

试验研究

烧结烟气循环碱液中氯离子的化学分析

李庆美,朱纪夏

(莱芜钢铁股份有限公司 炼铁厂,山东 莱芜 271104)

摘要:样品经预先净化或灰化,调节溶液pH值为7~10,以荧光素为指示剂,用硝酸银标准溶液滴定,稍过量的银离子与荧光黄指示剂作用,溶液颜色由黄绿色变为粉红色指示滴定终点,计算循环碱液中氯离子的浓度。该方法的检出限为4.0 mg/L,相对标准偏差 $<0.20\%$,样品回收率为98.5%~103.4%。

关键词:氯离子;循环碱液;净化;灰化;荧光黄;硝酸银

中图分类号:O655.2

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2012)05-0047-02

1 前言

莱钢265 m²烧结机采用了“烧结烟气有机胺脱硫及副产硫酸工艺技术”(简称SML法),已于2010年3月26日通过科技成果鉴定。但是,脱硫循环碱液中若有大量氯离子存在,会严重腐蚀脱硫系统设备,要求应用脱硫循环碱液中的氯离子含量控制在 40×10^{-6} 以下。因此,需要准确测定循环碱液中的氯离子。目前,氯离子的分析方法有硝酸银滴定法、色谱法和ICP法。ICP法适于高含量氯离子的分析,对于 40×10^{-6} 以下的氯离子分析不能满足测定要求;色谱法虽然准确方便,但易受细菌污染和色谱柱堵塞,又无备用柱,若仪器出现问题,影响生产急需,因此仍需硝酸银滴定法进行分析。应用铬酸钾指示剂时,砖红色终点不易观察,分析误差较大,为此,分析过程中,对样品实施了净化、灰化、加入淀粉和改加荧光黄指示剂的措施,降低了分析误差,提高了分析准确度^[1]。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氯化钠标准溶液(50 mg/L):用500~600℃灼烧过的氯化钠配制;硝酸银标准滴定溶液(0.025 mol/L):称取(4.246 8 ± 0.000 2)g预先在280~290℃干燥并已恒重的硝酸银,溶于约500 mL水中,用水稀释,摇匀,定容转移到1 000 mL棕色试剂瓶中,置于暗处;荧光黄(5 g/L)^[2]:称取0.5 g荧光黄,溶于乙醇,用乙醇稀释至100 mL,摇匀;1+1的硝酸溶液;酚酞指示剂:10 g/L的乙醇溶液;淀粉(0.1%):称取0.25 g可溶性淀粉于500 mL烧杯中,加少量水调成糊状,然后沸水500 mL,混匀至透明使用;氢氧

化铝悬浮液:溶解125 g硫酸铝钾[KAl(SO₄)₂·12H₂O]于1 L蒸馏水中,然后边搅拌边缓缓加入55 mL氨水,放置约1 h后,移至大瓶中,用倾泻法反复洗涤沉淀物,直到洗涤液不含氯离子为止,加水至悬浮液体积约为1 L;氯离子标准贮备液:称取1.648 4 g氯化钠(105℃烘2 h)溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,加入10.00 mL淋洗贮备液,用水稀释到标线,贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱,此溶液每毫升含1.00 mg氯离子;硝酸根标准贮备液:称取1.370 3 g硝酸钠(干燥器中干燥24 h)溶于水,移入1 000 mL容量瓶中,加入10.00 mL淋洗贮备液,用水稀释到标线,贮于聚乙烯瓶中,置于冰箱,此溶液每毫升含1.00 mg硝酸根。250 mL的锥形瓶,500 mL的烧杯,50 mL的酸式滴定管。

2.2 实验方法

2.2.1 AgNO₃滴定卤素离子(X⁻)的滴定曲线

以0.100 0 mol/L(AgNO₃)标准溶液滴定20.00 mL 0.100 0 mol/L(NaCl)溶液,计算滴定过程中的 $P_{Ag}(-\lg[Ag^+])$, $P_{Cl}(-\lg[Cl^-])$ 的变化,18~25℃时氯化银的溶度积 K_{sp} 为 1.8×10^{-10} , $P_{Ag}+P_{Cl}=9.74$ 。

