

引文格式: 杜肖阳, 王青鸿, 吴越, 等. 工业钛液碱中和法制备水解晶种稳定性机制研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(1): 17-23.

DU Xiaoyang, WANG Qinghong, WU Yue, et al. Stability mechanism of hydrolysis seed prepared by alkali neutralization method of industrial titanyl sulfate solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 17-23.

工业钛液碱中和法制备水解晶种稳定性机制研究

杜肖阳¹, 王青鸿¹, 吴越¹, 马兰^{1,2}, 田从学^{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] 水解晶种稳定性对硫酸法钛白工艺的水解至关重要, 本研究以工业硫酸氧钛液为原料, 采用碱中和法制备水解晶种, 系统分析碱钛比、熟化温度和熟化时间对晶种稳定性的影响机制, 并综合运用多尺度表征方法, 探究工艺-结构-性能之间的内在关联, 得到以下主要结论。碱钛比、熟化温度及熟化时间均通过影响反应进程及体系性质, 进而影响工业钛液水解晶种的稳定性, 适当增加这些工艺参数值, 可以促进晶核的成核速率和生长速率; 工业钛液水解晶种的最佳工艺参数为碱钛比 14%、熟化温度 95℃、熟化时间 18~21 min、搅拌速度 300 r/min, 在此条件下, 晶种稳定性稳定处于 100~130 mL 合格区间, 水解率为 10.16%, 验证实验重复性良好; 水解晶种粒径在 21±6.5 nm 范围, 粒径分布窄, 确保了晶种的高稳定性与活性; 优化后晶种的 Ti—O 键增强、团簇结构致密化, 且钛-硫-氧配位结构改善, 显著提高表面稳定性。该研究为硫酸法钛白工艺提供了高稳定性晶种制备新策略。

[关键词] 工业钛液; 水解晶种; 碱中和法; 硫酸法钛白; 晶种稳定性; 影响机制

[中图分类号] TF823; TF125 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0017-07

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.003

0 引言

钛白工业生产方法主要采用硫酸法与氯化法两种工艺^[1-3]。其中, 硫酸法凭借成本低、原料适应性广等优势^[4], 在全球范围、尤其在国内市场, 一直占据主导地位。2024 年我国钛白粉产量为 476.6 万 t, 硫酸法工艺占比高达 87.3%^[5]。在硫酸法工艺中, 水解是决定钛白质量的关键步骤, 主要分为自生晶种与外加晶种两类水解工艺路线^[6,7]。相较于自生晶种, 外加晶种工艺是通过预先引入晶种, 显

著提高了水解过程的可控性与稳定性, 降低了操作参数的敏感度, 具备更优的工艺调控潜力^[8]。目前, 关于外加晶种的研究主要集中于考察晶种加入量、加入时间、加入温度等工艺参数对偏钛酸质量的影响, 如朱容梅等^[9]研究了不同晶种加入量对钛液水解率、一次团聚偏钛酸粒子、煅烧后二氧化钛晶体形貌和平均粒径的影响。陈文娟等^[10]对水解过程中外加晶种的活性、温度, 以及钛液浓度、铁钛比、酸度和搅拌强度等操作条件进行了系统研究并予以优化; 陈满生等^[11]聚焦于新型锐钛型晶种的制备方法, 通过控制钛液水解中最佳晶种添加量, 实现钛液的高效水解, 获得粒度适中、质量稳定的偏钛酸产物。水解晶种的活性与稳定性对钛液水解过程具有重要影响。于耀杰等^[12]的研究表明, 通过调控外加晶种中的 H⁺ 浓度, 能够有效提升晶种活性, 加快后续水解反应速率并优化产物粒径分布。此外, 高活性晶种不仅可促进 TiO₂ 的水解过程, 还有助

[收稿日期] 2025-11-22 [修订日期] 2026-01-05

[录用日期] 2026-01-09 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 杜肖阳(2003—), 男, 四川成都人, 硕士研究生在读, 主要从事电子级二氧化钛制备等方面的研究。

