

炼油装置酸性水氯离子检测方法改进和应用

杨瑞彬

中国石化塔河炼化有限责任公司 新疆 库车 842000

摘要: 2021年以来,受进厂原油盐含量上升的影响,常压焦化、加氢装置腐蚀结垢现象频发,在排查和消除氯腐蚀的过程中,对酸性水中氯离子的检测显得尤为重要。本文对现有的氯离子检测手段和方法进行比对和试验,提出了GB/T 11896硝酸银滴定法和HJ84-2016水质无机阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₃²⁻、SO₄²⁻)测定的离子色谱法存在的弊端和问题,并改进建立适合装置酸性水中氯离子检测的方法,通过加标样品的验证确定了方法的准确性和重复性,完善了现有方法测定酸性水中氯离子的不足,为各装置排查氯腐蚀提供可靠数据。

关键词: 炼油装置;酸性水;氯离子;检测

1 实验部分

1.1 各装置酸性水样品外观

根据目前公司各装置待检测的酸性水样品来看,样品均有不同程度淡绿色(微黄)、微浑浊、有较大刺激性气味的液体。

1.2 各装置酸性水性质分析

根据生产实际,有针对性的选择了当前生产装置主要酸性水进行了性质分析,同时采用GB/T 11896滴定法、HJ 84离子色谱法进行比对检测,分析结果见表1。

表1 主要项目监测分析表

样品名称	V2018	V2019	V202	V103	V102
PH	8.80	8.57	8.47	8.29	8.55
硫化物, mg/L	4710	4340	5432	7686	5690
氨氮, mg/L	3940	4931	4819	4710	2772
氯离子, mg/L	GB/T 11896	490	349	358	319
	HJ 84	92.1	51.5	29.5	59.9

上表数据可看出,各装置酸性水呈碱性,硫化物含量约为4340mg/L-7686mg/L;氨氮含量约为2772mg/L-4931mg/L,硫化物和氨氮含量较高。采用硝酸银滴定法直接测定样品时,测定结果较高,且与离子色谱法检测结果没有可比性。

1.3 实验方法

因水样受硫化物、氨氮等有机污染物影响,采用标准给定的样品前处理方法对水样进行处理,分别采用硝酸银滴定法、离子色谱法对待测水样进行测试。并通过对比样品性质分析,建立了适用于酸性水中氯离子检测的方法。并对方法的准确度和精密度进行验证。

2 结果与讨论

2.1 硝酸银滴定法的研究

采用硝酸银滴定法^[1]测定水中氯化物,根据方法要求,可以测定天然水和经过去干扰的生活污水或工业废水,适用的浓度范围为10-500mg/L,也可经稀释后扩大测定范围。将样品的PH值调整待6.5-10.5 PH单位,以铬酸钾为指示剂用0.02mol/L的硝酸银标准溶液滴定氯含量,通过消耗的体积减去空白计算氯化物浓度。

2.2 试剂材料

2.2.1 硝酸银直接滴定法

根据目前生产装置检测计划,选择以下6个主要监控的酸性水样开展比对分析。采样硝酸银滴定法直接测定待测酸性水,观察滴定终点是否正常,确认分析结果的准确性和精密度。

分析结果显示,当前各装置的样品受颜色、有机物、铵盐及硫化物等干扰,采用直接滴定法无法确定样品的分析结果。当取样量为10ml,滴定时样品变成黑色,无法判断终点;当取样量为5ml时,终点颜色为红棕色不显著,分析结果偏差大;当取样量为1ml时,终点颜色基本正常,但因消耗标准溶液的体积小导致分析误差较大。见于以上影响,按照GB/T 11896给定的样品处理方法,对各装置酸性水样品进行去除颜色、有机物和硫化物等条件试验,确保分析结果准确可靠。

