

Contrastive Study on the Determination of Chlorine Salt Content in Imported Crude Oil from Russia

Dong Cheng¹, Haifeng Zhang², Zheng Mu³, Qian Yan³, Ruxin Che¹, Jie Yan⁴, Jinghong Zhao³, Ying Li¹, Huiming Chen⁵, Mingyang Liu^{1,3,6}

¹College of Environmental Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

²Centre of Technique, Guangdong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Guangzhou Guangdong

³Centre of Technique, Liaoning Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Dalian Liaoning

⁴College of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

⁵Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing

⁶Laboratory Mohe, Heilongjiang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Mohe Heilongjiang

Email: liumy@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Nov. 6th, 2017; accepted: Nov. 20th, 2017; published: Nov. 27th, 2017

Abstract

Based on the GOCT standard and GB standard of crude oil, the experiment of the chlorine salt content (mg/L) in crude oil imported from Russia were carried out. The results showed that there existed significant differences and clearly deviation regarding to the content of chlorine salt (mg/L) in the same oil sample between GOCT standard and GB standard. The base of theory and experiment was provided for the settlements of trade negotiation and dispute in international oil.

Keywords

Crude Oil, Test Standard, Chlorine Salt Content, Inspection, Experiment

进口俄罗斯原油中氯盐含量检验的实验比对研究

成 栋¹, 张海峰², 慕 铮³, 闫 倩³, 车如心¹, 闫 杰⁴, 赵景红³, 李 英¹, 陈会明⁵, 刘名扬^{1,3,6}

¹大连交通大学, 环境科学与工程学院, 辽宁 大连

²广东出入境检验检疫局技术中心, 广东 广州

³辽宁出入境检验检疫局技术中心, 辽宁 大连

文章引用: 成栋, 张海峰, 慕铮, 闫倩, 车如心, 闫杰, 赵景红, 李英, 陈会明, 刘名扬. 进口俄罗斯原油中氯盐含量检验的实验比对研究[J]. 分析化学进展, 2017, 7(4): 234-239. DOI: 10.12677/aac.2017.74031

⁴辽宁师范大学化学化工学院, 辽宁 大连

⁵中国检验检疫科学研究院, 北京

⁶黑龙江出入境检验检疫局漠河办事处, 黑龙江 漠河

Email: liumy@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2017年11月6日; 录用日期: 2017年11月20日; 发布日期: 2017年11月27日

摘要

通过比对原油检验的俄罗斯GOST标准和我国原油GB标准, 对原油中氯盐检验标准进行了实验比对研究。找到了存在于标准间的关键差异点, 根据标准规定的方法通过对比试验, 发现采用GOST和GB标准的结果明显存在偏差, 为国际原油贸易谈判和争端的解决提供了实验依据。

关键词

原油, 检验标准, 氯盐含量, 比对, 实验

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济的高速发展, 原油及原油产品消费大幅增加, 自 1993 年中国大陆成为原油净进口国开始, 2016 年中国进口原油超过 3.4 亿吨、总货值超过 1500 亿美元, 已居世界第一位。中国原油对外依赖度达 60% 以上[1]。2011 年 1 月 1 日, 中俄原油(漠河)管道正式投入运行, 标志着中国东北方向的原油进口战略要道贯通, 每年 1500 万吨、期限 20 年的中俄原油管道输油一期合同开始履行。但是, 中俄原油管道输油一期合同, 检验标准以俄方 GOST 标准为准, 以俄方数据为结算依据, 中方数据仅仅作为参考。在进口原油的检验鉴定与品质验收上中国 GB 标准与 GOST 标准存在有诸多差异, 造成了双方原油贸易争端, 如短重、品质检验结果认定不统一等[1] [2] [3]。

原油中的氯盐含量(盐含量)是指原油中所含的无机盐类, 一般溶解于原油所含的水中, 少部分以微小的颗粒状态悬浮在原油中。盐类的存在对炼油装置危害极大, 会腐蚀管道或者产生盐垢堵塞管道, 因此氯盐含量是原油的一项重要质量指标[4] [5] [6] [7]。

本文是在研究进口俄罗斯原油中氯盐含量检验标准理论比对的基础上[2], 通过对 2014 年 1 月 1 日至 2017 年 4 月 30 日中国与俄罗斯两国测定氯盐含量的 1200 多个实验数据进行比对研究。

2. 实验方法

2.1. 实验原理

本文主要对比的是 GOCT 21534-76 与 GB/T 6532-2012 标准, 两种标准所采用的方法主要是容量抽提法, 其原理是: 试剂在溶剂和破乳剂存在下, 使用规定的抽提器用水抽提, 抽出液经加硝酸煮沸脱除硫化物后, 再加异戊醇, 用银量法测定其卤化物。



