

# 脱硫系统中碱液及含硫污水 氯离子含量测定方法的研究

魏海仓, 薛 华

(兰州石化公司质检部炼油产品质检室, 甘肃 兰州 730060)

**摘 要:**主要研究了兰州石化公司炼油厂300万t/a烟气脱硫装置中碱液及含硫污水中氯离子含量的测定方法,结合烟气脱硫系统工艺特点,在银量沉淀滴定法(莫尔法)的基础上设计制定了相应的分析方法。并对该分析方法的准确度和精密度进行了考察。同时拓宽了检测范围,并使用该方法和其他分析方法进行了对比,结果表明,该方法的准确度较好,可及时准确的配合生产分析。

**关键词:**脱硫系统;碱液;含硫污水;氯离子

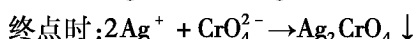
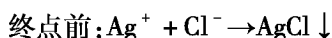
**中图分类号:**TQ113

因适用范围与目的的不同,对氯离子测定方法有多种,例如,银量沉淀滴定法(莫尔法)、离子色谱法,共沉淀富集分光光度法等,其中以莫尔法的应用最为广泛。GB/T 15453-2008《工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定》,其测定范围为(5~150)mg/L,而公司脱硫系统中碱液及含硫污水中氯离子含量远远高于该方法的测定范围,并且由于脱硫系统中各种杂质离子较多,对于滴定终点的判断有一定的影响,因此,增加了含硫污水的预处理,进一步优化试验条件,拓宽硝酸银莫尔法的检测范围,及时配合生产分析。

## 1 方法原理

银量沉淀滴定法(以下简称莫尔法)是以铬酸钾为指示剂,用硝酸银滴定氯化物中的氯离子,首先水中氯离子与加入的硝酸银溶液作用,能定量析出溶解度很小的白色沉淀氯化银,当氯离子完全被沉淀之后,加入微量的银离子与指示剂铬酸钾反应生成砖红色沉淀铬酸银,因此溶液由黄色变为稍带砖红色,反应已经到达终点。

其相关的反应方程式为:



## 2 试验步骤

### 2.1 过滤

取20mL样品用中速滤纸进行过滤,完全过滤后移取1mL的滤后样品于250mL三角烧瓶中,加入50mL的蒸馏水,混匀。

### 2.2 含硫污水中氯离子含量的测定

#### 2.2.1 预处理

将装有滤后样品的三角烧瓶放在电炉上加热,加热5min后冷却至室温,用1+10的硝酸调节溶液的pH值为2~3之间,煮沸2min后冷却至室温,再加入2mL的30%(质量分数)过氧化氢溶液,煮沸2~3min后冷却至室温。如煮沸过程中水分蒸发过多,可补加蒸馏水,保持三角烧瓶的水量在50mL左右。

#### 2.2.2 滴定

将经过预处理后的样品先加入2滴酚酞指示剂,先加入0.5mol/L氢氧化钠溶液调节颜色至红色,再用1+300硝酸调节样品pH值,使红色刚好为无色,加入2mL铬酸钾溶液,不断摇动混合均匀,用硝酸银标准溶液进行滴定,直至砖红色出现为止,读取消耗体积 $V_1$ 。取50mL蒸馏水进行空白试验,读取消耗硝酸银标准溶液体积 $V_0$ 。

### 2.3 碱液中氯离子含量的测定

取1mL碱液于250mL三角烧瓶中,加入50mL蒸馏水,先用1+10硝酸滴定样品至红色快褪去时,再用1+300硝酸调节样品调节pH值,使红色刚好为无色,加入2mL铬酸钾溶液,不断摇动混合均匀,用硝酸银标准溶液进行滴定,直至砖红色出现为止,读取消耗体积 $V_1$ 。取50mL蒸馏水进行空白试验,读取消耗硝酸银标准溶液体积 $V_0$ 。

### 2.4 结果计算

氯离子含量 $W$ (mg/L)按(1)式计算:

$$\text{氯离子含量 } W = \frac{(V_1 - V_0)cM}{1000V} \times 10^6 \quad (1)$$

式中:  $V_1$ ——试样消耗硝酸银的体积, mL;  
 $V_0$ ——空白消耗硝酸银的体积, mL;  
 $V$ ——试样的体积, mL;  
 $C$ ——硝酸银标准溶液浓度, mol/L;  
 $M$ ——氯的摩尔质量, 35.45g/mol。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 含硫污水的预处理

对含硫污水进行预处理, 必须除去循环液中干扰氯离子测定的  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等因素。针对样品中含有一定量杂质, 本实验首先采用过滤方法消除杂质离子的干扰, 用中速滤纸将水样过滤后, 移取一定量的水样于三角烧瓶中, 置于电炉上加热, 再用硝酸调节水样, 继续加热除去  $\text{S}^{2-}$  和残余的  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等干扰物质由随后加入的过氧化氢转化, 处理后的溶液加入氢氧化钠, 溶液呈碱性, 加入酚酞后调节溶液 pH 值至无色即可进行分析。处理步骤见表 1。

