

X 射线在石油焦金属元素分析中的应用及经济效益分析

车勇强（中海油惠州石化有限公司，广东 惠州 516086）

摘 要：石油焦作为石油炼制过程中的重要副产品之一，其元素组成直接影响其应用价值和产品质量。在石油焦的生产和使用过程中，元素分析对于提升经济效率和保障生产安全具有重要意义。X 射线荧光光谱 (XRF) 技术作为一种快速、便捷、无损且覆盖元素多的分析方法，在石油焦元素分析领域展现出显著优势。本文旨在探讨 X 射线技术在石油焦金属元素分析中的应用，分析其对提升生产效率、降低成本及保障安全生产的作用，并进一步评估其带来的经济效益。

关键词：X 射线；石油焦；等离子发射光谱；金属元素；经济效益

石油焦是延迟焦化装置加工海洋中含酸重质原油的减压渣油的主要产品之一，并广泛地用作在冶金、电力等行业中作为电极以及制造化工产品的主要原料。石油焦中的金属元素是反映石油焦品质的关键参数，这些元素的含量直接影响石油焦的燃烧性能、腐蚀性和环境友好性。所以，通过对石油焦进行准确的硫含量和金属元素分析，对改善产品质量、优化工艺流程、降低环境污染有着重大作用。X 射线荧光光谱技术作为一种先进的金属元素检测手段，在石油焦金属元素分析领域得到了广泛应用。

石油焦中的金属元素的分析方法主要有电感耦合等离子体光谱法，样品前期处理需要在马弗炉中灰化，分析时间长而且操作繁琐；需要加入强酸消解，使用高温、强酸存在很大安全隐患。用波长色散 X 射线荧光光谱法，一是为了提高工作效率，节约分析时间和试剂成本；二是消除工作中的强酸和高温给操作者带来的安全隐患；三是对样品分析和环境保护更具经济效益。

1 X 射线荧光光谱技术概述

X 射线荧光光谱 (XRF) 技术是利用 X 射线来照射试样，从而激发样品中成分的一种荧光 X 射线，通过测定这些荧光 X 射线的不同波长的能量和强度，有助于判断试样中各元素的类型和浓度。XRF 技术具有快速、便捷、无损、覆盖元素多等特点，特别适合于对固体、液体和糊状样品进行元素分析。

2 X 射线在石油焦元素分析中的应用

2.1 样品制备与测定

2.1.1 主要仪器和试剂

压片机：型号为 YYJ40，长春科光机电有限公司。

X 射线荧光光谱仪：型号为 ARL Perform'X，赛默飞。

电子天平：感量 0.1mg，梅特勒。

标准样品：石科院石油焦标准样品，带证书。

2.1.2 仪器工作条件

X 射线荧光光谱仪测量石油焦金属元素典型操作条件如表 1 所示。

表 1 推荐的仪器操作条件

| 元素 | 波长 [Å] | 2 θ / (°) | 分析晶体 | 探测器 | 准直器 | 时间 /s | kV | mA |
|----|--------|------------------|----------|-----|------|-------|----|----|
| Fe | 1.937 | 57.518 | LiF(200) | FPC | 0.40 | 12 | 50 | 50 |
| Ni | 1.659 | 48.667 | LiF(200) | SC | 0.40 | 12 | 50 | 50 |
| V | 2.505 | 76.933 | LiF(200) | FPC | 0.40 | 12 | 50 | 50 |
| Cu | 1.542 | 45.027 | LiF(200) | SC | 0.40 | 12 | 50 | 50 |
| Na | 11.910 | 45.607 | Ax | FPC | 1.00 | 20 | 30 | 80 |
| Ca | 3.360 | 113.086 | LiF(200) | FPC | 0.40 | 12 | 30 | 80 |
| S | 5.373 | 110.686 | Ge | FPC | 0.40 | 12 | 30 | 80 |
| Mg | 9.890 | 37.548 | Ax | FPC | 1.00 | 20 | 30 | 80 |

2.1.3 压片法制样

样品干燥：在 110℃ \pm 10℃ 下干燥样品至恒重，这样既可以去除吸附的少量水，也有利于试样制备的准确性，从而增加了制样的准确性。

粉碎混匀：干燥后的样品需对其进行粉碎研磨处理，这样能使样品混合的更均匀。粉碎时，一般要求样品粒度小于 75 μ m，样品的粉碎主要有两种方式：手工研磨和机械研磨。

手工研磨：将样品放入研钵中，研磨 5min。

机械研磨：将样品放入研磨机研磨 1min。

注意：研磨机械工作前都要清理一遍，如果试样数量较多，粉碎前就可以少量样品预洗料钵二次。

压片：将样品与硼酸按一定比例混合，在压片机上用一定的压力，进行保压测试，压成足够厚度的片状石油焦样品，此样品压片质量要求高，不能有任何的粉末或者掉渣现象，否则会对 X 射线仪造成影响，样品粉末掉入仪器，造成光路堵塞。

