制的调控依赖于关键工艺参数的精准匹配:通过优化底水量调节过饱和度,确立成核相对于生长的竞争优势;通过调控 TiO_2 浓度改变体系黏度,抑制溶质迁移并耦合均匀成核与可控团聚;通过控制熟化时间同步成核与聚集步骤,从而抑制颗粒间的生长差异^[11,12]。因此,阐明工艺参数对上述微观演化机制的调控规律,具有重要的理论与工程意义。然而,现有研究在解析这一构效关系时仍存在局限。在微观机理层面,Wu等^[13]与Tian等^[14]虽分别从现象学观测以及热力学建模角度揭示了颗粒生长规律,但前者缺乏对工艺参数的量化考察,后者未深入探讨水解参数如何通过干预微观动力学过程以调控粒径分布;在宏观工艺层面,梅其政^[15]与曾小义^[16]等的研究多致力于构建工艺参数与宏观指标的经验关联,却未能剖析其对成核-生长-聚集竞争机制的内在影响。因此,关于关键工艺参数如何通过精准调控成核-生长-团聚的微观动力学机制,进而决定偏钛酸粒径分布的内在规律,仍缺乏系统性的讨论。

针对上述问题,本研究以低浓度工业钛液为对象,系统考察了底水量、钛液浓度及熟化时间等关

键工艺参数对偏钛酸粒径分布的影响规律,本工作旨在揭示MA成核、生长、聚集等微观过程中的调控机制,并阐明其与最终颗粒尺寸、结构形貌之间的构效关系,从而为实现窄粒径分布偏钛酸的可控制备提供坚实的理论依据与工艺指导。

1 实验介绍

1.1 原料

以攀枝花某钛白公司提供的工业 TiOSO_4 溶液为原料,其典型组成为F值1.82(F值为游离硫酸和与钛结合硫酸的总量与钛液中总钛(以 TiO_2 计)的质量比), Fe/TiO_2 质量比为0.37, Ti^{3+} 浓度为2.74 g/L。

1.2 试验方法

为考察不同工艺参数的影响,首先用浓缩或加去离子水方式将工业 TiOSO_4 溶液分别调节至一定总钛浓度(以 TiO_2 计)。采用自生晶种热水解工艺,在带有加热、控温、搅拌、冷凝回流的水解装置中进行水解。具体水解流程如下:按预设体积比去离子水作为底水加入水解装置,并分别将底水、工业 TiOSO_4 溶液预热至96℃。随后,在20 min内通过蠕动泵(BT100-1L, Longer, 中国)将工业 TiOSO_4 液匀速泵入到底水中。加料完后,以0.8~1.0℃/min的速率升温至沸腾(第一沸点),并维持微沸状态直至浆料变为钢灰色(即水解变灰点)。此时,立即停止加热搅拌,并熟化一定时间。熟化结束后,立即打开加热,再以相同升温速率升温至第二沸点,并保持微沸状态,二沸60 min后结束水解。取100 mL水解浆液冷却至80℃左右,用60℃、800 mL的去离子水减压过滤洗涤,得到MA滤饼;将MA滤饼放入烘箱中,于105℃下干燥2 h,冷却后,用三头研磨机研磨20 min,得到MA粉末。

1.3 分析方法

采用X射线散射仪(X'Pert 3 Powder, PANalytic, 荷兰)对偏钛酸样品的晶体结构进行测定,并根据Scherrer方程计算晶锐钛型 TiO_2 晶面(101)的晶粒尺寸 $L_{(101)}$ 。利用透射电子显微镜(JEOL JEM-F200, 日本)观察偏钛酸样品的显微形貌及结构。采用粒度测试仪(Rise-2002, 济南润之科技有限公司)对偏钛酸浆料进行粒度分布测试,并利用径距比来表示粒度分布的宽窄,数值越小,粒径分布越窄,其计算公式为:径距比 $= (\text{D}_{90} - \text{D}_{10}) / \text{D}_{50}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 底水量的影响

在 TiO_2 浓度为195 g/L,熟化时间为30 min条件下,考察底水量(13%、16%、19%、22%、25%、28%)对偏钛酸粒径分布的影响。将所制烘干后的偏钛酸样品依次记为1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#]、6[#]。所得偏钛酸样品的XRD衍射图谱如图1所示,依据寻峰处理结果计算的晶体结构参数列于表1。

