

卡尔费休法快速测定含油污泥土壤含水率

宋奇, 郭鹏, 纪艳娟, 庄建全, 杨蕾

(中国石化江苏油田分公司石油工程技术研究院, 江苏 扬州 225009)

摘要:含油污泥或含油土壤中同时存在两种可挥发的液体:石油和水,烘干法失重法测定含水率时,含油污泥或含油土壤中的轻质石油烃也会同时挥发,造成样品含水率测定不准确。直接把含油污泥或含油土壤加到卡尔费休滴定容器中,内部萃取后测定其含水率,简化了操作步骤,结果发现该法重现性好,准确度高。

关键词:含油污泥;含油土壤;含水率;卡尔费休法

中图分类号:P642.12 **文献标志码:**A

Water content in oily sludge or soil quickly determined by Carl-Fischer method

SONG Qi, GUO Peng, JI Yanjuan, ZHUANG Jianquan, YANG Lei

(Petroleum Engineering Technology Research Institute of Jiangsu Oilfield Company, SINOPEC, Yangzhou 225009, China)

Abstract: In oily sludge or soil, there are two coexisting volatile liquids: oil and water. When the drying method is used to determine the water content, the water content in the oily sludge or soil can not be correctly measured due to the evaporation of light petroleum hydrocarbons in the oily sludge or soil at the same time. Directly adding the oily sludge or soil to the Carl-Fischer titration vessel, the water content is determined after internal extraction, which simplifies the operation steps. The measuring results indicate that the method is more reproducible and accurate.

Key words: oily sludge; oily soil; water content; Carl-Fischer method

石油生产、作业过程中会产生大量的含油污泥,成分较为复杂,包括大量老化原油、盐类、固体悬浮物、腐蚀产物、细菌等。含油污泥是《国家危险废物名录》中的主要污染物之一,含油土壤的固、液、气三相结构往往遭到破坏,土壤结构性和通透性能也因此发生相应的变化,从而影响植物根系的呼吸以及对水分和养料的吸收,对植物的生长和发育产生不利影响。微量石油进入土壤后可以通过微生物的降解作用去除,但是大量石油进入土壤后可能会造成整个生态系统的退化。如果未经处理直接排放,将对周边环境产生一定的影响,同时也是一种资源浪费。为研究含油污泥有效资源化、无害化处理,分析含油污泥的物理化学性质就显得尤为重要^[1-5]。

含水率是含油污泥和含油土壤最基本的物理指标,最常用的测定方法是烘干失重法,在一个大气压、105~110℃条件下测定样品可分离出来的水的重量。该测定方法适合于有机质特别是可挥发性

物质含量较低的样品。对于含油污泥或含油土壤,特别是含油污泥或轻质石油烃类污染土壤,样品中往往存在两种挥发性液体:石油和水。在对含油污泥或含油土壤烘干的过程中,轻质石油烃和水分同时挥发;此外,重质石油烃会包裹土壤颗粒,阻碍水分的蒸发或形成局部高温团粒,导致含油污泥或土壤含水率测定存在一定误差^[6-7]。

陈伟胜等人在烘干法测定土壤含水率的基础上,考虑了石油烃类的挥发损失,引入了石油污染土壤烘干损失系数,提出了石油污染土壤含水率的校正公式,进而提高了含水率测定结果的准确性^[8]。该方法对操作步骤要求严格,试验所需时间较长,且不同油品烘干过程中损失的可挥发性成分不同,损失系数也不同,需要通过试验进行不同油品损失

收稿日期:2019-07-10;改回日期:2019-08-06。

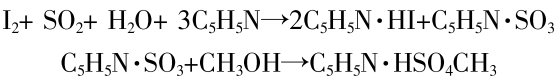
第一作者简介:宋奇(1987—),女,助理研究员,现从事油田污水、污泥处理工艺技术研究。E-mail:song_qi.jsyt@sinopec.com。