表 1 含硫污水杂质的去除及其相关反应

预处理步骤	杂质离子的去除及其相关的反应
过滤	除去含硫污水的粉尘和一些固体杂质
直接置于电炉上加热	除去 $\text{NH}_3$ 和一部分的 $\text{S}^{2-}$ $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{H}_2\text{S}$ 继续加热除去 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{S}^{2-}$
用硝酸调节水样, pH 值为 2~3	$2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{CO}_3$ $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{H}_2\text{S}$ 氧化除去 $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,
加过氧化氢	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

#### 3.2 实验条件的考察

表 3 加热时间的选择考察

二段加热时间(沸腾后)(min)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
氯离子含量(mg/L)	153.38	130.14	120.48	101.17	103.89	104.15

表 4 加热时间的选择考察

三段加热时间(沸腾后)(min)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
氯离子含量(mg/L)	130.04	125.16	115.48	101.17	102.89	101.75

加入过氧化氢溶液主要是氧化除去  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  离子, 使用含硫污水样品对过氧化氢溶液的加入量进行考察, 如图 1 所示。

#### 3.2.3 调节溶液 pH 值的选择

试样过程中加入硝酸后调节 pH 值, 为了去除

#### 3.2.1 加热时间的选择

分析过程中对样品处理的加热一共进行了 3 次, 具体加热要求见表 2。

表 2 加热时间的选择考察

加热时间段	目的
1	除去样品中的 $\text{NH}_3$ 和一部分的 $\text{S}^{2-}$ $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} = \text{H}_2\text{S}$
2	加热除去 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{S}^{2-}$
3	除去残余和转化 $\text{NH}_4^+$

##### 1) 一段加热时间的选择

一段加热主要为除去样品中含有部分的  $\text{NH}_3$  和一部分的  $\text{S}^{2-}$ , 将样品过滤稀释后进行加热, 3~4min 后可看到样品中的黄色明显消退, 4min 后样品呈乳白色或无色, 因此确定一段加热时间为 5min。

##### 2) 二段加热时间的选择

二段加热主要是在用硝酸调节水样后除去残余的  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$ , 因此, 加热时间不宜过长。利用实际样品使用加标法配制 100mg 标样进行氯离子含量的考察, 见表 3。

由表 3 可以看出, 二段加热在 2min 后测定结果接近标准值, 加热时间过长会使剩余的液体过少, 因此选择二段加热时间为 2min。

##### 3) 三段加热时间的选择

三段加热主要是除去残余和转化  $\text{NH}_4^+$ , 利用实际样品使用加标法配制 100mg 标样进行氯离子含量的考察, 见表 4。

由表 4 可知, 三段加热在 2min 后测定结果接近标准值, 而在微沸 2~3min, 不宜剧烈沸腾, 否则会导致过氧化氢的分解, 氧化时间过短又达不到氧化的目的, 因此控制三段加热时间微沸在 2~3min。

#### 3.2.2 过氧化氢溶液加入量的选择

水样中的杂质离子铵离子和硫离子。

调节 pH 值较小时会浪费试剂的用量, pH 过高又达不到去除杂质的目的。而酸性条件还为下一步过氧化氢的氧化提供了一定的氧化环境。使用含硫污水样品对 pH 值调节范围进行考察, 如图 2 所示。

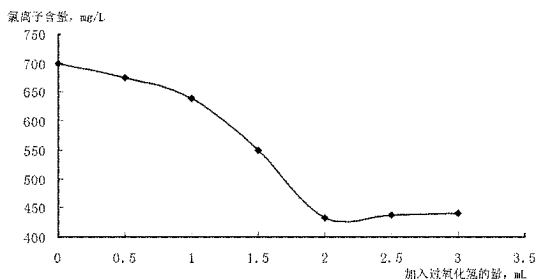


图 1 不同过氧化氢量与测定氯离子含量的关系

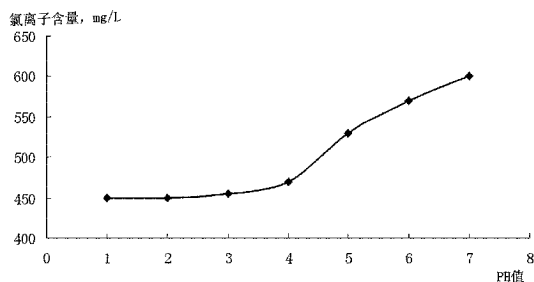


图 2 氯离子含量测定与 pH 关系

由图 2 可知,在 pH 值为 1.0~3.0,其测得氯离子含量基本保持一致,若 pH 值为 1 时,其不仅消耗酸的量比较多,而且在后续反滴步骤中调节 pH 时会消耗更多的试样,这样会造成试剂的浪费。因此,在用酸调节 pH 值时,最佳的 pH 值为 2~3。