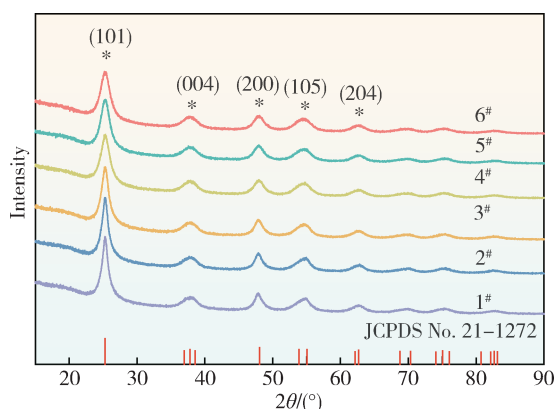


图1 不同底水量所制偏钛酸的XRD衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns for metatitanic acid prepared with different pre-adding water volume ratio

表1 不同底水量所制偏钛酸的晶体结构计算结果

Table 1 Crystal structure calculation results for metatitanic acid prepared with different pre-adding water volume ratio

样品编号	底水量/%	$2\theta/^\circ$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$L_{(101)}/\text{nm}$
锐钛型 TiO_2	—	25.2810	3.785	9.514	—
1 [#]	13	25.2547	3.805	9.340	17.23
2 [#]	16	25.2755	3.799	9.366	15.44
3 [#]	19	25.311	3.805	9.196	13.15
4 [#]	22	25.3498	3.791	9.299	10.74
5 [#]	25	25.2947	3.800	9.315	10.59
6 [#]	28	25.246	3.784	9.689	10.25

由图1可见,所有偏钛酸样品的衍射峰位置与锐钛型 TiO_2 标准卡片(JCPDS No. 21-1272)的特征峰吻合,表明水解所得偏钛酸由具有锐钛型 TiO_2 结构的水合二氧化钛微晶构成。样品的衍射峰呈峰形宽、强度低的特点,表明水解所制偏钛酸的结晶度较低。随着底水量增加,样品(101)晶面的衍射峰强度呈现出逐渐减弱的变化趋势,其中1[#]样品的

衍射峰强度最高、半峰宽最窄。由表1可见,与标准锐钛矿相比,偏钛酸样品的晶胞参数均存在a轴膨胀与c轴收缩的协同畸变,这种非理想状态的晶格破坏了晶体的长程有序性,从而导致衍射峰强度整体偏低^[17]。随着底水量的增加,偏钛酸晶粒尺寸从17.23 nm逐渐缩小至10.25 nm。底水量增加,水解反应速率加快,将快速生成大量晶核,迅速消耗溶液中的钛源,使得后续可用于晶体生长的总钛浓度偏低;同时,快速沉淀也限制了 TiO^{2+} 离子通过扩散进行有序排列的能力,从而抑制了晶体生长,晶粒尺寸逐渐减小。

上述底水量所制得的水解偏钛酸依次记为A1、A2、A3、A4、A5、A6,其粒度分布及径距比测试结果列于表2。

表2 不同底水量所得偏钛酸的粒度分布结果

Table 2 Experimental and test results for samples prepared with different pre-adding water ratio

样品编号	底水量/%	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	$D_{av}/\mu\text{m}$	径距比
A1	13	1.32	2.25	3.99	2.52	1.25
A2	16	1.26	2.11	3.76	2.37	1.18
A3	19	1.28	2.16	3.92	2.44	1.22
A4	22	1.41	2.36	4.41	2.71	1.27
A5	25	1.69	2.85	5.58	3.33	1.36
A6	28	1.57	2.68	5.21	3.11	1.36