[通信作者] 田从学, 博士, 教授, 长期从事二氧化钛研发工作。

[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)。

于形成孔道结构规整、孔径分布集中、粉体形貌均匀的球形产物^[13],但目前关于外加水解晶种制备条件对晶种稳定性与活性的影响报道较少。

本研究以工业钛液为原料,采用碱中和法制备外加水解晶种,重点探究碱钛比、熟化温度与熟化时间等关键参数对晶种稳定性的影响机制,并综合运用多尺度表征方法,建立工艺-结构-性能之间的内在关联,为实现高活性、高稳定性晶种的可控制备提供理论依据与技术支持。

1 实验介绍

1.1 实验原料

以某钛白企业提供的工业钛液为原料(总钛浓度 193.24 g/L, F 值(酸度系数,定义为 F 值=(钛液中游离硫酸浓度+与钛结合硫酸浓度)/总钛浓度) 1.79, 铁钛比 0.38, 三价钛 2.25 g/L, 密度 1.554 g/mL)。

1.2 试验方法

将工业钛液和质量浓度 8.5% NaOH 溶液分别预热至 85℃,按碱钛比(NaOH 与工业钛液中 TiO₂ 的质量比, 10%~18%) 在 300 r/min 搅拌下将 300 mL 钛液于 2 min 内匀速加入碱液中(保障晶种粒径均一性及减少体系热散失)。随后将混合反应体系在 91~101℃ 下熟化 9~21 min,按照实验设定时间检测水解晶种钛液的稳定性。

晶种稳定性测试方法为:取 10 mL 晶种钛液,滴定 25℃ 纯水至轻微浑浊,终点判定标准为体系呈现轻微浑浊,稳定性为所加水量体积(以 mL 计),合格范围为 100~130 mL^[14]。

1.3 实验原理

通过向钛液中加入 NaOH 溶液,可以中和钛液中的游离硫酸,降低 H⁺ 浓度,从而降低酸度对 Ti⁴⁺ 水解反应的抑制,促进钛离子水解生成钛羟基(Ti—OH),并进一步脱水缩合形成 Ti—O—Ti 键,最终构建出结构致密、活性高的团簇,获得具有高活性及稳定性的晶种,为后续水解反应提供高效的成核位点。

1.4 分析方法

采用紫外-可见分光光度计(723 PCS,上海欣茂仪器有限公司)测定稀释钛液和晶种钛液的吸光度,用于计算晶种钛液的水解率。采用傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet-380 型,美国赛默飞世尔公司)

分析钛液和晶种钛液中的官能团结构。利用显微共聚焦拉曼光谱仪(inVia Qontor,英国雷尼绍公司)测定钛液和晶种钛液中分子键价结构变化。采用马尔文纳米粒度电位仪(ZETASIZER Nano-ZS90,英国马尔文仪器设备有限公司)来测定水解晶种稀释钛液的粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 碱钛比

碱钛比是碱中和法制备晶种的核心参数。固定实验条件熟化温度 95℃,考察碱钛比分别为 10%、12%、14%、16%、18% 时对所制晶种稳定性的影响,检测结果如图 1 所示;不同碱钛比下原钛液密度和所制晶种的钛液密度、TiO₂ 浓度、F 值列于表 1。

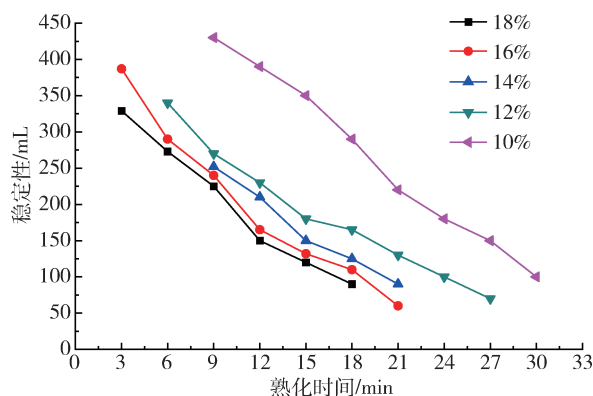


图 1 不同碱钛比所制水解晶种的稳定性

Fig. 1 Stability of hydrolysis seed prepared with different alkali-to-TiO₂ ratios

表 1 不同碱钛比下原钛液密度和所制晶种的钛液密度、TiO₂ 浓度、F 值

Table 1 Raw TiOSO₄ solution density and the density, TiO₂ concentration, and F-value of corresponding TiOSO₄ solution prepared at different alkali-to-TiO₂ ratio

