

# 精四氯化钛中氧碳杂质在线检测技术研究

王丽娟<sup>1</sup>, 刘正红<sup>1</sup>, 李 仪<sup>1</sup>, 朵云霞<sup>1</sup>, 魏治中<sup>1</sup>, 张滢元<sup>2</sup>, 宋光林<sup>2</sup>

(1. 洛阳双瑞万基钛业有限公司, 河南 洛阳 471003)

(2. 贵州省分析测试研究院, 贵州 贵阳 550014)

**摘要:** 利用红外光谱法对四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )中的氧碳杂质含量进行检测, 并成功将该检测方法应用于精  $\text{TiCl}_4$  的在线检测中。在线检测系统样品池由 2 个腔体串联组成, 光程分别是 10 mm 和 40 mm, 其中 10 mm 光程用于检测  $\text{CCl}_4$  含量, 40 mm 光程用于检测  $\text{COS}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{C}_6\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$  等化合物含量。样品池采用纯钛材质, 窗片采用  $\text{ZnSn}$  材质, 均具有较强的耐腐蚀性。实践证明, 该在线检测技术有效解决了精  $\text{TiCl}_4$  检测过程中接触空气水解的难题, 使精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质检测更加准确。

**关键词:** 精四氯化钛; 在线检测; 红外光谱法

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2022)01-032-04

## Research on On-line Detection Technology of Oxygen and Carbon Impurities in Refined $\text{TiCl}_4$

Wang Lijuan, Liu Zhenghong, Li Yi, Duo Yunxia, Wei Zhizhong, Zhang Yingyuan, Song Guanglin

(1. Luoyang Sunrui Wanji Titanium Industry Co., Ltd., Luoyang 471003, China)

(2. Guizhou Academy of Testing and Analysis, Guiyang 550014, China)

**Abstract:** The content of oxygen and carbon impurities in titanium tetrachloride ( $\text{TiCl}_4$ ) was detected by infrared spectroscopy, and this method was successfully applied to the on-line detection of refined  $\text{TiCl}_4$ . The sample cell of the on-line detection system consisted of two cavities in series, and the light path were 10 mm and 40 mm respectively. 10 mm light path was used to detect the content of  $\text{CCl}_4$ . 40 mm light path was used to detect the content of  $\text{COS}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ ,  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{CCl}_3\text{COCl}$ . The sample cell was made of pure titanium, and the window piece was made of  $\text{ZnSn}$ , which both had strong corrosion resistance. The practice shows that the on-line detection technology can effectively solve the problem of hydrolysis in air during the detection process of refined  $\text{TiCl}_4$ , and make the detection of oxygen and carbon impurities in refined  $\text{TiCl}_4$  more accurate.

**Key words:** refined titanium tetrachloride; on-line detection; infrared spectroscopy

四氯化钛( $\text{TiCl}_4$ )是生产海绵钛的主要原料, 精  $\text{TiCl}_4$  的质量在很大程度上决定着海绵钛的质量。我国海绵钛年产量位居世界第一, 但由于精  $\text{TiCl}_4$  分析检测水平较低, 无法有效控制其杂质含量, 导致海绵钛生产长期存在零级品率低、批次质量稳定性差等问题<sup>[1,2]</sup>。

美国、日本、俄罗斯等海绵钛生产大国为了控制精  $\text{TiCl}_4$  的质量, 均已将  $\text{CCl}_3\text{COCl}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 、

$\text{VOCl}_3$  等氧碳杂质纳入控制范畴。但因商业和技术保密, 尚未检索到这些国家关于精  $\text{TiCl}_4$  中杂质成分及含量分析检测的具体方法。目前, 我国精  $\text{TiCl}_4$  产品质量执行 YS/T 655—2016 标准, 该标准仅列出了对  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$  5 种杂质含量的要求。当镁还原精  $\text{TiCl}_4$  生产海绵钛时,  $\text{TiCl}_4$  中的微量杂质会被还原生成相应的杂质元素并混杂在海绵钛中。因此, 要生产出高品质的海绵钛, 必须严格控制精  $\text{TiCl}_4$  中的氧碳杂质含量。

