

一种高盐油田化学剂中有机氯含量测定的新方法

孙天男¹, 张秀霞^{1*}, 张娜²

(1. 中国石油大学(华东)环境科学与安全工程系, 山东 青岛 266580;
2. 胜利油田有限公司技术检测中心, 山东 东营 257000)

摘要:为解决氧瓶燃烧法测定高盐油田化学剂有机氯质量分数误差大的问题, 提出甲苯萃取测定有机氯的质量分数, 并设计对比、加标及验证实验, 考察该方法的可行性。结果表明, 高盐油田化学剂中的无机氯离子不会进入甲苯相, 对有机氯测定的影响较小。该方法操作简单, 对有机氯标样的回收率在93%~96%之间, 测定高盐油田化学剂有机氯质量分数时准确度更高, 可以准确测量黏土稳定剂、酸化缓蚀剂等常用高盐油田化学剂等产品中的有机氯含量。

关键词:高盐; 甲苯; 有机氯; 化学剂

中图分类号:TE355

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0183-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.048

A new method for testing organic chlorine content in high salt oil field chemicals

SUN Tian-nan¹, ZHANG Xiu-xia^{1*}, ZHANG Na²

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Technical Inspection Center, Shengli Oilfield Limited Company, Dongying 257000, China)

Abstract: The conventional oxygen flask combustion method has a large error for determination of organic chlorine in high salt oil field chemicals. To solve this problem, a new approach involving toluene extraction is put forward. The feasibility of this new method is investigated through the design of contrast experiment, standard adding experiment and verification experiment. The result shows that high concentrations of inorganic chloride ions can not enter the toluene phase, having very slight effect on the determination of organic chlorine. In comparison with the traditional method, the new one is simpler and has higher accuracy in recovery of organic chlorine. The recovery rate can reach 93% - 96%. It can also determine the content of organic chlorine in clay stabilizer and acid corrosion inhibitor accurately.

Key words: high salt; toluene; organic chlorine; chemicals

在石油加工过程中,原油中存在的有机氯分解产生氯化氢,进而腐蚀加工装备,造成严重的后果^[1-7]。炼油企业越来越关注有机氯腐蚀问题^[8-10]。而原油在开采过程中使用的各种油田化学剂可能向原油中引入大量有机氯^[11],因此准确测量油田化学剂中的有机氯质量分数非常重要。

目前油田主要采用中国石油化工集团公司企业标准《油田化学剂中有机氯含量测量方法》(Q/SH1020 2093—2013)测量油田化学剂中的有机氯质量分数^[12]。该方法通过氧燃烧瓶将样品燃烧,经吸收液吸收定容后测量总氯质量分数,再减去样品不燃烧时溶于水的无机氯质量分数,即为有机氯质量分数。虽然该方法标样回收率大于90%^[13],但是也有一定的局限性,如对于无机盐质量分数高而有机氯质量分数低的样品,总氯与无机氯质量分数十分接近,他们相减容易造成很大的误差。

由于甲苯的溶解性好,在原油的盐含量、酸值和

机械杂质测定中,普遍选用甲苯作溶剂溶解原油^[14],进入原油的有机氯均能被甲苯溶解。因此,笔者采用甲苯萃取—微库仑燃烧测定有机氯的方法,通过与原有机氯测定方法—氧瓶燃烧法进行对比,探究对高盐油田化学剂有机氯测定的可行性。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器与装置

分析天平;TWC-2000型微机盐含量测定仪;TWK-2000型微库仑综合滴定量仪;TDL 50B低速台式大容量离心机;KQ-50B型超声波清洗器。

1.2 实验材料

甲苯;0.1 mol/L NaOH溶液;30% H₂O₂溶液;5 000 mg/L有机氯标样;不同质量分数的NaCl溶液(自制);定量滤纸;脱脂棉;10 mL离心管;100 mL容量瓶;氧燃烧瓶。