2.3 对水样进行预处理,再用硝酸银滴定法测定

取50ml水样到250ml锥形瓶中,根据样品颜色深浅加入1-3ml氢氧化铝悬浮液,震荡过滤以消除颜色对滴定终点的影响,经处理后样品褪色为浅灰色,加完铬酸钾指

示剂后滴定时，出现棕绿色导致无法判断终点。

因样品含有机物且色度较高，因此采用高温灼烧法消除有机物及颜色的影响。取50ml样品于瓷蒸发皿中，调节PH值8-9，置水浴蒸干后放入马福炉中600℃下灼烧1h，冷却后润洗转移至锥形瓶中约50ml，调节PH值7左右采用滴定法分析。从分析数据看出，经灼烧处理后样品颜色澄清，滴定终点明显。分析结果最大相对差为21.4%，重复性无法满足滴定分析10%的误差，且由于灼烧过程中造成样品损失，致使分析结果偏低。

10g/L的氢氧化钠溶液将水样调至PH 7-9，加入约1ml 30%过氧化氢摇匀，反应一分钟后加热至水样微沸冒泡以除去多余的过氧化氢，再采用硝酸银标准溶液滴定分析。样品经与过氧化氢反应后颜色清澈，大部分硫离子被去除。加指示剂滴定，终点呈红棕色或棕绿色，无法确定终点。

2.4 采用离子色谱法比对实验

样品经样品盘通过蠕动泵带入系统，经阴离子色谱柱交换分离，抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，采用峰高或峰面积定量。当样品含量较高时，需采用稀释法确保样品满足分析曲线的要求。根据样品杂质情况，需经一次性水系微孔滤膜针筒过滤器进行过滤1-3

次后待测。当进样量为25ul时，该方法氯离子的检测下限为0.028mg/L。分析前，用实验用水代替样品，按照与样品的制备相同步骤制备实验室空白试样并进行测定，确保仪器基线稳定。

2.5 设备及材料

2.5.1 比对实验

分析数据显示，采用离子色谱仪^[2]分析氯含量较高的样品时，主要受样品性质和杂质含量影响，分析结果的重复性较差；采用250mg/L的氯离子标样对分析数据的准确性进行验证，分析结果重复性不满足要求，最大相对差31.3%，分析结果偏低。因此，采用离子色谱仪直接分析酸性水不可行，受其它污染物含量影响，针对氯离子含量大于50mg/L的样品该方法不是最佳选择。

2.5.2 样品前处理后采用离子色谱法分析

对于氯离子含量小于50mg/L的样品，采用加热板直接消解法，取50ml酸性水于100ml锥形瓶中，于电热板上加热消解（控制温度，使得保持微沸状态），直至近干后，加入10ml一级水溶解，并经0.45um滤膜过滤并定容至50ml容量瓶中，混匀后采用离子色谱仪进行分析，分析结果满足重复性和再现性的要求^[3]。

表2 前处理后离子色谱分析回收率实验（单位：mg/L）

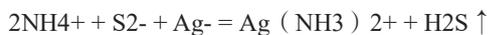
样品名称/加标浓度	分析结果					平均值	回收率，%
V102前处理后离子色谱分析	10mg/L	11.6	11.8	12.7	11.3	11.8	86.7
	30mg/L	32.1	31.5	30.6	31.9	31.5	89.1
	50mg/L	49.9	52	51.7	52.6	51.6	91.2

2.6 硝酸银滴定法测定酸性水的方法改进

根据生产工艺和酸性水样品组成分析，样品中氨氮、硫化物含量高，易生成氯化铵和硫化铵，造成分析终点无法识别。去除硫化物和氨氮类是检测分析的前提。采用湿法消解，酸性水样品通过加硫酸氧化反应的方法去除硫化物，并煮沸消解分解水样中有机物，降低分析干扰。再用硝酸银标准滴定溶液滴定，根据消耗体积计算氯离子浓度。

2.6.1 实验过程

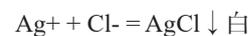
试样处理：因各装置酸性水中含较高S²⁻和NH₃-N，S²⁻含量高达7000mg/L，NH₃-N含量达3600mg/L。在这种情况下，仅用双氧水氧化，很难处理好样品。由于S²⁻和NH₄⁺的共同作用，硝酸银滴下去根本不出现任何沉淀，因为发生了以下反应：