由表2可知,随着底水量的增加,MA的径距比呈现先减小后增大的变化趋势。底水量对水解前期晶核形成、晶体生长及后期聚集行为的调控作用密切相关。随着底水量的增加,体系瞬时过饱和度的提升有效降低了临界成核势垒。根据LaMer结晶理论,该状态诱发了体系的爆发式成核,促使大量细小且均一的晶核快速生成。同时,高密度的成核过程迅速消耗了液相中的钛离子,从动力学上抑制了晶粒的过度粗化,从而形成了结晶度较高、晶格发育完善的微晶(图1),此时粒径分布最窄,径距比为1.18。底水量超过16%时,体系黏度降低,加剧了颗粒间的布朗运动与非弹性碰撞,这种无序团聚破坏了晶格的规整性,导致晶格强度下降(与图1中衍射峰强度降低、半峰宽展宽的结果相吻合),更导致颗粒分布变宽。因此,通过调节适当的底水量来平衡其成核、晶体生长和控制团聚效果,有利于制备窄粒径分布的MA,最佳底水量为16%。

2.2 TiO₂浓度的影响

在底水量 16%, 熟化时间 30 min 的条件下, 考察钛液 TiO₂ 浓度 (175 g/L、185 g/L、195 g/L、205 g/L、220 g/L) 对偏钛酸粒径分布的影响, 所得偏钛酸样品依次记为 B1、B2、B3、B4、B5, 各样品的粒度分布测试结果列于表 3。

表 3 不同 TiO₂ 浓度所得偏钛酸的粒度分布结果

Table 3 Particle size distribution results for metatitanic acid at different TiO₂ concentration

样品 编号	TiO ₂ 浓度/ (g·L ⁻¹)	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm	Dav/μm	径距比
B1	175	1.86	3.19	6.28	3.71	1.71
B2	185	1.7	2.88	5.68	3.37	1.38
B3	195	1.41	2.36	4.41	2.71	1.27
B4	205	1.01	1.72	2.81	1.85	1.05
B5	220	1.02	1.74	2.88	1.88	1.07

由表 3 可知, 随着 TiOSO₄ 溶液中 TiO₂ 浓度的增加, MA 的径距比总体呈现逐步减小的变化趋势。钛液浓度对水解 MA 的成核、晶体生长和聚集行为有重要影响, 随着 TiO₂ 浓度的增加, 体系过饱和度增加诱发了爆发式成核, 生成了大量细小的晶核。同时, 体系黏度增加, 提升了溶质离子的传质阻力, 有效抑制了晶粒的各向异性生长与粗化。此时, 在 205 g/L 时获得的粒径分布最窄, 径距比为 1.05。当 TiO₂ 浓度超过 205 g/L 时, 过高的离子强度会压缩 MA 胶体颗粒表面的双电层厚度^[18], 削弱颗粒间的静电排斥势垒, 当胶体稳定性被破坏时, 颗粒间发生不可控的硬团聚, 形成了尺寸不均一的粗大颗粒, 导致径距比增至 1.07。通过对 TiOSO₄ 溶液中 TiO₂ 浓度的精确调控, 可以有效调控 MA 颗粒的成核、生长和聚集行为, 最终得到粒度分布均匀、粒径分布窄的 MA, 最佳 TiO₂ 浓度为 205 g/L。

2.3 熟化时间的影响

在底水量 16%、TiO₂ 浓度 205 g/L 的条件下, 考察熟化时间 (20 min、25 min、30 min、35 min、40 min) 对偏钛酸粒径分布的影响, 所得偏钛酸样品依次记为 C1、C2、C3、C4、C5, 测试结果列于表 4。

由表 4 可知, 随着熟化时间的增加, MA 的径距比呈现先减小后逐渐增大的变化趋势。熟化时间是调控 MA 的粒径分布的关键因素, 对水解过程中的水解速率和晶核数量有着重要影响。熟化初期,

表 4 不同熟化时间所得偏钛酸的粒度分布结果

Table 4 Particle size distribution results for metatitanic acid at different aging time

样品 编号	熟化时 间/min	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm	Dav/μm	径距比
C1	20	1.05	1.8	3.05	1.97	1.11
C2	25	1.01	1.72	2.84	1.86	1.06
C3	30	1.2	2.06	3.59	2.27	1.16
C4	35	1.13	1.94	3.35	2.14	1.14
C5	45	1.14	1.95	3.42	2.17	1.17