碱钛比/%	晶种钛液密度/(g·mL ⁻¹)	晶种钛液 TiO ₂ 浓度/(g·mL ⁻¹)	晶种钛液 F 值
10	1.446 1	1.576 7	1.67
12	1.427 1	1.517 1	1.64
14	1.414 1	1.466 5	1.62
16	1.411 9	1.429 4	1.59
18	1.410 3	1.397 2	1.57

如图1所示,随熟化时间延长,不同碱钛比下水解晶种的稳定性均逐渐下降。结合表1数据,当碱钛比从10%提高至18%时,晶种溶液的F值由1.67降至1.57,表明游离酸被中和更多,这对钛离子水解的抑制作用减弱;同时总钛浓度由1.576 7 g/mL降至1.397 2 g/mL,体系黏度降低;增加氢氧化钠含量使游离硫酸被中和更多,导致晶核的成核速率和生长速率增大、钛液水解速率增大,且成核速率大于生长速率,最终的晶种粒径逐渐减小,粒径分布变窄,这与文献^[15]的研究结果一致。不同碱钛比造成晶种制备体系的酸度、浓度和成核速率发生改变,从而推动水解反应正向进行,促进了Ti—O—Ti键形成与晶核生成,加速晶种稳定性降低。

在16%与18%的高碱钛比条件下,过度中和将导致水解反应剧烈,晶核生成过快,致使稳定性合格窗口(100~130 mL)过窄,不利于过程控制。而在10%与12%的低碱钛比条件下,残余游离酸较多,抑制 Ti^{4+} 水解,晶核生成缓慢,虽稳定性下降平缓,但生产效率低、能耗偏高。因此,碱钛比为14%时,在反应驱动力与过程可控性间取得最佳平衡,有助于实现均匀成核,是制备高稳定性晶种的适宜参数。

2.2 熟化温度

熟化温度是影响反应动力学和传质过程的关键因素。固定实验条件碱钛比14%,考察熟化温度分别为89℃、92℃、95℃、98℃、101℃时下水解晶种的稳定性的影响,检测结果如图2所示。

如图2所示,不同熟化温度下晶种稳定性均呈

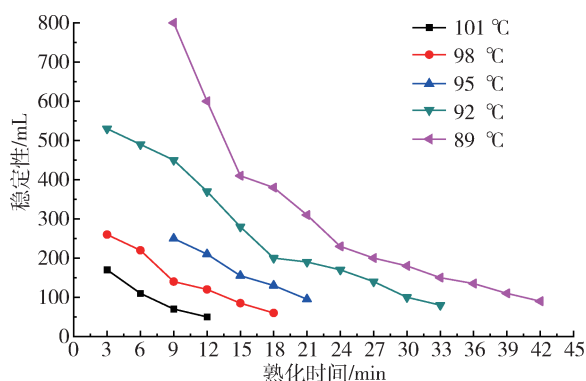


图2 不同熟化温度下水解晶种的稳定性

Fig. 2 Stability of hydrolysis seed aged at different temperature

现先快速下降后渐趋平缓降低的变化趋势,符合典型的成核与生长动力学规律^[16]。在高温区(98~101℃),依据阿伦尼乌斯方程,反应速率常数随温度呈指数上升,分子动能增加,同时体系黏度显著降低、扩散阻力减小,共同促使水解及晶核生成速率过快,稳定性迅速下降。而在低温区(89~92℃),分子动能不足,体系黏度较高,水解反应受动力学与扩散步骤共同控制,反应速率较低,但稳定性较高,生产效率低下。当熟化温度为95℃时,水解反应速率适中,可实现成核、生长动力学的平衡与匹配,在保证晶种活性的同时,获得结构稳定性良好的水解晶种。