2.1.4 创建 X 射线方法

根据标准样品所含元素，设置分析元素，在“浓度范围”内，根据实际样品选择 S 元素范围，延迟焦化生产的石油焦选择“少量（0.5-10%）”，在元素周期表点击 S；再点击“痕量（<0.5%）”，元素周期表选择 Fe、Ca、Na、V、Cu、Ni、Mg。元素选择完毕后，保存所建方法，创建标样基体，将 10 个级别的标准样品浓度添加进去。

2.1.5 测试标准样品

打开上述新建的方法，在测试校准标样编辑批处理，将标样按顺序进行编辑进样位号，将待测标样按顺序放入仪器中，设置其相应的位置，开始对标样进行测试分析。

2.1.6 曲线回归

标样测试完毕后，仪器自动计算所有标准曲线即可对测试的所有曲线进行回归。各元素的估计标准误差和相关系数见表 2。

表 2 各元素的估计标准误差和相关系数

| 元素 | SEE（估计的标准误差） | R2（标准曲线的相关系数） |
|----|--------------|---------------|
| Ca | 0.000716 | 0.9997 |
| Fe | 0.001798 | 0.9902 |
| Na | 0.001049 | 0.9991 |
| Ni | 0.001463 | 0.9932 |
| V | 0.001665 | 0.9983 |
| Si | 0.001884 | 0.9948 |
| S | 0.054328 | 0.9992 |

从表 2 可知，各元素估计的标准误差均小于 0.1%，标准曲线的相关系数均在 0.99 以上，线性良好，可以满足常规样品分析。

2.2 精密度验证

用上述同样条件，用 COKE-04 标样当做样品重复测定 5 次，标样反标实验数据如表 3 所示。

表 3 标样反标数据

| 元素,mg/kg | 标准值 | 数据 1 | 数据 2 | 数据 3 | 数据 4 | 数据 5 | 平均值 | RSD |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ca | 450 | 441 | 442 | 442 | 441 | 441 | 441 | 0.12 |
| Fe | 161 | 177 | 177 | 176 | 177 | 178 | 177 | 0.40 |
| Na | 300 | 303 | 309 | 305 | 303 | 307 | 305 | 0.85 |
| Ni | 186 | 189 | 189 | 188 | 188 | 188 | 188 | 0.29 |
| V | 730 | 723 | 724 | 725 | 724 | 725 | 724 | 0.12 |
| Si | 350 | 339 | 342 | 341 | 341 | 339 | 340 | 0.39 |
| S, % | 1.74 | 1.70 | 1.71 | 1.70 | 1.71 | 1.70 | 1.70 | 0.32 |

将同一个石油焦样品用 X 射线荧光法和等离子发射光谱法（ICP）进行数据对比，如表 4 所示。

表 4 X 射线和等离子发射光谱法（ICP）数据对比

| 元素,mg/kg | 石油焦样品 1 | | | 石油焦样品 2 | | | 再现性 |
|----------|---------|------|------|---------|------|------|------|
| | X 射线 | ICP | 偏差 | X 射线 | ICP | 偏差 | |
| Ca | 916 | 907 | 9 | 877 | 867 | 10 | 11 |
| Fe | 38 | 31 | 7 | 58 | 48 | 10 | 28 |
| Na | 53 | 30 | 23 | 79 | 65 | 14 | 36 |
| Ni | 101 | 107 | 6 | 117 | 121 | 4 | 14 |
| V | 42 | 42 | 0 | 44 | 41 | 3 | 32 |
| Si | 478 | / | / | 242 | / | / | 66 |
| S,% | 0.76 | 0.72 | 0.04 | 0.68 | 0.67 | 0.01 | 0.22 |

其中等离子发射光谱法中的 S 含量是用 GB/T 25214 红外光谱法所测，Si 元素等离子发射光谱法不测。

由表 4 可知，用 X 射线光谱法分析石油焦中金属元素，相对标准偏差均 <1.0%，X 射线光谱法重复性和准确性好，符合方法重复性和再现性要求，符合日常样品常规分析。

3 经济效益分析

3.1 提升生产效率

采用 X 射线技术进行石油焦金属元素分析，可显著减少测量时间，提高工作效率，还可降本增效。传统化学分析方法耗时长，分析一次约 203 分钟。对一个石油焦样品压片 1 个，用 X 射线荧光光谱法分析一次，统计总共分析用时，平均用时约 10min 完成分析，显著提高了分析效率，这有助于企业及时掌握石油焦的质量状况，及时调整优化生产参数，调整产品质量，从而提高装置生产效率。