1.3 实验方法

准确配制质量分数为0.05%、0.5%、5%、10%

收稿日期:2015-07-03

作者简介:孙天男(1991-),男,硕士生,从事原油、油田化学剂有机氯含量检测方面的研究, calsuntiannan@126.com;张秀霞(1966-),女,博士,教授,主要从事石油污染土壤修复研究工作,通讯联系人, zhxiuxia@upc.edu.cn。

的 NaCl 溶液,每个质量分数的 NaCl 溶液设计 3 组平行实验,分别用氧瓶燃烧法和甲苯萃取法测定其有机氯质量分数,将实验结果进行对比,验证 2 种方法的准确性。

1.3.1 氧瓶燃烧法

(1) 总氯的测定

按图 1 所示裁剪 2 张定量滤纸纸旗,分别用于样品和空白实验。于样品的纸旗上放置适量脱脂棉,在脱脂棉上准确称量 0.02 ~ 0.03 g 样品,准确至 0.000 1 g,记为 m_1 。在氧燃烧瓶中加入适量 NaOH 和 H_2O_2 的吸收液并充满氧气后,点燃纸旗,使样品在氧燃烧瓶中燃烧充分。最后,将氧瓶中溶液定容至 100 mL,用 TWC-2000 型微机盐含量测定仪测定其总氯离子质量浓度 X_1 。用同样的方法测定空白离子质量浓度 X_{01} 。

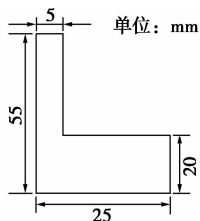


图 1 纸旗

(2) 无机氯的测定

在 100 mL 容量瓶中加入样品,称样量尽量与 m_1 一致,准确至 0.000 1 g,记录其质量为 m_2 ,加入蒸馏水定容摇匀。用 TWC-2000 型微机盐含量测定仪测定其无机氯离子质量浓度 X_2 。同时测定蒸馏水中无机氯离子质量浓度 X_{02} 。

(3) 结果计算

样品中总氯质量分数计算式为:

$$A_{\text{总}} = \{[(X_1 - X_{01}) \times 100] / (m_1 \times 10^6)\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_{\text{总}}$ 为总氯质量分数,%; X_1 为样品溶液中总氯离子质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; X_{01} 为空白中总氯离子质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; m_1 为试样质量,g;100为样品定容后体积,mL。

样品中无机氯质量分数计算式为:

$$A_{\text{无}} = \{[(X_2 - X_{02}) \times 100] / (m_2 \times 10^6)\} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $A_{\text{无}}$ 为无机氯质量分数,%; X_2 为样品溶液中无机氯离子质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; X_{02} 为空白中无机氯离子的质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; m_2 为试样质量,g;100为样品定容后体积,mL。

样品中有机氯质量分数计算式为:

$$A_{\text{有}} = A_{\text{总}} - A_{\text{无}} \quad (3)$$

式中: $A_{\text{有}}$ 为有机氯质量分数,%。

1.3.2 甲苯萃取法

(1) 实验步骤

用分析天平称取 1 g 样品,准确至 0.000 1 g,记为 m_3 ,置于 10 mL 离心管中。用移液管准确移取 5 mL 甲苯于离心管中,塞紧塞子后上下剧烈振荡 1 min,在 3 000 r/min 的转速下离心 10 min。取离心管中上层清液,用 TWK-2000 型微库仑综合测定仪测定有机氯离子质量浓度 X_3 。同时测定甲苯空白,记为 X_{03} 。

(2) 结果计算

样品中有机氯质量分数计算式为:

$$A_{\text{有}} = \{[(X_3 - X_{03}) \times 5] / (m_3 \times 10^6)\} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $A_{\text{有}}$ 为有机氯质量分数,%; X_3 为样品溶液中有机氯质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; X_{03} 为甲苯中有机氯质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; m_3 为试样质量,g;5为甲苯体积,mL。