2.3 熟化时间

熟化时间决定了体系晶核的成核速率和生长速率。固定实验条件碱钛比14%、熟化温度95℃,考察不同熟化时间下水解晶种的稳定性的影响,检测结果如图3所示。

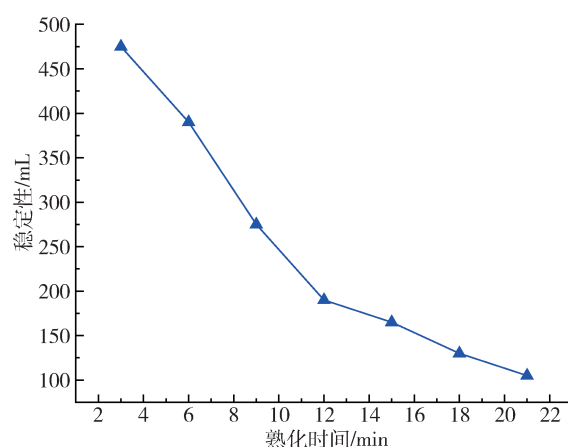


图3 不同熟化时间时水解晶种的稳定性

Fig. 3 Stability of hydrolysis seed under different aging time

从3图可以看出,晶种稳定性随熟化时间的延长呈现出先快速降低、后逐渐趋缓降低的变化趋势。在反应的初始阶段(3~12 min),钛液浓度高,成核驱动力强,水解速率快,溶液中 TiO^{2+} 浓度迅速降低,并伴随大量晶核的生成,导致晶种稳定性急剧下降。当反应进入12~21 min阶段后,由于反应物浓度降低,水解速率减慢,晶核生成趋于稳定,体系逐渐接近动态平衡^[14],水解晶种稳定性的下降幅度显著变慢。熟化时间直接影响水解反应的速率和水解程度,进而影响水解晶种的稳定性。较短的

熟化时间下,水解速率快,品种稳定性高;随熟化时间延长,水解速率减缓,品种结构趋于稳定。18~21 min 为适宜的熟化时间,品种稳定性在 105~130 mL 的合格范围,满足后续工艺对品种活性与稳定性的双重需求。

2.4 验证实验

根据单因素实验结果,工业钛液水解制备品种的最佳条件为碱钛比 14%、熟化时间 18~21 min、熟化温度 95℃、搅拌速度 300 r/min,进行三次平行稳定性验证实验,品种稳定性结果如图 4 所示。

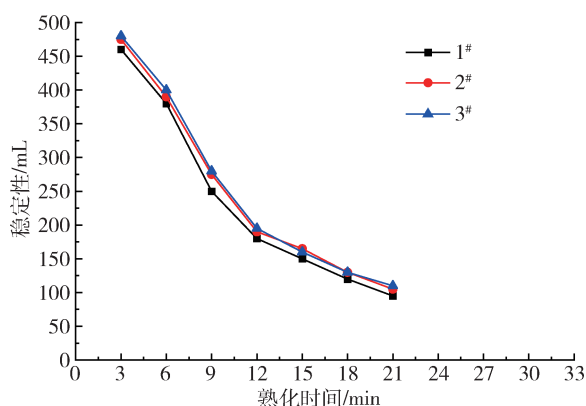


图4 稳定性实验所制水解晶种的稳定性

Fig. 4 Stability of the hydrolysis seed prepared in the verification experiments

由图 4 可见,三次验证实验的品种稳定性均呈现出先快速降低后逐渐趋缓的变化趋势,在水解 18~21 min 之内品种稳定性达到合格范围,不同样品的稳定性偏差仅 10 mL 左右,稳定性较高,满足外加晶种需求。

原钛液和水解晶种稀释 10 倍后所得样品置于容量瓶中的照片如图 5 所示。从图 5 可见,原钛液相比水解晶种钛液更加清澈,晶种钛液呈现出轻微浑浊,表明其已发生部分水解。

2.5 水解率的测定

为测定水解晶种的水解率,依据水解粒子对光散射的原理,以总钛浓度为 146.65 g/L 的工业钛液、水解偏钛酸(TiO_2 含量为 29.12%)为原料,称取偏钛酸 269.8 mg 加入到 100 mL 工业钛液中,采用超声分散并充分混匀。之后按表 2 中体积取含偏钛酸的混合钛液,分别加入至不同的 100 mL 容量瓶中,并滴加 2 mL 84% 的硫酸水溶液,以



图5 稀释到时 10 倍后的原钛液和晶种钛液

Fig. 5 Original TiOSO_4 solution and hydrolysis seed solution after diluted to 10 times

抑制钛液被稀释后发生水解,然后分 5 次加水稀释至 100 mL。以未加偏钛酸、相同稀释倍数的稀释钛液作参比(其吸光度设为 0),在吸收波长 565 nm 处,分别测定各稀释液对应的吸光度,测定结果列于表 2,吸光度和浆料浓度的线性回归拟合曲线如图 6 所示。