2.2. 原油取样、制样

在原油贸易口岸(漠河)采用自动取样方式,中俄每天各自取一个原油样品,自2014年1月1日至2017年4月30日连续取样,分别对所取的1200多个原油样品制样[7]。

2.3. 对原油样品进行硫含量的检测

分别按照ГОСТ 21534-76与GB/T 6532-2012标准规定的方法检测氯盐含量[2]。每个不同批次样品按GB/T 6532-2012规定测量2次,取平均值;按ГОСТ 21534-76规定由俄方实验室分别测量2次,取平均值。

3. 结果与讨论

3.1. 硫含量的比对实验结果

由于ГОСТ 21534-76与GB/T 6532-2012两种标准存在几方面的差异,因此,测定原油中氯盐含量(mg/L)会产生不同的结果。中俄分别对漠河管道中原油氯盐含量进行检测,结果见表1,采用2016年7月份中俄双方数据,共31组。

为考查实验数据的重复性和再现性,由另一组实验人员分别采用于ГОСТ 21534-76与GB/T 6532-2012两种标准,对进口俄罗斯原油进行检验,得到原油氯盐含量(mg/L)结果的差异性,数据采用2017年3月份数据,见图1。

表1中数据表明,对31个不同批次的俄罗斯原油样品采用ГОСТ标准检测氯盐含量结果基本高于使用GB/T标准检测硫含量结果,即俄方氯盐含量测定结果比中方高。

由图1可见,中俄双方所测定的原油氯盐含量(mg/L)变化趋势大体相同,并且,俄方标准检测的原油氯盐含量结果普遍高于中方,分析原因:虽然二者测定方法原理基本相同,都是用水从石油中萃取氯盐,再用指示剂滴定法测定抽提液中的氯盐含量,但是二者所采用的原油氯盐含量试验方法标准对试验条件、计算方法等因素要求有较大差异,这些因素的差异造成了明显偏差。

3.2. 统计学分析

为了更好的说明中俄标准是否存在的显著性差异[8][9][10][11],对2014~2017年的实验室数据进行了统计学分析。

采用t检验对ГОСТ 21534-76与GB/T 6532-2012标准所检验的原油氯盐含量(mg/L)进行统计学分析,判断ГОСТ 21534-76与GB/T 6532-2012两种标准是否存在显著性差异。

两种方法是否存在差异,可以使用假设检验进行判断。

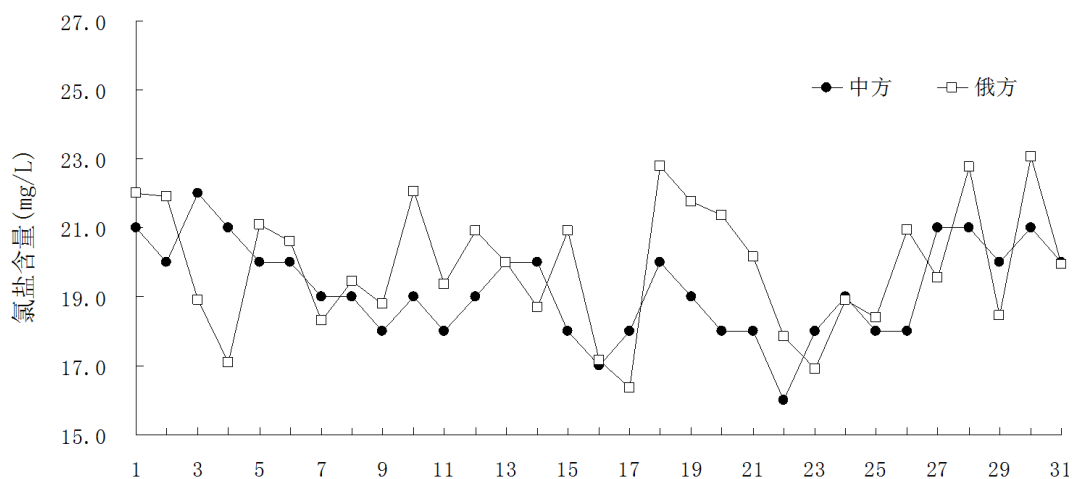
1) 建立检验假设,确定检验标准

$H_0: \mu_d = 0$, 即两种方法的测定结果相同; $H_A: \mu_d \neq 0$, 即两种方法的测定结果不同,取显著性水平 $\alpha = 0.05$