1.3.3 加标实验

(1) 实验步骤

准确移取 1 mL 质量分数为 10% 的 NaCl 溶液和 0.1 mL 5 000 mg/L 有机氯标样,置于 10 mL 离心管中。将混合液放入 KQ-50B 型超声波清洗器中振荡 20 min,得到有机氯标样分布均匀的乳状液。利用 1.3.2 中所述的方法将乳状液进行处理,测定有机氯质量分数,记为 X_4 。同时测定甲苯空白中氯离子浓度,记为 X_{04} 。设计 5 组平行实验,考察实验的重复性。

(2) 结果计算

理论上,0.1 mL 有机氯标样被 5 mL 甲苯完全萃取,被甲苯稀释 50 倍,因此理论有机氯质量浓度由 5 000 mg/L 变为 100 mg/L(忽略甲苯体积的变化)。

标样回收率计算式为:

$$P = [(X_4 - X_{04}) / 100] \times 100\% \quad (5)$$

式中: P 为标样回收率,%; X_4 为样品溶液中有机氯质量浓度, $\mu\text{g/mL}$; X_{04} 为甲苯中有机氯质量浓度, $\mu\text{g/mL}$;100为有机氯质量浓度的理论值, $\mu\text{g/mL}$ 。

1.3.4 验证实验

选取黏土稳定剂、杀菌剂、酸化缓蚀剂和破乳剂等 4 类油田常用高盐油田化学剂,利用甲苯萃取法对其进行实验,测定有机氯质量分数。选取具有代表性的样品进行氧瓶燃烧实验和成分分析,将结果与甲苯萃取法实验结果进行比对。

2 结果与讨论

2.1 氧瓶燃烧实验

实验结果如表 1 所示。

表1 氧瓶燃烧法实验结果

NaCl 的质量 分数/%	平行样	总氯质量分数			总氯质量分数 平均值/%	无机氯质量分数			无机氯质量分 数平均值/%	$A_{有}/$ %	偏差/ %
		m_1/g	$X_1/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$A_{总}/%$		m_2/g	$X_2/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$A_{无}/%$			
0.25	1	0.0213	0.535	0.251	0.250	0.0212	0.528	0.249	0.247	0.003	0.003
	2	0.0208	0.519	0.249		0.0217	0.532	0.245			
	3	0.0203	0.508	0.250		0.0219	0.538	0.246			
0.50	1	0.0202	1.052	0.521	0.524	0.0203	1.001	0.493	0.497	0.027	0.027
	2	0.0213	1.119	0.525		0.0201	1.009	0.502			
	3	0.0209	1.100	0.526		0.0206	1.022	0.496			
5	1	0.0211	10.947	5.188	5.191	0.0219	11.269	5.146	5.153	0.038	0.038
	2	0.0212	11.006	5.192		0.0221	11.405	5.161			
	3	0.0221	11.475	5.192		0.0201	10.357	5.153			
10	1	0.0218	22.052	10.116	10.153	0.0217	21.956	10.118	10.102	0.051	0.051
	2	0.0232	23.658	10.197		0.0210	21.261	10.124			
	3	0.0205	20.800	10.146		0.0215	21.637	10.064			

注:实验测得 X_{01} 和 X_{02} 均为 0。

由表 1 可以看出,随着 NaCl 质量分数的增加,有机氯质量分数越来越大。而实验配制的 NaCl 溶液中未加入有机氯,即理论上有机氯质量分数的检测结果应为 0%。因此,随着 NaCl 质量分数的增加,有机氯质量分数测定的实际值越来越偏离理论值,产生的偏差越来越大。当 NaCl 的质量分数为 10% 时,有机氯检测偏差达到 0.051%。而目前油田大部分助剂的有机氯质量分数控制范围是 0.05% 以下,超过 0.05% 可认为产品不合格。因此当无机氯离子质量分数达到 10% 时,造成的偏差会对产品合格的判定产生很大影响。