表2 偏钛酸混合钛液的稀释液吸光度变化情况

Table 2 Changes in absorbance of the diluted metatitanic acid- TiOSO_4 solution mixture

含偏钛酸钛液 体积/mL	0	1	2	5	7	10	20
TiO_2 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0.786	1.571	3.929	5.500	7.857	15.715
吸光度	0	0.082	0.142	0.325	0.447	0.632	1.306

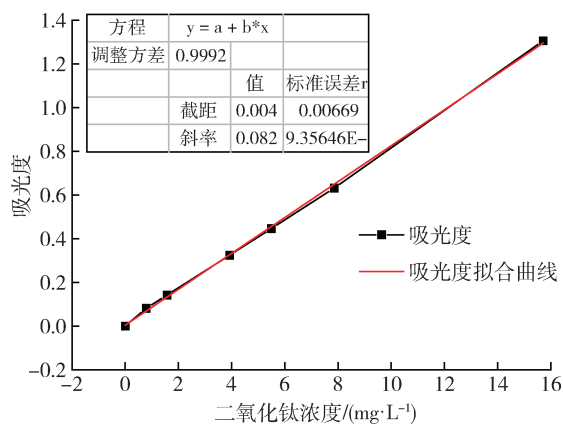


图6 吸光度与浆料浓度的线性回归拟合曲线

Fig. 6 Linear regression fit of absorbance versus slurry concentration curve

由图6可得吸光度与 TiO_2 浆料浓度(C_x)的回归方程,见式(1)。

$$A=0.004\,24+0.082\,14\times C_x, R^2=0.999\,22 \quad (1)$$

因原钛液与晶种钛液均稀释10倍,水解率计算方程见式(2)。

$$\text{水解率}=(A-0.004\,24)/0.082\,14\times 10/146.65\times 100\% \quad (2)$$

测得稀释水解晶种钛液的吸光度为0.365,按式(2)计算水解率为10.16%,这表明水解晶种钛液已发生水解,证实了图5中稀释液浑浊现象的产生。

水解晶种钛液稀释10倍后的粒度分布测试结果如图7所示,晶种颗粒主要集中分布于 $21\pm 6.5\text{ nm}$ 附近,粒度分布峰形窄,表明所制水解晶种的颗粒细小、分布较均匀。

图8为原钛液与水解晶种的红外光谱图。两者在 $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内均出现了 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 键的伸缩振动峰,证实了钛氧骨架结构的存在。水解晶种在 2518 cm^{-1} 处出现尖锐 $\text{S}-\text{H}$ 键振动峰^[17](较原钛液 2478 cm^{-1} 蓝移 40 cm^{-1}),表明水解晶种提升并优化了钛-硫-氧配位结构,使其结构更紧凑,强化了表面稳定性^[18]。

水解晶种钛液和原钛液的拉曼光谱如图9所示。由图9可见,原钛液的拉曼位移峰 34.3 cm^{-1} 对应于多核 TiO_2 团簇的 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 桥联振动,而水解后该峰位移至 35.2 cm^{-1} ,表明 $\text{Ti}-\text{O}$ 键强度增强,结