### 3.2.4 指示剂用量的选择

指示剂的加入量对滴定终点的影响尤为重要,  $K_2CrO_4$  用量太大时使终点提前到达导致负误差,而用量过小时终点拖后导致正误差。而实验要使终点在化学计量附近出现,溶液中  $CrO_4^{2-}$  离子的合适浓度可由相关的两个浓度积常数计算出来:

$$C(Ag^+) = C(Cl^-) = (1.8 \times 10^{-10})^{1/2} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ (mol/L)}$$

$$C(CrO_4^{2-}) = (2.0 \times 10^{-12}) / (1.3 \times 10^{-5})^2 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ (mol/L)}$$

即溶液中  $CrO_4^{2-}$  离子的合适浓度为  $1.2 \times 10^{-2}$  mol/L。经试验测定加入指示剂铬酸钾 2.0mL 时,其溶液中铬酸钾的浓度为  $(2.0\text{mL} \times 50\text{g/L}) / (155\text{g/mol} \times 50\text{mL}) = 1.2 \times 10^{-2}$  (mol/L) 与溶度积原理计算得到的加入量符合,而且还有利于观察终点颜色的变化。

经过试验条件的选择,得到的最佳试验条件,见表 5。

## 3.3 检测限的确定

### 3.3.1 检测下限的确定

使用加标法分别配制 100、80、60、50、40、30、20mg/L 7 个氯离子标样进行测定,如图 3 所示。

表 5 试验条件的汇总

名称	最佳实验条件
加热时间	对样品直接加热需 5min 加入酸后微沸 2min 加过氧化氢后微沸 2~3min
加过氧化氢的量	2mL
溶液 pH 值	加酸调节至 pH 值为 2~3
指示剂的用量	加铬酸钾的量 2mL

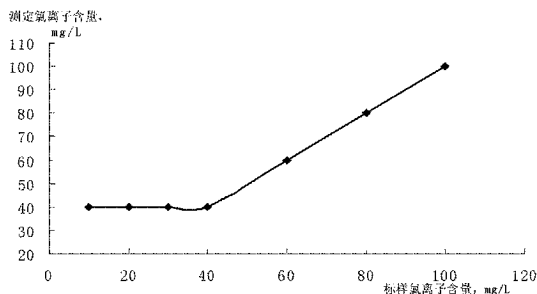


图 3 不同标样测得氯离子含量趋势

从图 3 可以看出,氯离子含量低于 40mg/L 时,测定结果基本保持稳定不变,氯离子含量在  $\geq 40\text{mg/L}$  时测定结果保持线性关系,因此,可以确定该方法测定氯离子检测下限为 40mg/L。

### 3.3.2 检测上限的确定

由于碱液样品氯离子含量测定结果上限接近于  $1.0 \times 10^4\text{mg/L}$ ,因此,为准确确定氯离子测定的检测上限,分别配置氯离子含量为  $1.0 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^4$ 、 $1.2 \times 10^4$ 、 $1.3 \times 10^4$ 、 $1.4 \times 10^4$ 、 $1.5 \times 10^4$ 、 $1.6 \times 10^4$ 、 $1.7 \times 10^4$ 、 $1.8 \times 10^4$ 、 $1.9 \times 10^4$ 、 $2.0 \times 10^4\text{mg/L}$  等 11 个氯离子标准样品进行测定,如图 4 所示。

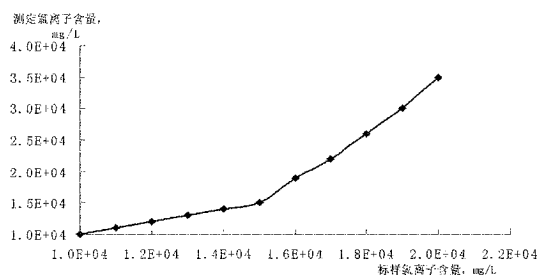


图 4 不同标样测得氯离子含量趋势

从图 4 可以看出,当氯离子含量大于  $1.5 \times 10^4\text{mg/L}$  时,测定结果不呈线性,与标准值偏离较大,分析其原因,是由于氯离子含量达到一定量时,硝酸银带正电的胶团带正电的胶团吸附负电荷铬酸根离子,即使振摇也不会脱离胶团,造成指示剂的量减少,终点拖后,从而硝酸银消耗量增多,导致测得结果偏高。因此该方法的上限为  $1.5 \times 10^4\text{mg/L}$ 。

