

# 论聚酯切片中二氧化钛含量影响因素

赵文球 付子波 王列君 (荣盛石化股份有限公司, 浙江 杭州 311247)

**摘要:** 本文主要阐述了用浓硫酸及适量过氧化氢溶解聚酯切片后, 用过氧化氢稀溶液作显色剂, 用紫外分光光度法测定二氧化钛含量这一方法。并主要介绍了如何对该方法进行的一系列改进和完善, 从工作波长的选定, 确定显色剂用量, 显色时间等方面展开论述, 最终确立能快速、准确的测定出聚酯纤维中二氧化钛含量的最优分析条件。

**关键词:** 波长; 显色剂用量; 显色时间

## 0 引言

聚酯切片在市场中, 我们经常会看到大有光、半消光和有光等品种, 这些品种都是针对聚酯切片中二氧化钛含量不同而言的。二氧化钛称为消光剂, 合成纤维由于分子排列紧密整齐, 纤维表面光滑, 因而具有刺眼的光泽并呈半透明状态, 添加二氧化钛的目的是使聚酯表面对光的反射和散射变为近似漫射而消除光泽, 以制得不同消光程度的纤维制品。但由于二氧化钛分散液中较容易混入其他电解质等因素形成凝集粒子, 还可促使聚酯降解和影响熔体的过滤性等, 另外, 由于  $TiO_2$  粒子在聚酯冷结晶过程和熔融结晶过程中作用不同, 在冷结晶过程中主要起着阻碍作用, 成核作用不明显; 在聚酯熔融结晶过程中起着结晶成核剂的作用, 所以二氧化钛在聚酯冷结晶、熔融结晶过程中对纺丝工艺及纤维质量会产生显著影响。因此, 检测聚酯切片中二氧化钛的含量对控制聚酯品质及纺丝工艺调整具有重要意义。

## 1 实验

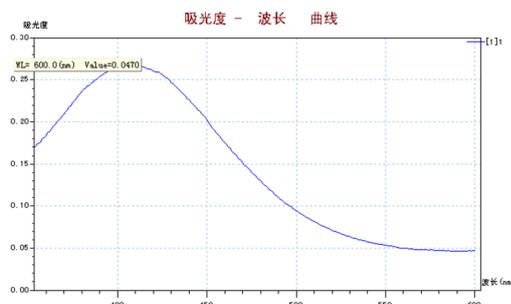
实验方法:

参照 GB/T 37632-2019 化学纤维二氧化钛测试方法, 试样在加热条件下, 用浓硫酸加过氧化氢消解, 四价离子状态的钛, 在强酸介质中与过氧化氢络合, 用紫外分光光度仪测定聚酯纤维中二氧化钛的含量。

## 2 实验条件的确定与讨论

### 2.1 测量波长和吸光度范围的选择

为了使测定结果有较高的灵敏度, 应选择被测物质的最大吸收波长的光作为入射光。选用这种波长的光进行检测分析, 不仅灵敏度高, 而且能够减少或消除由非单色光引起的对朗伯-比尔定律的偏离, 本文通过波长扫描实验得出, 在 410 nm 工作波长时, 溶液吸光度最大, 故实验中采用 410 nm 作为工作波长。具体可见下图的曲线。



另外为提高测量结果的准确度, 合理减小仪器测量误差, 本文通过多次实验, 最终确定合适的溶液浓度和比色皿光程, 使得标准溶液和被测样品的吸光度基本上落在 0.2-0.8 的范围内。

### 2.2 溶液的酸度确定及影响

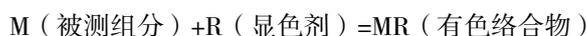
溶液酸度的变化, 会影响显色剂的平衡浓度, 从而影响显色反应的完全程度。这由于一般金属离子  $M$  与显色剂  $HR$  反应生成的有色络合物  $MR$  的过程为可逆过程:



可见溶液酸度对显色反应的影响。曾有资料介绍  $Ti(IV)$  的溶液中加入过氧化氢呈现特征的颜色, 在强酸性溶液中显红色, 在稀酸或中性溶液中显橙黄色。本文采用多次实验比对, 在硫酸浓度为 0.8mol/L、1mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L、2mol/L 的酸度条件下进行实验, 结果表明酸度太小时, 样品不易溶解, 酸度太高引起检测数据偏大。为使标准溶液与样品溶液的硫酸浓度相一致, 又为了便于聚酯纤维的溶解处理, 本文采用 1.8mol/L 的硫酸浓度进行实验。