①滴定前:氯离子的浓度为0.100 0 mol/L,则 $P_{Cl}=1.00$;

②滴定开始到等量点前:滴定加入19.98 mL AgNO₃溶液时,氯离子的浓度为 5.0×10^{-5} mol/L,则 $P_{Cl}=4.3$;

③等量点时:滴定加入20.00 mL AgNO₃溶液时,氯离子的浓度为 1.3×10^{-5} mol/L,则 $P_{Cl}=4.89$;

④等量点后:滴定加入20.02 mL AgNO₃溶液时,银离子浓度为 5.0×10^{-5} mol/L, $P_{Ag}=4.30$, $P_{Cl}=5.44$ 。

滴定曲线如图1所示。曲线图表明沉淀滴定反应的溶度积 K_{sp} 越小,滴定突跃越大;溶液浓度越大,滴定突跃越大。

2.2.2 样品预处理

1)样品的净化。样品若带有颜色,则取150 mL

收稿日期:2012-01-31

作者简介:李庆美,女,1970年生,2011年毕业于青岛科技大学化学工程与工艺专业。现为莱钢股份炼铁厂质检站质量工程师,从事仪器分析工作。

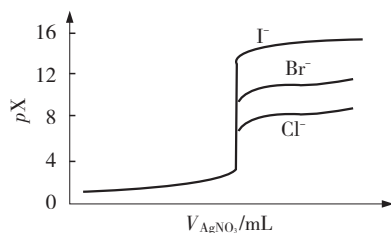


图1 AgNO₃滴定卤素离子(X⁻)的滴定曲线

碱液样品,置于250 mL锥形瓶内,加2 mL氢氧化铝悬浮液,振荡过滤,弃去最初20 mL滤液。

2)样品的灰化。样品中若有机物含量高或色度大,用净化法不能消除其影响时,可采用蒸干后灰化法预处理,即取适量碱液样于坩埚内,调节pH值至8~9,在水浴上蒸干,置于马弗炉中在600℃灼烧1 h。取出冷却后,加10 mL水使溶解,移入锥形瓶中,调节pH值至7左右,稀释至50 mL。

2.2.3 样品测定

移取20 mL预先处理过的样品于250 mL预先称有50 mL水的三角瓶中,加入2滴10 g/L酚酞指示剂,用1+1的硝酸调到粉红色刚好褪去,用pH试纸验证,保持pH值为7~10之间,然后向溶液中加入1 mL 0.1%淀粉溶液,再加入3滴5 g/L的荧光黄指示剂,用硝酸银标准滴定液滴定到乳液由黄绿色变成粉红色为终点。同时,另取一锥形瓶加入50 mL水作空白滴定。

以mg/L为单位表示氯离子含量[C(Cl⁻)],按下式计算:

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{(V_1 - V_0)T}{V_x} \times 1000$$

式中:T为滴定度,每毫升硝酸银标准溶液相当于氯离子的量,mg,吸取10.0 mL氯化钠标准溶液,加50 mL水,以硝酸银标准溶液滴定后求得;V₁为滴定脱硫碱液中消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,mL;V₀为空白实验时消耗硝酸银标准滴定溶液的体积,mL;V_x为脱硫工艺碱液样品的体积,mL。

3 结果与讨论

氯离子标准样品的测定(氯化钠)见表1。脱硫碱液中氯离子的测量数据见表2。

表1 氯化钠标准溶液中氯离子的测量数据

样品	氯离子浓度/(mg·L ⁻¹)				标准偏差/%
	标准	实测	平均	误差	
1 [#]	50	49.65, 49.75, 49.70	49.70	0.30	0.050
2 [#]	75	75.40, 75.35, 75.50	75.42	0.42	0.076
3 [#]	100	100.50, 100.45, 100.55	100.5	0.50	0.050