吸取10.00ml装置酸性水样于250ml锥形瓶中，加蒸馏水稀释至50ml。首先用硫酸溶液（1+35）酸化反应

5min，使绝大部分S²⁻变成H₂S释放出去。调节样品PH为8-10左右，用双氧水氧化处理剩余的S²⁻，在加热煮沸5min将NH₄⁺除掉。加入铬酸钾指示剂用0.0200mol/L硝酸银标准滴定溶液滴定至砖红色出现为终点，减去用实验用水做空白^[4]消耗体积后计算结果。

反应式为：



采用该方法对含有硫化物和氨氮的标准样品进行加热反应时间的确定，因为样品酸化处理去除硫化氢后，加热煮沸以去除有机物和剩余硫的干扰。

从分析数据判断，加热时间太短反应不完全，滴定过程无法完成。当反应进行到一定程度时，分析结果偏高。而当加热反应到30分钟时，样品经冷却后测定，分析结果与实际标样浓度相当，因此该方法选择加热反应30min。

2.6.2 改进方法准确度验证

采用含有约1500mg/L的硫化物和4300mg/L的氨氮的标准样品对分析方法的准确性进行验证。采用改进实验方法进行测定,对250mg/L标样进行六次重复测定,其相对标准偏差为2.79%,且分析结果的误差仅为1mg/L,准确性满足滴定分析要求。

2.6.3 改进方法精密度确认

采用含有约1500mg/L的硫化物和4200mg/L的氨氮的

表3 采用改进方法对酸性水检测结果(单位:mg/L)

样品名称	V2018	V2019	V201	V202	V103	V102
第一次	93.1	81.6	79.6	69.2	121	96.3
第二次	89.3	86.2	82.9	64.8	116	99.1
第三次	87.0	83.9	86.4	66.3	113	102
平均值	89.8	83.9	83.0	66.8	116	99.3
最大相对差, %	6.79	5.48	8.20	6.59	6.86	6.24

表3数据显示,样品经硫酸处理后采用滴定法测定,对具有代表性的酸性水进行检测,滴定终点颜色显著,分析结果满足滴定分析重复性要求。

结语

(1)建立了样品预处理硝酸银滴定法测定酸性水的方法,采用硫酸氧化消解样品,并借以过氧化氢处理硫离子,再加热煮沸以去除铵根离子,减少其对分析终点判断的影响,对污染物浓度较高、氯离子含量为0-500mg/L的样品分析时,能够得到较好的重复性和准确度。

(2)对于污染物浓度较高的样品,当氯离子小于50mg/L时,采用离子色谱仪分析氯离子时,需要进行样品前处理,经0.45um滤膜过滤后测定,其重复性和再现

标准样品,浓度分别为100mg/L、300mg/L、500mg/L,用硝酸银直接滴定法和改进方法进行重复性和准确度的验证。通过比对验证,该方法适用于炼油装置含硫、氨氮等有机物较高的水中氯离子的测定。硝酸银直接滴定法的误差为31.0%,而改进方法的误差最大为3.0%,结果准确可靠,重复性满足实验要求^[5]。

性符合要求;当氯离子较高时,受仪器检测系统结盐及稀释倍数的影响,分析结果的重复性较差。

(3)样品中含硫化物、氨氮较高时,对氯离子检测的影响较大,仅采用过氧化氢去除硫化物不能完全去除干扰,滴定终点仍然无法判断。

参考文献

- [1]GB/T 11896水质氯化物测定硝酸银滴定法[S].
- [2]HJ 84水质无机阴离子的测定离子色谱法[S].
- [3]GB/T 601-2016化学试剂标准滴定溶液的制备[S].
- [4]GB/T 6682分析实验室用水规格和试验方法[S].
- [5]GB/T 6379.6-2009测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第6部分:准确度值的实际应用[S].