### 2.3 显色剂过氧化氢的用量

显色反应一般可用下式表示:



为了使显色反应进行完全, 一般需加入过量的显色剂, 但显色剂不是越多越好, 而要根据实际结果来确定显色的用量。

在标准 GB/T14506.8.93 硅酸盐岩石化学分析方法二氧化钛的测定中, 显色剂 3% 过氧化氢的加入量为 4mL, 而标准 GB/T 37632-2019 化学纤维二氧化钛测试中, 显色剂 3% 过氧化氢的加入量是 10mL, 显色剂过氧化氢的加入量对  $TiO_2$  含量测定的影响如何? 对此进行加入量 (5、10、15) mL 进行比较, 结果见下表:

显色剂过氧化氢的加入量对样品  $TiO_2$  含量测定的影响

3% $H_2O_2$ 加入量 / mL	$TiO_2$ 含量 / %	绝对误差 %
5	0.303	-0.001
10	0.304	0
15	0.303	-0.001

由上表可知, 显色剂加入量对  $TiO_2$  含量影响不大, 绝对差值  $\pm 0.020\%$  以内, 符合标准 GB/T 37632-2019 化学纤维二氧化钛测试中 3% 过氧化氢的加入量为 10mL 时检测重复性差值要求。

### 2.4 显色反应时间的确定及影响

显色反应时间与显色反应的快慢程度及生产络合物溶液颜色的稳定状态有关, 本文为确定显色反应时间, 在实验中配制一份显色溶液, 从加入显色剂起计时, 每隔几分钟测一次吸光度值, 结果变化不大。溶液在较长时间内均能保持稳定状态, 为此, 显色时间并不是本实验的关键控制点, 一般在显色 30min 后测试。

### 2.5 同一样品的绝对差值比较

用同一样品配置了 3 个溶液做平行试验, 绝对差值小

于 ±0.020%，检测结果符合 GB/T 37632-2019 化学纤维二氧化钛测试重复性要求，数据可信，详见下表：

同一样品的绝对差值

样品	TiO <sub>2</sub> 含量 (%)	绝对差值 (%)
1	0.305	0.001
2	0.304	0
3	0.303	-0.001
平均值	0.304	

### 3 结论与讨论

根据光的吸收定律，吸光度与吸光物质的含量成正比，这是文本进行定量检测的基础，也是根据这一原理进行展开阐述的。本文采用浓硫酸和强双氧水在加热条件下溶解聚酯切片，用过氧化氢为显色剂，将生成的黄色络合物 [TiO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> 溶液，在 410nm 波长下用紫外可见分光光度计测定钛含量，并对该方法进行了一系列的改进和完善，

最终确定溶液的酸度、显色剂的用量、显色时间、测定波长等条件。

本方法测试方便快捷，实验容易操作且经济省时，检测结果准确可信，绝对差值在 ±0.020% 以内，完全符合分析要求，满足生产所需。

#### 参考文献：

- [1] 武汉大学等. 分析化学 (第四版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [2] 郭德济等. 光谱分析法 (第二版)[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1994.
- [3] GB/T37632-2019. 化学纤维二氧化钛测试方法 [S]. 北京: 国家能源局, 2019.
- [4] GB/T14506.8-93. 硅酸盐岩石化学分析方法二氧化钛 [S]. 北京: 国家能源局.