系数求取,试验步骤繁琐。我们经过试验,直接把含油污泥或含油土壤加入到卡尔费休滴定容器中,内部萃取后测定其含水率,结果发现该方法重现性好,准确度高。

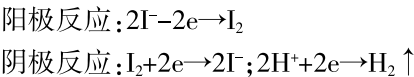
1 测定实验

1.1 实验原理

卡尔费休库伦法测定水分是一种电化学方法。其原理是测定仪的电解池中的卡尔费休试剂达到平衡时注入含水的样品,水参与碘、二氧化硫的氧化还原反应,在吡啶和甲醇存在的情况下,生成氢碘酸吡啶和甲基硫酸吡啶,消耗了的碘在阳极电解产生,从而使氧化还原反应不断进行,直至水分全部耗尽为止,依据法拉第电解定律,电解产生碘是同电解时耗用的电量成正比例关系的,其反应如下:



在电解过程中,电极反应如下:



从以上反应中可以看出,1mol的碘氧化1mol的二氧化硫,需要1mol的水,所以是1mol碘与1mol水的当量反应,即电解碘的电量相当于电解水的电量。

样品中水分含量 W 计算公式如下:

$$\frac{10^{-6} W}{18} = \frac{10^{-6} Q}{2 \times 96\,493}$$
$$W = \frac{Q}{10.722}$$

式中: W 为样品中的水分含量, μg ; Q 为电解电量, mC ; 18 为水的分子量。

1.2 仪器设备

MA-1 智能卡尔费休水分测定仪,上海本昂科学仪器有限公司;
电子天平,精度 0.000 1 g;
干燥器:内有变色硅胶。

1.3 实验步骤

1.3.1 样品预处理

含油污泥和含油土壤的物理特征存在较大的差别,故样品的预处理方法也不同。含油污泥的含水率较高,且具有流动性,其预处理过程为:拣除杂物,然后电动搅拌器搅拌 2 h 左右,使样品中水和油混合均匀,以保证实验的准确性。对于含油土壤,水分常被吸附在土粒表面,或储存于土壤孔隙之中,

为了得到准确的测量结果,预处理过程为:拣除杂物,搅拌均匀,过 2 mm 筛后储存待用。

1.3.2 卡尔费休水分测定仪含水率测定

- (1)开启主机电源。
- (2)按打空白键,试剂由计量管进入反应杯,并自动提示到终点,扣除无水甲醇中的水分。
- (3)用微量注射器抽取 10 μL 蒸馏水,待打空白到终点时,在标定界面,注入反应杯中,并按确定按钮,仪器会自动到终点,并记忆数据;标定一共可测量 5 次,计算平均值,并保存。

- (4)天平称量样品,精确到 0.1 mg;输送到反应杯中,并输入样品的重量,确认,仪器开始滴定,自动到终点,并自动计算样品的含水量。

1.4 卡尔费休法测定含油污泥/土壤含水率的准确性

1.4.1 卡尔费休法测定含油污泥含水率

取五种含油污泥分别用卡尔费休法、烘干法和共沸蒸馏法测定。结果见表 1。

表1 三种方法测定含油污泥含水率 %			
样品	卡尔费休法	烘干失重法	共沸蒸馏法
含油污泥 1	88.08	89.1	88.05
含油污泥 2	82.3	83.2	82.34
含油污泥 3	77.72	79.12	77.68
含油污泥 4	85.5	87.1	85.56
含油污泥 5	73.9	75.6	73.82

注:以上数据均为 5 次测定平均值

由表 1 可看出,卡尔费休法和共沸蒸馏法所测含油污泥含水率较为接近,两者的测定结果均低于烘干法所测含水率,这是由于烘干过程中含油污泥中部分油品也会蒸发,所以测出的含水率偏高。

1.4.2 卡尔费休法测定含油土壤含水率

取五种含油土壤分别用卡尔费休法和烘干法(校正)^[8]测定。结果见表 2。

表2 两种方法测定含油土壤含水率 %		
样品	卡尔费休法	烘干失重法(校正)
含油土壤 1	19.57	19.82
含油土壤 2	20.10	20.27
含油土壤 3	17.26	17.34
含油土壤 4	15.94	15.98
含油土壤 5	10.35	10.41

注:以上数据均为 5 次测定平均值

由表 2 可看出,卡尔费休法与烘干法(校正)所

测含水率非常接近。为了进一步验证卡尔费休法测定含油土壤含水率的准确性,取烘干土壤加外水做回收率实验,实验结果见表3。

表3 卡尔费休法测定含油土壤含水率的准确性实验		
加水量 / μL	回收量 / μL	回收率 /%
10	9.87	98.7
20	20.5	102.5
30	30.3	101.0
40	39.7	99.25