2) 计算检验统计量

Table 1. The comparison of chlorine salt content in China-Russia crude oil (mg/L)**表 1.** 中俄原油样品中氯盐含量(mg/L)的比较

样品编号	中方	俄方	d 差值	样品编号	中方	俄方	d 差值
1	19.0	19.7	0.7	17	22.0	28.5	6.5
2	19.0	21.7	2.7	18	20.0	25.9	5.9
3	21.0	23.6	2.6	19	21.0	23.2	2.2
4	20.0	24.3	4.3	20	20.0	22.8	2.8
5	20.0	22.7	2.7	21	17.0	19.0	2.0
6	20.0	21.3	1.3	22	17.0	16.9	-0.1
7	20.0	20.7	0.7	23	20.0	20.9	0.9
8	20.0	21.2	1.2	24	24.0	30.8	6.8
9	20.0	20.7	0.7	25	19.0	19.2	0.1
10	19.0	21.3	2.3	26	18.0	16.9	-1.1
11	18.0	21.0	3.0	27	18.0	18.5	0.5
12	17.0	19.7	2.7	28	19.0	18.9	-0.1
13	17.0	21.5	4.5	29	18.0	21.6	3.6
14	19.0	24.0	5.0	30	18.0	19.8	1.8
15	19.0	22.0	3.0	31	19.0	21.0	2.0
16	18.0	22.7	4.7				

**Figure 1.** The comparison of chlorine salt content in China-Russia crude oil**图 1.** 中俄原油样品中氯盐含量(mg/L)的比对

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S\bar{x}_1 - \bar{x}_2} \quad df = (n_1 - 1) + (n_2 - 1)$$

其中, n_1 , n_2 分别表示两样本各自的容量, df 表示自由度, $S\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ 是均数 $\bar{x} (\bar{x} = \bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ 的标准误差(3) 确定 p 值, 做出推断结论

查 t 临界值表, 可得到 p 值。如果 p 值 $0.01 < p < 0.05$, 则为差异显著; 如果 $p > 0.05$, 则差异不显著。

对 2014 年 1 月~2017 年 4 月, 中俄双方对漠河管道原油样品进行氯盐含量(mg/L)的检验测定结果进

行 SPSS 软件分析, 结果见表 2。

表 2 是利用 SPSS 软件分析的独立样本检验结果。对方差方程的 Levene 检验, $Sig = 0.00 < 0.05$, 说明不接受原假设, 即方差不相等, 在这个假设成立的情况下, 均值方程的 t 检验, $Sig = 0.00 < 0.05$, 则拒绝原假设 H_0 , 均值不相等, 认为中方标准检验同一原油样品中的氯盐含量(mg/L)数据与采用俄方标准检验的数据存在显著性差异, 即俄方标准所检验的原油氯盐含量(mg/L)要显著高于中方, 并且比中方的氯盐含量偏高 13.27%。

根据实验室数据, 研究了近七年中俄双方氯盐含量数据变化图, 如图 2; 近七年中俄原油氯盐含量(mg/L)数据相对误差, 如表 3 (注: 2017 年数据截止到 4 月底)。从图 2 可以看出, 采用俄罗斯 GOST 21534-76 与中国 GB/T 6532-2012 两种标准检验, 俄方的检测结果始终比中方的检测结果高; 对氯盐含量的独立样本 t 检验来看, 采用中国 GB/T 6532-2012 与俄罗斯 GOST 21534-76 两种标准检验的结果, 有显著性差异。

Table 2. Statistics analysis

表 2. 统计学分析

	方差方程的 Levene 检验		均值方程的 t 检验				
	F	Sig	t	df	Sig(双侧)	均值差值	标准误差值
假设方差相等	97.228	0.000	97.228	97.228	0.000	-3.44730	0.16450
假设方差不相等			-21.001	2151.907	0.000	-3.44730	0.16420

Table 3. The relative error of chlorine salt content in China-Russia crude oil in recently seven years

表 3. 近七年中俄原油氯盐含量(mg/L)相对误差

年代	GB/T	GOST	相对误差/%
2011	19.00	18.20	-4.12
2012	19.00	22.70	19.47
2013	19.80	22.80	15.15
2014	21.10	26.50	26.60
2015	21.80	24.80	17.76
2016	21.5	23.5	9.30
2017	19.6	23.5	19.89