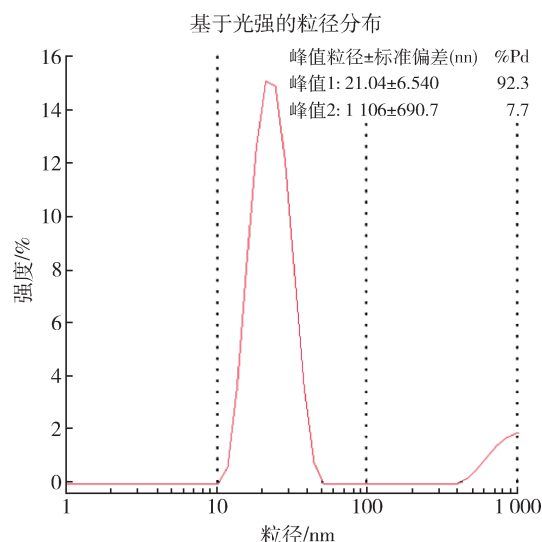


图7 水解晶种稀释10倍的粒度分布图

Fig. 7 Particle size distribution of hydrolysis seed after diluted to 10 times

构趋于致密化。这一高频移动现象暗示水解反应促进了 TiO_2 团簇的形成与稳定化,钛原子通过桥联氧键形成更紧凑的网状结构^[19]。类似的变化也体现在 $\text{Ti}-\text{O}-\text{S}$ 配位键的振动中:原钛液在 108.6 cm^{-1} 处的峰经水解后移动至 109.5 cm^{-1} ,进一步证实了 Ti 与 S 通过氧桥键的结合更加紧密。拉曼光谱中两类振动峰的协同高频移动,不仅直接反映了 $\text{Ti}-\text{O}$ 键的强化和结构致密化,以及团簇尺寸和稳定性的提升。

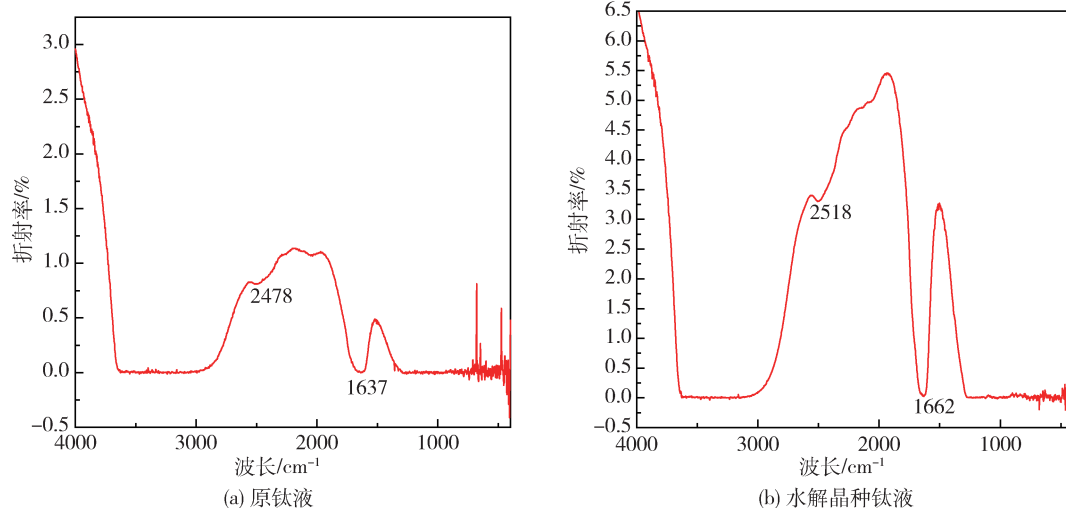


图8 原钛液与水解晶种钛液的红外光谱

Fig. 8 FT-IR spectrum of the original TiOSO_4 solution and hydrolysis seed

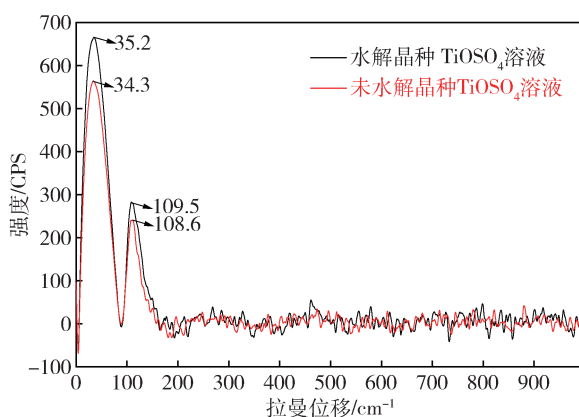


图9 水解晶种钛溶液和未水解钛溶液的拉曼光谱

Fig. 9 Raman spectra of hydrolysis seed and non-hydrolyzed TiOSO_4 solution

3 结论

本研究以工业钛液为原料,采用碱中和法制备外加水解晶种,分析了工艺参数对晶种稳定性的影响机制,并综合运用多种表征分析方法,分析工艺-结构-性能之间的内在关联,得到以下主要结论。