水解体系经历“变灰点”的关键阶段, 此时水解速率达到峰值, 大量均匀晶核快速形成, 为后续晶体生长提供了均一的模板^[19]。同时, 短时熟化有效抑制了早期溶解-再沉积过程中的生长差异, 所以在熟化 25 min 时粒径分布最窄, 径距比仅为 1.06。当熟化时间超过 25 min 时, 水解速率下降, 诱发奥斯瓦尔德熟化效应, 细小颗粒优先溶解, 其溶质通过扩散迁移并重新结晶沉积于大颗粒表面, 且长时间熟化导致晶体过度生长和无序聚集, 加剧了颗粒间的生长差异^[20], 最终导致颗粒平均粒径增大, 分布变宽。通过调整熟化时间, 控制水解速率、颗粒成核及生长, 可以合成出粒径较窄、粒度分布均匀的 MA, 最佳熟化时间为 25 min。

2.4 验证实验

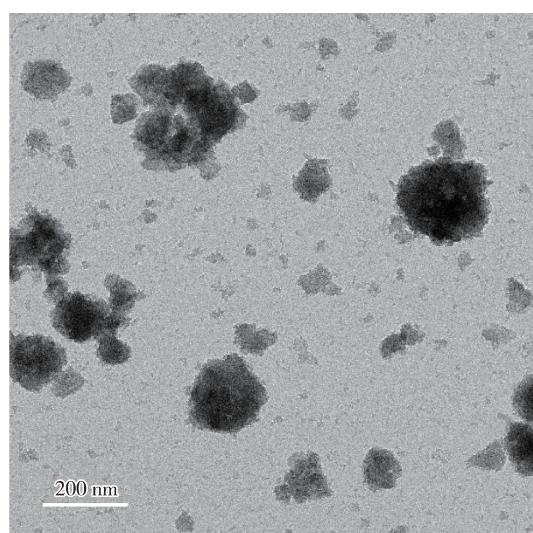
在最优水解条件 (底水量 16%、钛液浓度 205 g/L、熟化 25 min) 下进行稳定性验证实验, 测试结果如表 5 所列, 平均粒径变化较小, 相对标准偏差为 3%。径距比差异小, 相对标准偏差仅为 0.98%, 径距比最小值为 1.01。稳定性实验所制偏钛酸的平均粒径与径距比变化小, 有力证实了该优化工艺条件具有高度的稳定性与可重复性。

表 5 稳定性验证性实验

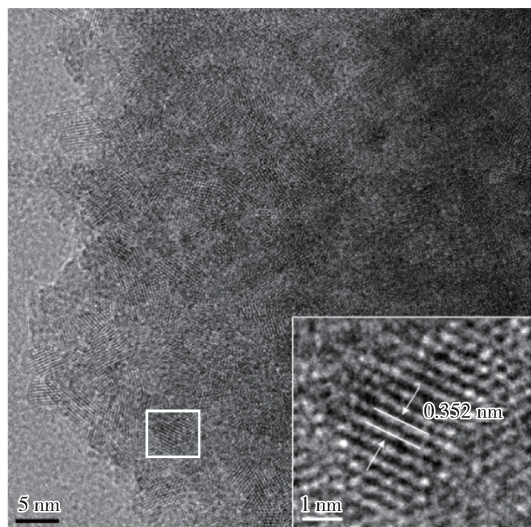
Table 5 Stability verification experiment

样品编号	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm	Dav/μm	径距比
D1	0.96	1.6	2.59	1.71	1.02
D2	0.91	1.53	2.46	1.63	1.01
D3	0.9	1.52	2.47	1.62	1.03

偏钛酸样品 D2 的 TEM 照片如图 2(a) 所示。从图 2(a) 可见, 偏钛酸样品主要以类球形聚集颗粒的形式存在, 颗粒大小接近微米级, 这些团聚颗粒由



(a) TEM



(b) HRTEM

图2 D2样品的TEM和HRTEM照片

Fig. 2 TEM and HRTEM for metatitanic acid (sample D2)

较小颗粒的聚集而成,平均直径在30~60 nm左右,该尺寸与文献^[9]中报道的一次团聚体尺寸大小相近。

图2(b)的HRTEM图像进一步揭示了偏钛酸样品的微观结构特征,图像中有清晰可见的晶格条纹,证实了水解产物具有一定的晶体结构,条纹间距约为0.352 nm,与锐钛矿相TiO₂ (101)晶面的晶面间距(0.352 nm)高度吻合,与前述XRD分析结果一致。这些晶格条纹并非在整个颗粒内部连续贯通,而是呈现出多区域、多取向的“不连续”分布特征。这表明该样品并非单晶,而是由大量纳米级的