3.2 降低生产成本

X 射线技术具有非破坏性，可重复检测同一样品，减少样品消耗。同时，X 射线测定石油焦中的金属元素不需要加入试剂，节约试剂成本。另外，自动化程

度高的 X 射线分析设备减少了人工操作,降低了人力成本。此外,由于分析速度快,减少了样品存储和运输的成本。

3.3 环保效益

相比传统化学分析方法,X 射线分析石油焦金属元素过程中基本不使用化学试剂和任何废液的排放,相比等离子发射光谱法,不需要加入强酸试剂进行消解,有利于环境保护和可持续发展。

3.4 保障安全生产

3.4.1 准确检测有害元素

石油焦中含有硫、氮等有害元素,这些元素在高温下会产生腐蚀性气体和污染物。通过 XRF 技术准确检测这些元素的含量,有助于企业采取相应的处理措施,减少有害物质的排放,保障生产安全。

3.4.2 预防设备腐蚀

石油焦中的金属元素含量过高会导致设备腐蚀,影响生产设备的正常运行。XRF 技术可以实时监测石油焦中金属元素的含量,为设备维护提供数据支持,预防设备腐蚀,保障生产安全。

3.4.3 消除安全隐患

在用 X 射线分析金属元素的过程中,经测量,仪器周围辐射剂量当量率均值为 0.10uSv/h,远低于 GB18871-2002 规范所要求的,在一年中的有效剂量也不大于 50mSv。此外,分析人员不再接触高温、腐蚀等有害因素,论上无安全隐患。

3.5 实际应用案例分析

3.5.1 等离子发射光谱法分析特点

用等离子发射光谱法分析石油焦中金属元素,每个操作者操作习惯手法等有所不同,会有稍微分析用时差别,平均分析用时在 200 分钟以上(不包括制样时间),整个实验过程用时过长。据统计,分析一次样品,浓硝酸和浓盐酸的用量共计 14mL,强酸试剂用量也多,存在有浓酸腐蚀的风险。通过询问操作者,偶尔发现工服会有一个被酸腐蚀的小洞。另外,操作过程中需要在 800℃ 马弗炉中灼烧样品,存在高温烫伤和着火风险,分析过程中操作者不能离人,需要一直监测设备运行情况,存在酸腐蚀、灼烧、火灾等安全隐患。

3.5.2 经济效益测算

用 X 射线分析石油焦中金属元素和等离子发射光谱法分析石油焦中金属元素相比,产生的直接经济效益主要主要有:

仪器维修保养费经济效益:相比等离子发射光谱法一年可以节约 15000 元。

节约工时创造的经济效益:等离子发射光谱法分析工时约 3.38 小时,X 射线分析工时约 0.17 小时,人工一小时加班按 50 元计算,分析频率为两天每次,测算一年节约工时经济效益 = $(3.38-0.17) \times 50 \times 182.5=29291.25$ 元。

节约试剂经济效益:一年使用盐酸(AR)和硝酸(AR)的量约 12 瓶,盐酸(AR)和硝酸(AR)的价格均为 40 元/瓶,测算一年节约试剂创造的经济效益约 960 元。

测算年经济效益:仪器维修保养费用、节约工时经济效益和节约试剂经济效益的总和,约等于 45251.25 元。

采用 XRF 技术对石油焦进行元素分析,成功实现了对硫、金属元素等有害元素的精确检测。通过及时调整生产参数和采取相应处理措施,不仅提高了石油焦的产品质量,还显著减少了有害物质的排放,保障了生产安全。同时,XRF 技术的快速分析能力也帮助企业提高了生产效率,降低了生产成本。

4 结论

用 X 射线荧光光谱法测定石油焦中金属元素,数十分钟内可以完成一次分析,分析速度快,分析成本低。具有较高的安全性、准确性和效率,可用于炼厂大批次常规分析。未来,随着技术的不断进步和应用领域的不断拓展,XRF 技术将在石油焦元素分析中发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1] 吴梅,章群丹,赖婷婷,戴新.X 射线荧光光谱在石油炼制元素分析中的应用进展[J].石油学报(石油加工),2024,40(3):243-254.
- [2] NB/SH/T 0934-2016.石油焦中痕量金属元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法[S].北京:国家能源局,2016.
- [3] 周学忠,谢华林,李坦平,等.电感耦合等离子体质谱法测定石油焦 18 中金属元素[J].冶金分析,2015,35(4):8-12.
- [4] GB 18871-2002.电离辐射防护与辐射源安全基本标准[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,2002.

作者简介:

车勇强(1987-),男,汉族,甘肃天水人,本科,工程师,研究方向:石油化工检测。