(上接第 228 页)

### 2.2 设备技术性能

气化炉为煤气化的核心设备，用于水煤浆的加压气化，为合成氨生产提供粗原料气。我公司采用的气化炉为美国 GE 公司的德士古水煤浆气化专有技术。

气化炉正常工作时内部介质为 O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>S、N<sub>2</sub> 和炉渣，工作压力为 6.5MPa，设计压力为 7.15MPa，燃烧室工作温度为 1350℃，激冷室工作温度均为 250℃。

技术特性见表 1。

表 1 技术特性表

序号	项目	气化室	激冷室
1	工作压力 MPa (G)	6.5	6.5
2	设计压力 MPa (G)	7.15	7.15
3	壳体工作 / 最高温度℃	260/427	257
4	壳体设计温度℃	455	455
5	介质	高温煤气、熔渣	煤气、熔渣、黑水
6	液压试验压力 MPa	11.3	11.3
7	主要受压元件材料	SA387 GR11 CL2	SA387 GR11 CL2+ 堆焊 S.S
8	壳体直径 (mm)	Φi=2756	Φi=2756
9	壳体壁厚 (mm)	88	88+6
10	腐蚀余量 (mm)	6	3
11	封头壁厚 (mm)	50	
12	设备总长 (mm)	16400	
13	气化室容积 (m <sup>3</sup> )	~15	
14	气化室耐火衬里主要材质	向火面砖	高铬砖, 228mm
		支撑砖	铬刚玉砖, 200mm
		隔热砖	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 空心球砖, 100mm
15	容器类别	Ⅲ类 (A2)	
16	设备净重 (t)	设备净重量 (金属) 132,000kg 设备炉衬重量 (非金属) 75,000kg	

### 2.3 检修要点

根据近年对气化炉检修的情况，对气化炉检修的主要内容归纳总结如下：

#### 2.3.1 激冷室

激冷室内主要有上升管、下降管、激冷环、内环等部件，起到给高温粗煤气降温、除灰、冷却炉渣的作用，是气化炉检修的重要环节。主要检查以下部位：

- ①下降管是否冲蚀孔洞、高温变形。防止高温合成气不经过激冷室直接进入上升管外侧，造成托砖板温度升高；
- ②激冷环是否冲蚀孔洞、龟裂，流道是否堵塞。可能使激冷水直喷导致熔渣在渣口处激冷架堵塞渣口。也可能导

致下降管不能形成水膜而损坏；③检查内环冲蚀情况，是否开裂。内环开裂可能导致高温气体串入炉砖与壳体之间，使壳体烧穿；④上升管是否冲蚀孔洞、高温变形；⑤检查合成气出口管口处积灰情况，积灰过多将影响开车投料，容易堵塞合成气管道；⑥检查一圈托板是否有变形，变形严重将导致托砖板脱落，造成事故；⑦检查上升管与下降管之间支撑板及紧固螺栓情况；⑧检查上升管底部 8 条支撑腿及螺栓紧固情况；⑨ 4 根激冷水管拆卸，检查堵塞情况及法兰冲刷情况。

#### 2.3.2 燃烧室

燃烧室是水煤浆与氧气化学反应的腔室，是气化炉检修的管件部位，主要是各部位耐火砖的检查，具体如下：

- ①检查渣口砖及锥底砖冲刷情况并测量尺寸；
- ②检查筒体砖冲刷情况并测量；
- ③检查拱顶砖各层冲刷情况并测量尺寸；
- ④检查炉口砖冲刷情况；
- ⑤对各部位炉砖尺寸与标准尺寸对比，计算各部位炉砖冲刷量，评估换砖事宜；
- ⑥根据检查情况编制炉砖砌筑更换方案，按照方案执行。

#### 2.3.3 外部检查

气化炉外部检查也至关重要，关系到开车后是否泄漏、测点等是否准确，避免由此造成停车，主要如下：

- ①检查炉盖法兰密封面；
- ②检查炉盖及烧嘴紧固螺栓；
- ③炉体表面热藕是否有损坏；
- ④人孔法兰密封面及紧固螺栓情况。

### 3 结束语<sup>[1]</sup>

根据近年的运行及检修经验及规律摸索，可以合理的对气化炉运行周期及检修周期进行计划，时系统及设备运行在最合理的周期内。水煤浆气化工工艺中，确保整个系统安全稳定运行是一个非常重要的课题。就中海石油华鹤煤化有限公司的气化装置来说，根据单台气化炉运行情况，合理的计划安排单台气化炉的运行周期和备炉检修周期，提高备炉检修的质量，以便有计划地进行倒炉备炉，确保 2 开 1 备，是实现气化装置“安稳长满优”运行的关键所在。

#### 参考文献：

- [1] 闫富国. 浅析 GE 水煤浆气化装置检修要点 [J]. 化肥设计, 2012,50(3):40-42.