2.2 甲苯萃取实验

实验结果见表 2。

表2 甲苯萃取法实验结果

NaCl 的 质量分 数/%	平行样	有机氯质量分数			平均有机 氯质量分 数/%	偏差/ %
		$m_3/$ g	$X_3/$ ($mg \cdot L^{-1}$)	$A_{有}/%$		
0.25	1	1.0224	0.156	0.00002	0.00001	0.00001
	2	1.0178	0.121	0.00001		
	3	1.0112	0.101	0.00000		
0.50	1	1.0006	0.122	0.00001	0.00001	0.00001
	2	0.9781	0.136	0.00001		
	3	1.0094	0.135	0.00001		

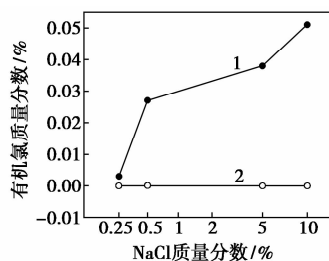
5	1	0.9911	0.098	0.00000	0.00001	0.00001
	2	1.0036	0.147	0.00002		
	3	1.0461	0.121	0.00001		
10	1	1.0239	0.140	0.00002	0.00001	0.00001
	2	0.9897	0.132	0.00001		
	3	1.0008	0.102	0.00000		

注:甲苯有机氯质量浓度空白值 $X_{03} = 0.109 \text{ mg/L}$ 。

由表 2 可以看出,随着 NaCl 质量分数的增加,样品中几乎没有检出有机氯,有机氯质量分数的测定偏差均为 0.000 1%,与理论上有机氯质量分数检测结果应为 0% 的结果相符。因此,可认为无机氯离子并未进入甲苯相中,不影响结果的测定,方法可行。

2.3 结果对比

2 种方法对有机氯质量分数的测定结果如图 2 所示。



1—氧瓶法;2—甲苯法

图2 偏差对比

4 种不同质量分数的 NaCl 溶液中均不含有有机氯,氧瓶燃烧法的测量偏差随 NaCl 质量分数的增加而增大,而甲苯萃取法的测量偏差随 NaCl 质量分数的增加保持不变,几乎可以忽略不计。因此,相比氧瓶燃烧法,甲苯萃取法可以更准确地检测出高盐产品中的有机氯质量分数。

2.4 加标实验

0.1 mL 5 000 mg/L 有机氯标样和 1 mL 质量分数为 10% 的 NaCl 溶液形成均匀的乳状液,经甲苯萃取、离心后分为两相。对上层甲苯相进行有机氯质量分数检测,检测结果如表 3 所示。

表 3 甲苯萃取法的回收率

平行样	1	2	3	4	5
$X_4 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	95.206	94.137	93.915	94.345	95.590
$P / \%$	95.097	94.028	93.806	94.236	95.481

注:甲苯有机氯质量浓度空白值 $X_{04} = 0.109 \text{ mg/L}$ 。

5 组平行样的回收率均在 93% ~ 96% 之间,表明对于高盐产品,甲苯萃取有机氯的效率很高。因此,甲苯萃取法可以准确地检测出高盐产品中的有机氯质量分数。

2.5 验证实验

通过上述实验可以看出,甲苯萃取法对不含有有机氯和含有有机氯标样的高盐产品中有机氯测定效果很好。为了验证甲苯萃取法的实用性,选择常用的

表 5 氧瓶燃烧法的实际应用

化学剂名称	平行样	总氯质量分数			总氯质量分数平均值/%	无机氯质量分数			$A_{有} / \%$	
		m_1 / g	$X_1 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$A_{总} / \%$		m_2 / g	$X_2 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$A_{无} / \%$		无机氯质量分数平均值/%
黏土稳定剂 1	1	0.0218	18.223	8.359	8.344	0.0230	19.046	8.281	8.300	0.044
	2	0.0220	18.325	8.330		0.0229	19.051	8.319		
杀菌剂 1	1	0.0209	12.467	5.965	6.021	0.0215	12.865	5.984	5.984	0.038
	2	0.0205	12.459	6.078		0.0226	13.523	5.984		
酸化缓蚀剂	1	0.0211	8.592	4.072	4.071	0.0191	7.674	4.018	4.010	0.061
	2	0.0207	8.423	4.069		0.0192	7.684	4.002		