3.1 溶液酸度的影响

因为荧光黄为弱酸,若pH值<7时,由于指示

表2 脱硫碱液中氯离子的测量数据

样品	氯离子浓度/(mg·L ⁻¹)			标准偏差/%
	实测	平均	极差	
1 [#]	34.55, 34.70, 34.95, 34.98, 34.90, 34.85	34.82	0.43	0.166
2 [#]	30.25, 30.45, 30.35, 30.40, 30.50, 30.20	30.36	0.30	0.116
3 [#]	38.45, 38.70, 38.55, 38.50, 38.40, 38.60	38.53	0.30	0.108

剂未电离,是分子形式存在而不被带正电荷胶粒吸附,则不能改变颜色,无法指示终点。所以,用pH值试纸验证,溶液酸度保持pH值在7~10之间。

3.2 溶液浓度的影响

滴定操作必须在稀溶液中进行,因为稀溶液有利于胶体溶液的形成,但溶液浓度又不能太稀,否则,胶体微粒很少,观察终点会很困难。应用荧光黄作指示剂测定氯离子时,经多次实验总结分析,发现溶液浓度应控制在0.005 mol/L以上。

3.3 淀粉的作用

测定氯离子含量采用荧光黄吸附指示剂时,在中性条件下用淀粉作保护胶,用硝酸银标准溶液滴定,使部分氯化银呈胶态,沉淀表面积增大,沉淀吸附指示剂的吸附量增加,吸附的越多,终点就越容易观察。不加淀粉保护胶时,终点突变不太明显,终点不易观察。经实验测定分析,20 mL样品以加入1 mL 0.1%淀粉溶液为宜。

3.4 胶体颗粒的影响

胶体颗粒对指示剂的吸附能力略小于对待测离子的吸附力。太大则终点提前,太小终点推迟。AgX吸附能力依次为:Γ>SCN⁻>Br⁻>曙红>Cl⁻>荧光黄。

3.5 检出限

在与测定实际试样完全相同的条件下,重复进行11次空白试验,其结果的3倍标准偏差相对应的被测组分的量为该方法的检出限。本方法的检出限为4.0 mg/L,适合于4.0~150.0 mg/L的Cl⁻含量的直接测定。

3.6 回收率实验

移取1[#]脱硫碱液试样20 mL溶液3份,分装于250 mL的三角瓶中,分别加入1[#]氯化钠标准溶液2 mL、4 mL、6 mL,按2.2的实验方法分别测量其含量,计算其回收率,结果如表3所示。

表3 氯离子的回收率实验数据

样品	氯离子含量/mg			回收率/%
	原样中	加入	实测	
1 [#]	0.696 4	0.100 0	0.794 9	98.5
2 [#]	0.696 4	0.200 0	0.898 4	101.0
3 [#]	0.696 4	0.300 0	1.006 8	103.4

3.7 结果允许差

取平行结果的算术平均值为测(下转第55页)

据变化情况见表1,改造前后的烧结矿粒度分布对比见表2。由表1、表2可知,烧结矿转鼓指数得到明显提高(提高了1.48%),粒度分布更加均匀,+40

mm大颗粒和-5mm粉末都得到改善,尤其-5mm粉末的降低幅度为4.57%,利用系数提高了0.036%,固体燃料消耗大幅度降低(降低了5.01kg/t)。

表1 改造前后的主要经济技术指标对比

项目	空气温度/℃	煤气温度/℃	点火温度/℃	料面效果	利用系数/(t·h ⁻¹ ·m ⁻²)	燃耗/(kg·t ⁻¹)	筛分/%	转鼓/%	FeO/%
改造前	480	20	1 000	返矿多发黄	1.785	46.70	9.70	73.14	7.22
改造后	345	152	1 150	熔融、发青	1.821	41.69	5.13	74.62	7.01

表2 改造前后烧结矿粒度分布对比 %

项目	+40 mm	+25 ~ 40 mm	+10 ~ 25 mm	+5 ~ 10 mm	-5 mm
改造前	8.56	11.54	40.0	30.20	9.70
改造后	7.65	15.45	43.5	28.27	5.13