由于  $\text{TiCl}_4$  性质极为活泼, 在空气中即会与水蒸气发生反应, 生成  $\text{HCl}$  和  $\text{TiOCl}_2$ 。因此, 在对精  $\text{TiCl}_4$

收稿日期: 2021-09-14

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合成果[2021]一般 105)

通信作者: 宋光林(1976—), 男, 研究员。

取样及检测时需隔绝空气，操作难度较大。某研究院提出了一种适用于检测精  $\text{TiCl}_4$  中杂质含量的红外分析方法<sup>[3,4]</sup>，并设计了专用红外吸收池。研究表明，利用该方法可以实现  $\text{TiCl}_4$  中  $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$  等氧碳杂质含量的快速分析，但仅适用于离线检测。为了实现对精  $\text{TiCl}_4$  质量的精确控制，亟需一套快速准确的在线检测分析方法。为此，本研究通过将红外分析法与在线自动分析系统相结合，实现了  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质的在线检测，可实时监控海绵钛生产原料精  $\text{TiCl}_4$  中的氧碳杂质含量，该检测方法对于控制海绵钛产品质量稳定性具有重要作用。

## 1 检测系统及原理

### 1.1 多通道在线分析系统

多通道在线分析系统主要由光源、样品池、参比池、傅立叶变换红外吸收光谱仪 (FTIR, 美国热电公司生产) 和工控机 (IPC) 等部分组成，如图 1 所示。光源发出的红外光经过斩波反射镜 M1 进入参比池，再经过斩波反射镜 M2 进入 FTIR，由 FTIP 采集光谱的参比能量曲线。将斩波反射镜 M1 从光路中移出，光源发出的红外光通过样品池，然后由光谱仪采集样品吸收后的能量曲线。采用工控机分析参比能量曲线和样品吸收后的能量曲线，计算样品的吸收光谱。斩波反射镜 M1 和 M2 由工控机控制，实现样品信号和参比信号的自动测量。

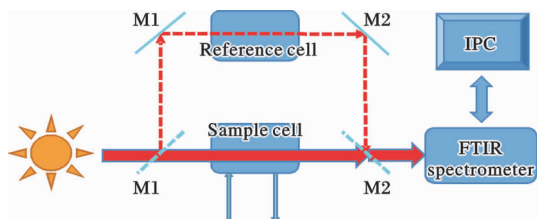


图1 多通道在线分析系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of multi-channel on-line analysis system

样品池和参比池结构相同，二者窗片均采用 ZnSn。管路系统和样品池均采用耐腐蚀的纯钛。红外分析仪箱体密闭，内充氮气保持正压，可有效避免空气中水分和  $\text{CO}_2$  的干扰。

样品池由 2 个腔体串联组成，一个光程为 10 mm，用来检测  $\text{CCl}_4$  的含量，另一个光程为 40 mm，用来检测  $\text{COS}$ 、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{C}_6\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$  的含量。

### 1.2 样品前处理系统

样品前处理系统包括钛材质的过滤器、冲洗装置和吹扫装置，如图 2 所示。其主要作用是清除样品中的颗粒物，定期清洗样品池和管道，避免样品池受到污染及管道堵塞，保障在线分析仪器的正常工作。样品前处理系统按流路可分为以下 3 个部分。

(1) 检测流路： $\text{TiCl}_4$  从主管道 1 或主管道 2 中经泵取出，经旋流过滤除去大颗粒物，依次进入纤维过滤器、恒温器、电磁阀、样品池，由 FTIP 进行在线检测，检测完毕后样品返回主管道。样品检测流路整体闭路循环，形成回路。

(2) 溶剂洗涤流路：关闭截止阀 V1，打开溶剂截止阀 V2，溶剂流经过滤器、恒温器、电磁阀、样品池，最后进入废液罐。溶剂洗涤流路用于定期清洗管道及过滤器中残留的固体杂质。