细小晶粒通过晶界紧密堆积而成的多晶聚集体^[21]。在TiOSO₄溶液水解过程中,由于水解初期过高的过饱和度引发了爆发式成核,瞬间生成大量细小晶核;同时,溶液中的SO₄²⁻、OH⁻等阴离子易吸附于新生晶核表面,产生强的空间位阻效应与静电斥力^[22,23],从而阻碍晶核的进一步生长,即阻碍其向单晶演化,导致细小晶粒的形成与团聚,最终形成所观察到的不连续晶格条纹。

样品D2样品红外光谱图如图3所示,所得红外光谱图清晰地展示了样品中存在的各类官能团及其振动模式。

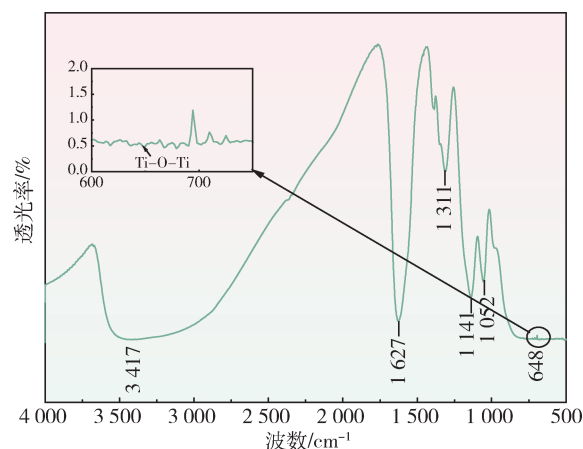


图3 D2样品的FT-IR谱图

Fig. 3 FT-IR patterns for the obtained metatitanic acid (sample D2)

由图3可见,在高波数区3417 cm⁻¹附近的一个宽的吸收带,为O—H基团的伸缩振动;同时,位于1627 cm⁻¹处的吸收峰,对应于水分子H—O—H的弯曲振动模式。这两个特征峰共同证实了样品表面存在大量羟基和吸附水,是其水合特性的直接体现。此外,位于1311 cm⁻¹、1141 cm⁻¹和1052 cm⁻¹的多个吸收峰,归属于SO₄²⁻的对称和不对称伸缩振动^[24],表明样品洗涤后,仍有部分SO₄²⁻以吸附或化学键合的形式残留于颗粒表面。在低波数区648 cm⁻¹附近的强吸收峰,属材料无机骨Ti—O—Ti的网格振动,是偏钛酸基本结构单元的直接体现。

3 结论

本文以工业硫酸氧钛溶液为原料,采用自生晶种热水解工艺,系统考察了底水量、TiO₂浓度及熟化时间对偏钛酸粒径分布的影响规律,并研究了制备

工艺的调控机制,得到以下主要结论。

1) 水解工艺参数(底水量、钛液 TiO_2 浓度和熟化时间)是调控偏钛酸成核速率、晶体生长和聚集行为的核心因素,对偏钛酸粒度分布具有重要影响。在优化工艺条件(底水量 16%、钛液浓度 205 g/L、熟化时间 25 min)下,通过成核、生长与团聚过程的匹配,制备出粒径比为 1.01 的窄粒径分布偏钛酸,该工艺具有高度的稳定性与可重复性。

2) 水解所制的偏钛酸是由 (30 ~ 60) nm 的晶粒通过晶界堆积而成的类球形多晶聚集体,由于水解初期阴离子 (SO_4^{2-} 、 OH^-) 在晶核表面的吸附,产生的空间位阻效应与静电斥力阻碍了晶核向单晶演化,促使其通过团聚形成表面富含羟基与结合水的介孔水合胶体结构。

3) 粒径调控基于“成核-生长-团聚”多阶段的竞争耦合。底水量通过调节初始过饱和度降低成核势垒,确立成核优势; TiO_2 浓度通过调节体系黏度增加传质阻力,抑制晶粒粗化及硬团聚;熟化时间通过调控水解速率,抑制奥斯瓦尔德熟化效应导致的粒径宽化,减小了晶粒间的生长差异。三者协同作用,实现了窄粒径分布偏钛酸的可控制备。

[参考文献]