技术经济指标改善的同时,煤气压力低停机的时间、次数都大幅度降低;烧结料面点火温度大幅度提高,料面由原发黄转变为发青且有过熔现象;机尾断面分布更加均匀,红层颜色由原来的亮红变为暗红色;烧结矿粒度分布明显趋于均匀,皮带上大块矿比例明显减少;机尾卸下的烧结矿强度明显提高,烧结矿落下整齐有序。

系统改造一次性投入资金180万元,维修费用可以忽略。吨矿节约焦粉5.01kg,焦粉按市场价格

1 150元/t计算,焦粉降耗为5.76元/t;日增产烧结矿89.09t,降低烧结矿固定成本费用约为1.26元/t。总降低成本为7.02元/t。按年产烧结矿150万t计算,则年降低成本为1 053万元,2.5个月即可收回投资。

4 结 语

空气、煤气双预热点火改造后,减少了高炉煤气达到燃点过程中吸收的热量,改善了烧结矿表层点火效果,点火温度提高150℃;燃料配加和表层返矿减少,转鼓指数提高了1.48%,FeO降低0.2%,烧结矿粒度分布优化,烧结矿强度和冶金性能明显提高;年降低成本1 053万元,2.5个月即可收回投资。

Reformation of Gas and Air Preheating Ignition System in Qingdao Steel

WANG Meng, YUAN Chengdao, GE Hongying

(Qingdao Iron and Steel Group Co., Ltd., Qingdao 266043, China)

Abstract: Qingdao steel reformed original preheating air ignition to preheating gas and air ignition. Through preheating gas and air produced high temperature by combusting gas from BF and then to ignite sintering ore can reduce absorption heat quantity in the process of ignition BF gas, the ignition temperature increased by 150 °C, tumbler index increased by 1.48%, saving cost was 10.53 million Yuan (RMB) every year.

Key words: sintering ignition; gas; air; double preheating; ignition temperature

(上接第48页)定结果,平行测定结果的绝对差值 \leq 0.75 mg/L(GB/T 15453—1995)。本实验方法测定结果的最大误差为0.50 mg/L,满足标准要求。

3.8 注意事项

1)滴定时pH值要求控制在7~10之间,否则无法指示滴定终点的变化。2)由于氯化银沉淀能够吸附被测定离子,在滴定时要充分摇动,以减小测量误差。3)因氯化银沉淀在光照下容易转变成灰黑色沉淀,影响终点的观察,滴定时应避免阳光的直接照射。

4 结 语

实验表明,脱硫碱液中氯离子的优化测定方法滴定终点突变颜色变化明显,而且操作简便,不受设备等条件的限制,具有良好的准确度和精密度,完全满足生产要求指标,效果理想。

参考文献:

- [1] 鞍钢钢铁研究所,沈阳钢铁研究所.使用冶金分析—方法与基础[M].沈阳:辽宁科学技术出版社,1989.
- [2] 刘珍,黄沛成,于世林,等.化学分析[M].4版.北京:化学工业出版社,2003.

Chemical Analysis of the Chloride Ion in Recycle Alkali Liquor for Sintering Waste Gas

LI Qingmei, ZHU Jixia

(The Ironmaking Plant of Laiwu Iron and Steel Co., Ltd., 271104, China)

Abstract: The samples were pre-purification or ashing and the solution was adjusted to a pH value of 7-10. Taking fluorescein as an indicator, titrating with a silver nitrate standard solution, effecting between a slight excess of silver ions and fluorescent yellow indicator, the color of the solution changed from yellow to green to pink indicating the titration end point. The concentration of chloride ion was calculated in the cycle lye. The method has a detection limit of 4.0 mg/L, the relative standard deviation is less than 0.20%, and the recovery rate of sample was between 98.5% and 103.4%.

Key words: chloride ion; recycle alkali liquor; purifying; ashing; fluorescein yellow; silver nitrate