(3) 气体吹扫流路：吹扫过滤器、恒温器、电磁阀和样品池，保持整套系统畅通，无堵塞、无污染物残留。

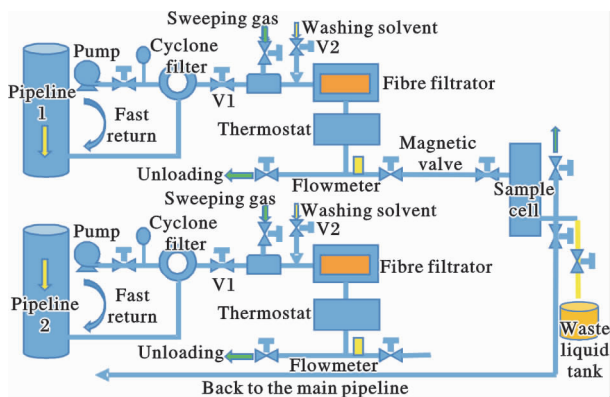


图2 样品前处理系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of sample pretreatment system

### 1.3 检测原理

采用红外光谱仪标定精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质的吸收波数 ( $\nu$ )，测定各氧碳杂质的吸光度值，然后利用物质红外吸光度值与物质浓度成正比的定律，计算各杂质的含量。杂质的定量分析分为内标法和外标法。外标法用于测定精  $\text{TiCl}_4$  中  $\text{VOCl}_3$  和  $\text{CCl}_4$  含量，内标法用于测定精  $\text{TiCl}_4$  中其他各杂质含量。其中，采用内标法计算时，先计算各杂质的摩尔吸收系数。根据朗伯比尔定律<sup>[6]</sup>，推导出摩尔吸收系数的计算公式如式(1)所示。

$$K = \frac{D - D_b}{Cd} \quad (1)$$

式中： $K$ 为杂质摩尔吸收系数， $L/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ； $D$ 为杂质吸收带光学密度，无量纲； $D_b$ 为杂质吸收带基线光学密度，无量纲； $C$ 为校准溶液中物质的摩尔质量， $\text{mol/L}$ ； $d$ 为吸收层厚度， $\text{cm}$ 。表1为计算得到的精  $\text{TiCl}_4$  中各氧碳杂质的摩尔吸收系数。

表1 精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质的摩尔吸收系数Table 1 Molar absorption coefficient of oxygen and carbon impurities in refined  $\text{TiCl}_4$ 

Impurity	$\nu/\text{cm}^{-1}$	$K/L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
$\text{VOCl}_3$	2061	0.25
$\text{COS}$	2043	190.9
$\text{COCl}_2$	1810	96.8
$\text{CS}_2$	1520	348
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	1301	10.5
$\text{CCl}_4$	765	6.2
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	1115	48
$\text{TiOCl}_2$	1184	1.35
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	1422	109
$\text{SOCl}_2$	1241	98.96
$\text{CCl}_3\text{COCl}$	1808	48.94

根据朗伯比尔定律<sup>[6]</sup>计算吸光物质的浓度，如式(2)所示。

$$c = \frac{A}{Kb} \quad (2)$$

式中： $c$ 为吸光物质的浓度， $\text{mol/L}$ ； $A$ 为吸光度，无量纲； $b$ 为吸收层厚度， $\text{cm}$ 。

以  $\text{VOCl}_3$  为内标，通过摩尔吸收系数内标法计算其他杂质含量，计算公式如式(3)所示。

$$c_i = \frac{c_{\text{VOCl}_3} A_i K_{\text{VOCl}_3}}{A_{\text{VOCl}_3} K_i} \quad (3)$$

## 2 方法验证

### 2.1 干扰性验证

选择具有代表性的3种杂质—— $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ ，进行检测方法的干扰性验证。在精  $\text{TiCl}_4$  中分别加入  $\text{TiOCl}_2$  1429  $\text{mg/kg}$ ， $\text{VOCl}_3$  238  $\text{mg/kg}$ ， $\text{CCl}_4$  198  $\text{mg/kg}$ 。其中， $\text{TiOCl}_2$  以  $\text{H}_2\text{O}$  的形式加入，反应式为： $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{TiOCl}_2 + 2\text{HCl}$ 。表2为精  $\text{TiCl}_4$  加标  $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  前后杂质检测结果。从表2可以看出，11种杂质的检测结果中，相对标准偏差(RSD)在3%~20%之间，其中  $\text{SOCl}_2$  偏差最