注:实验测得 X_{01} 和 X_{02} 均为 0。

选取黏土稳定剂 1、杀菌剂 1 和酸化缓蚀剂进行成分分析,结果表明黏土稳定剂 1 和杀菌剂 1 中并未检出明显有机氯化物;酸化缓蚀剂中有机氯成分如表 6 所示。

黏土稳定剂 1、杀菌剂 1 和酸化缓蚀剂的有机氯检测、成分分析结果如表 7 所示。

几类高盐油田化学剂,利用甲苯萃取法对其进行实验,结果如表 4 所示。

表 4 甲苯萃取法的实际应用

化学剂名称	平行样	有机氯质量分数			平均有机氯质量分数/%
		m_3 / g	$X_3 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$A_{有} / \%$	
黏土稳定剂 1	1	1.0371	1.192	0.0005	0.0005
	2	1.0125	1.225	0.0005	
黏土稳定剂 2	1	1.0006	2.141	0.0010	0.0010
	2	1.0016	2.096	0.0009	
杀菌剂 1	1	0.9980	2.413	0.0011	0.0011
	2	0.9953	2.338	0.0011	
杀菌剂 2	1	1.0107	1.085	0.0004	0.0004
	2	1.0088	1.120	0.0004	
酸化缓蚀剂	1	1.0115	61.811	0.0304	0.0307
	2	0.9981	62.172	0.0310	
破乳剂 1	1	1.0001	4.887	0.0023	0.0023
	2	1.0108	4.737	0.0022	
破乳剂 2	1	1.0064	1.655	0.0007	0.0007
	2	1.0097	1.548	0.0007	

注:甲苯有机氯质量浓度空白值 $X_{03} = 0.109 \text{ mg/L}$ 。

选取黏土稳定剂 1、杀菌剂 1 和酸化缓蚀剂进行氧瓶燃烧实验,实验结果如表 5 所示。

表 6 酸化缓蚀剂有机氯成分

含氯化合物	分子式	分子量	氯的质量分数/%	CAS
1,1,2,2-四氯乙烷	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	166	0.0070	79-34-5
四氯乙烯	C_2Cl_4	164	0.0260	127-18-4
有机氯含量	—	—	0.0330	—

表7 验证实验总结

化学剂名称	有机氯理论 质量分数/%	实验检出氯质量分数/%	
		氧瓶燃烧法	甲苯萃取法
黏土稳定剂 1	0	0.044	0.0005
杀菌剂 1	0	0.038	0.0011
酸化缓蚀剂	0.0330	0.061	0.0307

从表7可以看出,对于黏土稳定剂1和杀菌剂1,有机氯理论质量分数为0%,而氧瓶燃烧法的测定结果分别为0.044%和0.038%,产生了较大误差;甲苯萃取法的测定结果分别为0.0005%和0.0011%,与理论值基本相符。对于酸化缓蚀剂,其有机氯理论质量分数为0.0330%,氧瓶燃烧法测定结果0.061%与理论值相差甚远,而甲苯萃取法测定结果0.0307%与理论质量分数基本一致。验证实验再次证明甲苯萃取法可以准确地检测出高盐产品中的有机氯质量分数,因此,甲苯萃取法可以在实际检测中采用。

3 结论

(1)在有机氯检测中,随着NaCl质量分数的增加,氧瓶燃烧法的测量偏差呈增大趋势,当NaCl质量分数高于10%时,对产品合格判定产生很大影响。相比之下,甲苯萃取法的测量偏差很小,准确度高。