- [1] IRSHAD M A, NAWAZ R, UR REHMAN M Z, et al. Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: a review [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 212(2): 111978.
- [2] THOMAS P, SAHOO B N, THOMAS P J, et al. Recent advances in emerging integrated anticorrosion and antifouling nanomaterial-based coating solutions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(60): 67550-67576.
- [3] MOHAMMED S S, SHNAIN Z Y, ABID M F. Use of TiO_2 in photocatalysis for air purification and wastewater treatment: A review [J]. *Engineering and Technology Journal*, 2022, 40(9): 1131-1143.
- [4] 毕胜. 2024 年中国钛白粉行业的现状及发展 [J]. *钢铁钒钛*, 2025, 46(3): 9-11.
BI Sheng. Status and development of titanium dioxide industry of China in 2024 [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2025, 46(3): 9-11.
- [5] 夏渊, 宫乐磊, 吴桂香, 等. 2024 年钛白粉行业状况与市场运行分析 [J]. *涂层与防护*, 2025, 46(10): 38-43, 64.
XIA Yuan, GONG Lelei, WU Guixiang, et al. Market analysis and development of TiO_2 industry in 2024 [J]. *Coating and Protection*, 2025, 46(10): 38-43, 64.
- [6] TIAN C X, MA G Q, GE H W. Structural evolution of metatitanic acid and iron removal during hydrolysis of industrial TiOSO_4 solution [J]. *Scientific Reports*, 2023, 13(1): 8509.
- [7] CHANG W, CHEN J, DOU J, et al. Study on continuous hydrolysis in a microchannel reactor for the production of titanium dioxide by a sulfuric acid process [J]. *ACS Omega*, 2022, 7(26): 22447-22455.
- [8] GRZMIL B U, GRELA D, KIC B. Hydrolysis of titanium sulphate compounds [J]. *Chemical Papers*, 2008, 62(1): 18-25.
- [9] SATHYAMOORTHY S, MOGGRIDGE G D, HOUNSLOW M J. Particle formation during anatase precipitation of seeded titanyl sulfate solution [J]. *Crystal Growth & Design*, 2001, 1(2): 123-129.
- [10] SATHYAMOORTHY S, MOGGRIDGE G D, HOUNSLOW M J. Controlling particle size during anatase precipitation [J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(9): 2012-2024.
- [11] TIAN C X, CHEN H. Hydrolysis kinetics of low-concentration industrial TiOSO_4 solution and structural evolution of metatitanic acid [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(38): 34826-34833.
- [12] 唐玉梅, 何思祺, 黄晨, 等. 高钛高炉渣酸浸液沸腾水解制备偏钛酸的过程动力学研究 [J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(1): 1-5.
TANG Yumei, HE Siqi, HUANG Chen, et al. Study on the process kinetics for producing metatitanic acid by boiling hydrolysis of acid leaching liquor from high-titanium blast furnace slag [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2022, 51(1): 1-5.
- [13] WU X P, LIU Y. Formation of metatitanic acid particles in hydrolysis [J]. *Journal of Cluster Science*, 2025, 36(3): 96.
- [14] TIAN M, LIU Y, ZHAO W, et al. Study on the grain size control of metatitanic acid in a mixture acid system based on Arrhenius and Boltzmann fitting [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(2): 1055-1065.
- [15] 梅其政, 曾小义, 史妮, 等. 由低浓度钛液制备偏钛酸的水解工艺研究 [J]. *矿产综合利用*, 2020, 4(7): 179-184, 178.
MEI Qizheng, ZENG Xiaoyi, SHI Ni, et al. Optimal hydrolysis parameters for synthesizing metatitanic acid from titanyl sulfate solution with low concentration of titanium [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 4(7): 179-184, 178.
- [16] 曾小义, 梅其政, 谭寅龙, 等. 水解工艺对废催化剂酸浸液制备偏钛酸水解率的影响 [J]. *涂料工业*, 2020, 50(2): 57-61, 68.
ZENG Xiaoyi, MEI Qizheng, TAN Yanlong, et al. Influence of the hydrolysis process on hydrolysis rate of metatitanic acid prepared by acidic leaching solution of waste catalysts [J]. *Paint & Coatings Industry*, 2020, 50(2): 57-61, 68.
- [17] GUO C, SUN S S, WEI L L, et al. Theoretical simulation of the temporal behavior of bragg diffraction derived from lattice deformation [J]. *Chinese Physics Letters*, 2020, 37(7):