1) 碱钛比、熟化温度及熟化时间均通过影响反应进程及体系性质,进而影响工业钛液水解晶种的稳定性。适当增加碱钛比可以使晶核的成核速率和生长速率增大,但过高碱钛比($>16\%$),致使晶核生成过快,稳定性合格窗口过窄,不利于过程控制;提升熟化温度可以增加溶液分子动能,促进水解及晶核生成,但温度超过 95°C 时,晶核生成速率过快,稳定性迅速下降;熟化时间直接影响水解反应的速率和水解程度,适当延长熟化时间($18\sim 21\text{ min}$),水解速率减缓,晶种结构趋于稳定在 $105\sim 130\text{ mL}$ 的合格范围。

2) 工业钛液水解晶种的最佳工艺参数为碱钛比 14% 、熟化温度 95°C 、熟化时间 $18\sim 21\text{ min}$ 、搅拌速度 300 r/min ,在此条件下,晶种稳定性稳定处于 $100\sim 130\text{ mL}$ 合格区间,水解率为 10.16% ,验证实验重复性良好;水解晶种粒径在 $21\pm 6.5\text{ nm}$ 范围,粒径分布窄,确保了晶种的高稳定性与活性。

3) 水解晶种中 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{S}$ 振动频率升高,表明 $\text{Ti}-\text{O}$ 键增强团簇结构更致密;水解晶种的 $\text{S}-\text{H}$ 键振动峰发生 40 cm^{-1} 蓝移优化了钛-硫-氧配位结构,增强了表面稳定性。

[参考文献]

- [1] MAULANA F A, YUWONO A H, SOFYAN N, et al. Optimized ilmenite leachate by wet mechanical activation for the synthesis of TiO_2 nanoparticles through sulfate route [J]. Nano Hybrids and Composites, 2024, 42: 77-88.
- [2] FREE M L. A brief introduction to production of titanium dioxide and titanium tetrachloride [M]. Extractive Metallurgy of Titanium, Elsevier, 2020: 13-18.
- [3] 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.
- [4] CROCE P S, MOUSAVI A. A sustainable sulfate process to produce TiO_2 pigments [J]. Environmental chemistry letters, 2013, 11(4): 325-328.
- [5] 毕胜. 2023年中国钛白粉行业的现状、未来及发展[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 1-3.
- BI Sheng. Status, Future and development of China's titanium dioxide industry in 2023 [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(01): 1-3.
- [6] 李化全, 邱贵宝, 吕学伟. 二氧化钛制备技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2024, 56(10): 20-27.
- LI Huaquan, QIU Guibao, LYU Xuewei. Research progress of titanium dioxide preparation technology [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(10): 20-27.
- [7] KLEIN E, KRACKE R, NESPITAL W, et al. Manufacture of titanium dioxide pigment seed from a titanium sulfate solution [P]. U. S. Patent. 4,073,877, 1978-2-14.
- [8] 田铭. 硫酸-盐酸体系中钛液水解行为基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.
- TIAN Ming. Hydrolysis process of titanium in sulfuric-chloric acid solutions [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- [9] 朱容梅, 陈葵, 朱家文, 等. 外加晶种对钛白粉水解过程及其亮度的影响[J]. 无机盐工业, 2019, 51(2): 30-34.
- ZHU Rongmei, CHEN Kui, ZHU Jiawen, et al. Influence of crystal seeds amount on hydrolysis process of rutile titanium dioxide and its brightness [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(2): 30-34.
- [10] 陈文娟, 徐伟箭, 戴建军. 钛白粉水解工艺的优化研究[J]. 山东化工, 2012, 41(9): 11-14.
- CHEN Wenjuan, XU Weijian, DAI Jianjun. Study on hydrolysis process optimization of titanium dioxide [J]. Shandong Chemical Industry, 2012, 41(9): 11-14.
- [11] 陈满生, 邓奕芳, 张春华, 等. 新型锐钛型晶种的制备和钛液水解研究[J]. 衡阳师范学院学报, 2017, 38(3): 78-81.
- CHEN Mansheng, DENG Yifang, ZHANG Chunhua, et al. On Preparation of anatase type seed crystals and investigation of hydrolyzed metatitanic acid with TiO_2 crystals [J]. Journal of