大， $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  次之。造成偏差较大的原因为杂质含量较低，杂质峰面积较小，导致偏差增大。其他杂质的标准偏差均 $\leq 10\%$ ，说明杂质之间的相互干扰较小，红外在线检测方法可行。

表2 精  $\text{TiCl}_4$  加标  $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  前后杂质检测值Table 2 Values of impurity in refined  $\text{TiCl}_4$  before and after adding  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$ 

Impurity	Primitive	Incremental	Incremental	Incremental	RSD /%
	$\text{TiCl}_4/$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{TiOCl}_2/$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{VOCl}_3/$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{CCl}_4/$ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	
$\text{COS}$	0.34	0.30	0.33	0.33	5
$\text{COCl}_2$	2.74	2.75	2.8	2.59	3
$\text{CS}_2$	0.45	0.51	0.46	0.47	6
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	1.94	2.22	2.16	2.05	6
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	0.54	0.72	0.54	0.55	15
$\text{TiOCl}_2$	684	1890	683	587	8
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	ND	ND	ND	ND	—
$\text{SOCl}_2$	0.35	0.43	0.3	0.27	20
$\text{VOCl}_3$	26.6	32.09	308.6	28.7	10
$\text{CCl}_4$	26.4	31.99	27.6	186.4	10
$\text{CCl}_3\text{COCl}$	9.6	11.5	10.8	9.9	8

ND: not detected.

### 2.2 回收率测定

对  $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$  和  $\text{CCl}_4$  进行相对回收率测定，结果见表3。从表3可知， $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$  的相对回收率在81%~118%之间，满足生产需求。其中， $\text{TiOCl}_2$  回收率偏低，其原因是实验采用  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{TiCl}_4$  反应生成  $\text{TiOCl}_2$ ， $\text{TiOCl}_2$  在室温  $\text{TiCl}_4$  中的溶解度较小，仅为0.65  $\text{g}^{[5]}$ ，部分以颗粒物的形式存在，因此回收率偏低。 $\text{CCl}_4$  回收率偏低和  $\text{VOCl}_3$  回收率偏高的原因是由于二者均为微量加标，产生的偏差相对较高所致。

表3  $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$  和  $\text{CCl}_4$  相对回收率Table 3 Relative recovery of  $\text{TiOCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_3$  and  $\text{CCl}_4$ 

Impurity	Original value/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Measured value/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Recovery value/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Scalar addition/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	Recovery rate/ %
$\text{TiOCl}_2$	684	1890	1206	1429	84
$\text{VOCl}_3$	26.6	308.6	282	238	118
$\text{CCl}_4$	26.4	186.4	160	198	81

### 3 应用

该套氧碳杂质在线检测系统已在某公司海绵钛生产线上应用近 2 年。由于系统中采用了耐腐蚀的 SnZn 窗片，同时样品池采用纯钛材质，在使用过程中未出现泄漏、腐蚀、堵塞等问题，运行良好。该系统有效解决了  $\text{TiCl}_4$  与空气接触水解的难题，使检测结果更加准确，可基本满足质量检测控制的要求。表 4 为连续抽取 4 批次精  $\text{TiCl}_4$  的氧碳杂质检测结果。从表 4 可以看出，检测数据相对稳定。

表 4 连续批次精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质含量 (mg/kg)

Table 4 Content of oxygen and carbon impurities in continuous batches of refined  $\text{TiCl}_4$

Impurity	153 <sup>#</sup>	154 <sup>#</sup>	155 <sup>#</sup>	156 <sup>#</sup>
COS	8.44	6.4	8.36	7.55
$\text{COCl}_2$	0.72	0.67	0.61	0.6
$\text{CS}_2$	0.58	0.55	0.48	0.6
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	6.04	5.68	5.24	6.02
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	1.09	1.02	0.96	0.98
$\text{TiOCl}_2$	74.98	72.33	70.01	71.44
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	0.027	0.025	0.023	0.025
$\text{SOCl}_2$	0.309	0.291	0.269	0.299
$\text{CCl}_4$	21.03	17.97	18.46	19.23
$\text{VOCl}_3$	1.31	6.54	10.25	2.78
$\text{CCl}_3\text{COCl}$	11.67	13.89	11.78	12.22
Total	126.20	125.37	126.44	121.74