- 76301.
- [18] CONTI NIBALI V, D'ANGELO G, ARENA A, et al. TiO_2 nanoparticles dispersion in block-copolymer aqueous solutions: Nanoarchitectonics for self-assembly and aggregation [J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2022, 13(2): 39.
- [19] TIAN C X, HUANG S, YANG Y. Anatase TiO_2 white pigment production from unenriched industrial titanyl sulfate solution via short sulfate process [J]. *Dyes and Pigments*, 2013, 96(2): 609–613.
- [20] TIAN C X. Effects and optimization of hydrolysis conditions on the diameter distance ratio for metatitanic acid [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 18703.
- [21] BAVYKIN D V, DUBOVITSKAYA V P, VORONTSOV A V, et al. Effect of TiOSO_4 hydrothermal hydrolysis conditions on TiO_2 morphology and gas-phase oxidative activity [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2007, 33(3): 449–464.
- [22] TIAN C X, CHEN H. Hydrolysis kinetics of low-concentration industrial TiOSO_4 solution and structural evolution of metatitanic acid [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(38): 34826–34833.
- [23] 鲍志蕾, 李钢, 雷鑫, 等. 氧化铝悬浮液流变性能及空间位阻影响机制 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(3): 1074–1080.
- BAO Zhilei, LI Gang, LI Xin, et al. Rheological properties of alumina suspension and mechanism of steric hindrance [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2023, 42(3): 1074–1080.
- [24] SANCHEZ-MENDOZA A, LASTRA P. Synthesis of quinazoline derivatives in the presence of titanium-containing solid acid nanoparticles [J]. *Journal of Synthetic Chemistry*, 2025, 4(2): 115–129.

Process optimization and control mechanism of narrow particle size metatitanic acid prepared by hydrolysis of industrial titanyl sulfate solution

WU Yue¹, DU Xiaoyang¹, WANG Qinghong¹, TIAN Congxue^{1,2}, MA Lan^{1,2}

(1. School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China;

2. Vanadium and Titanium Critical Strategic Materials Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China)

Abstract: In view of the current situation of wide particle size distribution and lack of high-end production capacity of titanium dioxide by sulfuric acid method in China, in this study, low-concentration industrial titanyl sulfate solution was used as raw material, and authigenic seed hydrolysis process was used to systematically explore the internal regulation mechanism of bottom water volume, titanium liquid TiO_2 concentration and curing time on the particle size distribution of metatitanic acid. The structure-activity relationship between the final particle size and structure morphology was analyzed by the characterization results, and the following main conclusions were obtained. The optimal hydrolysis process parameters were as follows: bottom water 16%, titanium solution concentration 205 g/L, and curing time 25 min. Under these conditions, the diameter-to-distance ratio of the prepared metatitanic acid product was as low as 1.01, which belonged to a narrow particle size distribution and had excellent process stability. The metatitanic acid prepared by hydrolysis is a spherical polycrystalline aggregate formed by the accumulation of (30–60) nm grains through grain boundaries. Due to the adsorption of anions (SO_4^{2-} , OH^-) on the surface of the crystal nucleus at the initial stage of hydrolysis, the steric hindrance effect and electrostatic repulsion generated hinder the evolution of the crystal nucleus to single crystal, which promotes the formation of a mesoporous hydrated colloidal. The particle size control is based on the multi-stage competitive coupling of 'nucleation-growth-agglomeration'. The bottom water volume reduces the nucleation barrier by adjusting the initial supersaturation and establishes the nucleation advantage. The concentration of TiO_2 increases the mass transfer resistance by adjusting the viscosity of the system, and inhibits grain coarsening and hard agglomeration. The ripening time effectively inhibits the particle size broadening caused by the Ostwald ripening effect by regulating the hydrolysis rate. The results can provide production parameters and process reference for industrial preparation of high-performance titanium dioxide.

Key words: titanium dioxide; industrial titanyl sulfate solution; metatitanic acid; hydrolysis process; narrow particle size distribution; diameter-to-distance ratio; nucleation formation mechanism; regulating mechanism