- Hengyang Normal University, 2017, 38(3): 78–81.
- [12] 于耀杰. TiOCl_2 外加晶种水解技术及水解机理的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2023.
- YU Yaojie. Study on the technology and mechanism of hydrolyzing TiOCl_2 with extra-adding seed [D]. Harbin Institute of Technology, 2023.
- [13] 陈建立, 王荣荣, 栗玉叶. 一种脱硝用二氧化碳水加水解晶体的制备方法: CN108640150A[P]. 2018–10–12.
- CHEN Janli, WANG Rongrong, LI Yuye. A preparation method of hydrolytic crystals using carbon dioxide and water for denitration: CN108640150A[P]. 2018–10–12.
- [14] 李香兰. 超声辅助硫酸氧钛水解晶种制备和钛液水解研究[D]. 重庆大学, 2022.
- LI Xianglan, Ultrasonic-assisted titanyl sulfate hydrolysis seed preparation and hydrolysis of titanium sulfate solution [D]. Chongqing University, 2022.
- [15] 路瑞芳, 董立春, 杨芳, 等. 工业钛液制备水解晶种粒径影响因素研究[J]. 钢铁钒钛, 2024, 45(1): 34–39.
- LU Ruifang, DONG Lichun, YANG Fang, et al. Study on the effect of the particle size of hydrolysis seeds prepared by industrial titanyl sulfate solution [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2024, 45(1): 34–39.
- [16] 王明华, 赵喆, 贾盼奥, 等. 钛离子溶液水解反应宏观动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2023, 39(5): 439–443.
- WANG Minghua, ZHAO Zhe, JIA Panao, et al. Macrokinetics of hydrolysis reaction of titanium ion solution [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2023, 39(5): 439–443.
- [17] WANG Q, ZHAO J, WANG X F. Reactions of Ti, Zr, and Hf atoms with hydrogen sulfide: Argon matrix infrared spectra and theoretical calculations [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(11): 2244–2252.
- [18] 韩志钟, 潘海波, 沈水发, 等. S/TiO₂纳米氧敏材料的结构与吸脱附特性[J]. 功能材料与器件学报, 2008, 14(4): 780–786.
- HAN Zhizhong, PAN Haibo, SHEN Shuifa, et al. Structure and characteristics of adsorption and desorption for S-doped TiO₂ as an oxygen sensor [J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2008, 14(4): 780–786.
- [19] KLEMENTOVÁ M, MOTLOCHOVÁ M, BOHÁČEK J, et al. Metatitanic acid pseudomorphs after titanyl sulfates: Nanostructured sorbents and precursors for crystalline titania with desired particle size and shape [J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(12): 6762–6769.

Stability mechanism of hydrolysis seed prepared by alkali neutralization method of industrial titanyl sulfate solution

DU Xiaoyang¹, WANG Qinghong¹, WU Yue¹, MA Lan^{1,2}, TIAN Congxue^{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: The stability of hydrolytic seeds is crucial for the hydrolysis process in the sulfate process for titanium dioxide production. Using industrial titanyl sulfate solution as raw material, hydrolysis seeds were prepared by alkali neutralization method. The effects of alkali-to-TiO₂ ratio, aging temperature, and aging time on seed stability were systematically investigated, and the intrinsic relationship between process-structure-performance was explored by using multiple analytical methods, and the following main conclusions were obtained. The alkali-titanium ratio, curing temperature and curing time all affect the stability of the hydrolyzed seed crystal by affecting the reaction process and system properties. Appropriate increase of these process parameters can promote the nucleation rate and growth rate of the crystal nucleus; The optimum process parameters for the hydrolysis of industrial titanium liquid are as follows: alkali-titanium ratio 14%, curing temperature 95°C, curing time 18–21 min, stirring speed 300 r/min. Under these conditions, the stability of seed crystal is stable in the qualified range of 100–130 mL, the hydrolysis rate is 10.16%, and the repeatability of the verification experiment is good. The particle size of the hydrolyzed seed is in the range of 21±6.5 nm, and the particle size distribution is narrow, which ensures the high stability and activity of the seed. After optimization, the Ti—O bond of the hydrolysis seed is strengthened, the cluster structure is densified, and the Ti—S—O coordination structure is improved, significantly enhancing surface stability. This study provides a novel strategy for preparing highly stable seeds for titanium dioxide production by the sulfate process.

Key words: industrial titanyl sulfate solution; hydrolytic seed; alkali neutralization method; titanium dioxide by sulfate process; seed stability; influence mechanism