(2)甲苯萃取法对有机氯标样的回收率在93%~96%之间,表明甲苯萃取有机氯的效率很高。

(3)对于黏土稳定剂、杀菌剂、酸化缓蚀剂等常用高盐油田化学剂,甲苯萃取法测量误差小,测量值

准确,可将甲苯萃取法在实际检测中采用。

参考文献

- [1] 张晓静. 原油中氯化物的来源和分布及控制措施[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(2): 14-16.
- [2] Ogawa T. Effect of nonextractable chlorides on refinery corrosion and fouling[J]. NACE International Publication, 2005, 13(2): 123-125.
- [3] Henk H. Corrosion control in crude units[J]. Corrosion Control, 2003, 21(3): 38-40.
- [4] 马韵, 李海涛, 刘莉峰, 等. 海上油田注水过程的腐蚀综合评价[J]. 石油化工高等学校学报, 2012, 25(5): 52-55.
- [5] 孙晓伟, 吉宏. 柴油加氢装置的腐蚀与防护[J]. 当代化工, 2010, 39(4): 406-408.
- [6] Joerg G. Effect of organic chloride contamination of crude oil on refinery corrosion[J]. NACE Corrosion, 2000, 21(5): 649-651.
- [7] Garverick L. Corrosion in the petrochemical industry[J]. ASM International, 1994, 31(4): 32-33.
- [8] 宋学超, 刘志明. 原油有机氯对油田处理系统的危害及预防措施[J]. 中国石油和化工标准与质, 2013, 33(16): 34.
- [9] 樊秀菊, 朱建华, 宋海峰, 等. 原油中氯的危害、来源及分布规律研究[J]. 现代化工, 2009, 29(1): 340-343.
- [10] 韩磊. 炼油生产中有机氯的检测与控制[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(3): 227-231.
- [11] 部德英. 常用油田化学剂对原油性质的影响[D]. 山东: 中国石油大学(华东), 2010: 31-32.
- [12] 夏凌燕, 邵红云, 李继勇, 等. 油田化学剂中有机氯检测过程影响因素分析[J]. 石油工业技术监督, 2015, 31(02): 23-25.
- [13] 王丽娟, 顾培蕾, 杜灿敏, 等. 油田化学剂中有机氯含量的测定[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(4): 47-50.
- [14] 陈春会. GB/T 511—2010 石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010-11-01. ■

浙江丰利旋风磨获“2015年度粉体行业最受关注产品”

2016年1月20日,2015年度粉体行业最受关注产品奖揭晓。国家高新技术企业,享有“中国粉碎机专家”美誉的浙江丰利粉碎设备有限公司生产的HWV系列旋风磨上榜,名列粉碎设备类产品榜首。

浙江丰利上榜的高效节能HWV旋风磨系中德粉体工程技术的结晶,已通过省级新产品鉴定,认定为浙江省高新技术产品,整机及其耐磨装置已获国家专利。该机拥有独特的不拆机可调间隙功能,粉碎区产生的强烈涡流有着惊人的粉碎效果和干燥效果。在不拆机的情况下即可调节被粉碎物料的粒度和产量;转子采用高硬度高强度材料;设备处理风量大,物料的分散效果好。该机的开发成功,解决了热敏性、纤维性物料在常温下的超微粉碎同时进行干燥操

作、表面改性的难题,可替代进口,而价格只有进口设备的1/8。

该机不但适合一般物料的超微粉碎,还特别适用于连同干燥操作、表面改性在内的超微粉碎。可广泛适用于化工、染料、塑料、非金属矿、医药、饲料、食品等行业不同物料的超微粉碎,是1种适合无机物、有机物粉碎的通用超微粉碎机,尤其对聚乙烯醇、PVC、PE、纤维性物料等几乎所有热敏性物料和球形物料(如金属镁等)均能进行超微粉碎,是性能好、效率高、噪声低的环保节能型理想微粉设备。

“粉体行业最受关注产品奖”是由中国粉体网联合北京粉体技术协会于2013年共同发起,旨在表彰当年度受用户关注最高,业内最畅销的产品。(吴红富)