对比精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质含量与海绵钛质量发现，精  $\text{TiCl}_4$  中杂质总含量与海绵钛中氧碳元素含量呈一定的相关性，即随着精  $\text{TiCl}_4$  中杂质含量的升高，海绵钛中的氧碳含量也呈升高趋势，当精  $\text{TiCl}_4$  中杂质总含量  $> 200 \text{ mg/kg}$  时，海绵钛中氧含量  $> 0.05\%$  的占比较大。据此，制定了精  $\text{TiCl}_4$  在线检测氧碳杂质控制标准，如表 5 所示。该标准规定，如果精  $\text{TiCl}_4$  中单个化合物含量超标 20%，或总含量超过  $200 \text{ mg/kg}$ ，必须返精馏塔重新精制，直至合格后再用于海绵钛生产。

该套在线检测系统可用于实时监控精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质含量，便于发现问题并及时处理，从而避免因精  $\text{TiCl}_4$  中碳氧杂质含量过高而导致海绵钛中杂质含量超标。生产实践证明，采用该套在线检测系统

表 5 精  $\text{TiCl}_4$  在线检测杂质控制标准 ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Table 5 Impurity control standard for refined  $\text{TiCl}_4$  on-line monitoring device

Impurity	Content	Impurity	Content
COS	$\leq 10$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\leq 0.5$
$\text{COCl}_2$	$\leq 1$	$\text{SOCl}_2$	$\leq 0.5$
$\text{CS}_2$	$\leq 1$	$\text{CCl}_4$	$\leq 20$
$\text{C}_6\text{Cl}_6$	$\leq 7$	$\text{VOCl}_3$	$\leq 10$
$\text{Si}_2\text{OCl}_6$	$\leq 2$	$\text{CCl}_3\text{COCl}$	$\leq 20$
$\text{TiOCl}_2$	$\leq 85$	Total	$\leq 200$

后，精  $\text{TiCl}_4$  质量得到了控制，有效避免了因精  $\text{TiCl}_4$  中氧碳杂质不受控而导致海绵钛中氧碳含量超标的现象，保证了产品质量的稳定性。

### 4 结论

(1) 采用红外法测定精  $\text{TiCl}_4$  中 COS、 $\text{COCl}_2$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{C}_6\text{Cl}_6$ 、 $\text{Si}_2\text{OCl}_6$ 、 $\text{TiOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{VOCl}_3$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{COCl}$  等氧碳杂质的含量，并开发了在线检测系统，有效解决了  $\text{TiCl}_4$  与空气接触水解的难题，使检测更加准确，可基本满足质量检测控制的要求。

(2) 样品池内部由 2 个腔体串联组成，光程分别是 10 mm 和 40 mm，10 mm 光程主要用来检测  $\text{CCl}_4$  含量，40 mm 光程主要检测其他 10 种化合物含量。

(3) 样品池直接与生产管线相连接，实现了在线密闭检测。

### 参考文献 References

- [1] 阎守义. 我国海绵钛生产工艺改进途径分析[J]. 钛工业进展, 2012, 29(1): 1-4.
- [2] 王嵩. 联合法生产海绵钛过程中氧含量的控制研究[J]. 钛工业进展, 2014, 31(5): 36-40.
- [3] 宋光林, 罗运军, 李晋庆, 等. 一套红外池测定精四氯化钛中二氯氧钛的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(12): 3427-3430.
- [4] 宋光林. 精四氯化钛中主要杂质的分析及其工艺控制研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
- [5] 李水娥, 张金柱, 李容. 氧杂质含量对海绵钛产品质量的影响研究[J]. 轻金属, 2010(6): 55-57.
- [6] Song G L, Luo Y J, Li J Q, et al. Determination of carbon dioxide in refined titanium tetrachloride by infrared spectroscopy [J]. Advanced Materials Research, 2014, 997: 475-479.