### 3.4 准确性实验

利用实际样品使用加标法分别配制 100、150、200、250mg 标准氯离子溶液标样,结果见表 6、7。

表 6 含硫污水中氯离子含量平行性测定

加入标准 Cl <sup>-</sup> (mg)	氯离子含量(mg/L)			检测平均值	回收率(%)
	1	2	3		
100	99	101	97	99.0	100.00
150	149	150	151	150.0	100.00
200	200	203	198	200.3	100.79
250	253	252	245	250.0	100.14

表 7 碱液中氯离子含量平行性测定

加入标准 Cl <sup>-</sup> (mg)	氯离子含量(mg/L)			检测平均值	回收率(%)
	1	2	3		
100	100	102	98	100.0	100.00
150	148	152	151	150.3	100.22
200	197	203	201	200.3	100.67
250	252	248	248	249.3	99.73

从表 6、7 中可以看出,不同浓度的加标氯离子回收率在 99.0% ~ 101% 范围内,说明线性较好,氯离子预处理过程中基本无损失。

### 3.5 精密度考察

收集 10 个不同的碱液和含硫污水样品,在三个实验室进行精密度考察,测定结果见表 8、9。

表 8 水样中氯离子含量精密度的测定

试样 编号	(东化)化验员一		(助剂)化验员二		(西化)化验员三	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2
样品 1	421.04	418.24	425.96	423.19	419.02	421.30
样品 2	410.59	413.74	413.79	415.35	409.67	411.95
样品 3	470.25	472.47	475.10	477.27	471.38	475.06
样品 4	506.29	508.84	510.48	512.00	499.46	502.91
样品 5	468.39	467.39	473.05	475.93	470.36	472.07
样品 6	493.04	489.12	497.29	499.20	492.73	498.06
样品 7	514.05	513.29	519.05	522.08	512.73	518.57
样品 8	500.45	501.36	503.16	505.19	503.46	498.16
样品 9	466.40	468.54	469.91	470.48	467.03	471.69
样品 10	501.34	503.89	506.68	509.32	507.56	503.78

根据 GB/T6683 - 1997《石油产品试验方法精密度数据确定法》计算脱硫污水中氯离子含量的精密度,得到氯离子含量的精密度经验公式如下:

$$\text{重复性: } r = 0.000213 \times X^{1.6436}$$

$$\text{再现性: } R = 0.000068 \times X^{1.9139}$$

其中 X 为平均值。

表 9 碱液中氯离子含量精密度的测定

试样	(东化)化验员一		(助剂)化验员二		(西化)化验员三	
	X1	X2	X1	X2	X1	X2
检测样品 1	6823.27	6822.46	6825.96	6823.19	6819.02	6821.30
检测样品 2	7023.35	7025.19	7023.79	7025.35	7019.67	7021.95
检测样品 3	7589.63	7588.10	7587.10	7586.27	7589.38	7588.06
检测样品 4	9040.32	9043.43	9036.48	9035.00	9034.46	9032.91
检测样品 5	8932.27	8935.82	8936.05	8935.93	8930.36	8932.07
检测样品 6	8995.35	8996.12	8997.29	8999.20	8992.73	8995.06
检测样品 7	6832.27	6831.29	6833.05	6834.08	6832.73	6835.57
检测样品 8	9704.64	9701.36	9703.16	9705.19	9703.46	9700.16
检测样品 9	10503.02	10500.54	10502.91	10500.48	10507.03	10505.69
检测样品 10	9102.35	9103.89	9104.68	9103.32	9106.56	9103.78

(上接第 40 页)

计算碱液中氯离子含量的精密度,得到氯离子含量的精密度经验公式如下:

$$\text{重复性: } r = 0.001347 \times X^{0.6296}$$

$$\text{再现性: } R = 0.008306 \times X^{0.7314}$$

其中 X 为平均值。

## 4 结论

1) 在烟气脱硫装置中,含硫污水中氯离子含量的测定过程采用预处理方法消解干扰离子,同时可确保氯离子含量的准确测定。脱硫系统中碱液中氯离子含量的测定则不需要进行预处理,可以直接用莫尔法进行测定。

2) 脱硫系统中碱液和含硫污水用本方法滴定

分析,测定结果具有较高的准确性和较好的精密度,能够及时准确的配合生产分析。

### 参考文献:

- [1] 史启幘. 无机化学与化学分析[M]. (第 2 版). 高等教育出版社,2005.
- [2] 陆克平. 等量电位滴定法测定炼油厂高硫污水中氯化物[J]. 石油炼制与化工,2008,39(12):55-58.
- [3] 丁永胜,牟世芬. 离子色谱法测定高氯气田水中的氯离子及其他痕量无机阴离子[J]. 2002,20(3):262-264.
- [4] GB/T 15453-2008,工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定[S].
- [5] HJ/T 84-2001,水质无机阴离子的测定——离子色谱法[S].