由表3看出,用卡尔费休法测定含油土壤含水率,含油土壤不会与卡尔费休试剂反应而产生误差,回收率在98.7%~102.5%之间,说明卡尔费休法测定含油土壤含水率准确性较高。

2 结论

(1)烘干失重法测定含油污泥或含油土壤含水率时,样品中的轻质石油烃也会挥发,且油品不同,烘干损失系数也不同,造成了烘干失重法测定含油污泥或含油土壤实验步骤繁琐、耗时较长和测试结果偏高。用卡尔费休法直接测定含油污泥或含油土壤含水率的分析方法,简便、快速、实用,测定结果重现性好,准确度高。

(2)含油污泥或含油土壤样品加入到卡尔费休

滴定杯中会有一些不溶物,但这些不溶物很容易随甲醇废液排出,并不会对卡尔费休仪造成损坏。

参考文献:

[1] 朱嘉卉.含油污泥的理化特性研究与分析[D].杭州:浙江大学,2014.

[2] 刘五星,骆永明,腾应,等.我国部分油田土壤及油泥的石油污染初步研究[J].土壤,2007,39(2):247-251.

[3] 邓绍云,徐学义,邱清华.我国石油污染土壤修复研究现状与展望[J].北方园艺,2012(14):184-190.

[4] WU BB, LAN Tian, LU DN, et al. Ecological and enzymatic responses to petroleum contamination [J]. Environmental Science: processes and impacts, 2014, 16(6):1501-1509.

[5] 侯梅芳,潘栋宇,黄赛花,等.微生物修复土壤多环芳烃污染的研究进展[J].生态环境科学,2015,23(7):1233-1238.

[6] 童玲.石油污染含水介质的水理和力学特征研究[D].青岛:中国海洋大学,2008.

[7] 李梅.含水介质中石油的残留及其水理性质研究[D].青岛:中国海洋大学,2008.

[8] 陈伟胜,童玲,唐国斌.石油污染土壤含水率的测定[J].华北水利水电学院学报,2012,33(4):93-96.

[9] 李占元,任长青,易洪.卡尔·费休法测定食品中的含水量[J].中国计量,2001,(11):51-52.

(编辑 韩 枫)

(上接第 69 页)胶质沥青质沉积规律,研究结果表明:胶质沥青质的析出和沉积受地层压力影响明显。胶质沥青质开始析出的地层压力范围为36~40 MPa,胶质沥青沉积速度加快的地层压力范围为28~33 MPa。

(3)随着油井生产时间增加,近井带压力下降,胶质沥青在近井带开始沉积,同时近井带渗透率也开始降低,对储层渗透率伤害增大,对油井产能影响明显,油井产能下降幅度可达80%以上。

参考文献:

[1] 卢贵武,李英峰,宋辉,等.石油沥青质聚沉的微观机理[J].石油勘探与开发,2008,35(1):67-72.

[2] 赵凤兰,鄢捷年.原油沥青质的沉积条件及其控制[J].石油大学学报(自然科学版),2005,29(4):56-59.

[3] 蒲万芬.油田开发过程中的沥青质沉积[J].西南石油学院学报,1999,21(4):38-41.

[4] 贾英,孙雷,孙良田,等.油藏中沥青质沉积机理研究

[J].西南石油学院学报,2006,28(6):60-64.

[5] 钱坤,杨胜来,刘盼.原油沥青质初始沉淀压力测定与模型化计算[J].断块油气田,2014,21(4):775-778.

[6] 胡玉峰,杨兰英,郭天民,等.用标度方程预测沥青质沉淀点[J].高校化学工程学报,2001,15(6):574-577.

[7] 林雄森,胡玉峰,马昌峰,等.状态方程法用于原油沥青质沉淀的计算[J].石油大学学报(自然科学版),1999,23(5):70-73.

[8] 吴诗平,鄢捷年,赵凤兰.原油沥青质吸附与沉积对储层岩石润湿性和渗透率的影响[J].石油大学学报(自然科学版),2004,28(1):36-40.

[9] 孙业恒.沥青质伤害油藏数值模拟研究[J].油气地质与采收率,2011,18(1):65-68

[10] 向敏,宫敬,杨毅.沥青质沉淀中的改进固相模型研究[J].西南石油大学学报,2014,36(3):133-138.

(编辑 谢 葵)