注: 以中方数据为真值进行计算。

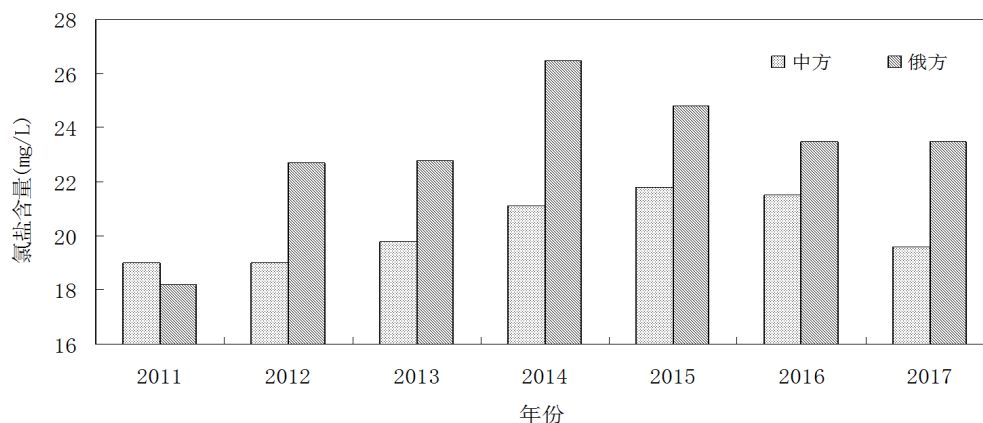


Figure 2. The data change of chlorine salt content in China-Russia crude oil in recently seven years

图 2. 近七年中俄双方氯盐含量数据变化

4. 结语

通过原油氯盐含量检验标准的理论对比、实验检验及数据统计分析, 研究表明, 对相同的进口俄罗斯原油的氯盐含量(mg/L), 采用中国 GB/T 6532-2012 与俄罗斯 ГOCT 21534-76 两种标准检验的结果存在显著差异; ГOCT 21534-76 标准所检验的原油氯盐含量(mg/L)较 GB/T 6532-2012 标准所得到的结果明显偏高。但是, 中俄原油管道输油一期合同, 检验标准以俄方 ГOCT 标准为准, 以俄方实验室数据为结算依据, 中方数据仅仅作作为参考[2] [3]。

在中俄总理定期会晤委员会经贸合作分委会的标准计量认证和检验监管常设工作组能源计量分组四次会谈上, 在中方专家的力争下, 中俄天然气合同中, 已经明确注明检验标准以 ISO 国际标准为优先选择, 如果 ISO 国际标准没有的检验项目, 以俄方和中方的检验标准为其次选择的标准, 有效维护了中俄贸易公平和中国国家尊严。我们目标是在中俄两国原油贸易二期合同中, 能够明确注明采用 ISO 国际标准或其它的第三方检验标准来检验原油中氯盐含量, 并且以中俄双方实验数据的平均值作为结算依据, 以维护中俄两国原油的贸易公平。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(21175017), 大连市标准化资助奖励项目(DLBZH-ZJ 2015-12045)。

参考文献 (References)

- [1] 刘名扬, 欧阳昌俊, 刘卫东, 等. 俄罗斯、哈萨克斯坦进口原油蜡含量测定标准的研究[J]. 检验检疫学报, 2010, 20(3): 44-46.
- [2] 李莉, 张海峰, 刘盛民, 等. 进口俄罗斯原油中硫含量检验的实验比对研究[J]. 分析化学进展, 2017, 7(3): 203-208.
- [3] 刘名扬, 杨铎, 郭慧慧, 等. 俄罗斯进口原油中硫含量检验标准的比对研究[J]. 大连交通大学学报, 2014, 35(3): 92-96.
- [4] 刘名扬, 张其芳, 马嗣同, 等. 俄罗斯进口原油中饱和蒸气压检验标准的比对研究[J]. 检验检疫学报, 2015, 25(2): 67-70.
- [5] 陈义才, 沈忠民, 罗小平. 石油与天然气有机地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 141-142.
- [6] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1991: 699-703.
- [7] 石油产品标准化技术归口单位编. 石油和石油产品试验方法国家标准汇编(上) [M]. 北京: 中国标准出版社, 1998: 112-116.
- [8] 原油、轻烃、液化石油气质量检验编写组. 原油、轻烃、液化石油气质量检验[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001: 82-93.
- [9] 张颖焱, 徐宏伟, 孙延伟, 等. 俄罗斯进口原油中密度检验标准比对研究[J]. 检验检疫学报, 2015, 25(6): 56-58.
- [10] 郭祯, 杨春光, 于孝展, 等. 俄罗斯进口原油中氯盐含量检验标准的比对研究[J]. 检验检疫学报, 2015, 25(3): 48-51.
- [11] 刘名扬, 刘月, 张华一, 等. 进口俄罗斯原油中馏程检验标准的比对研究[J]. 检验检疫学报, 2016(3): 43-46.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2163-1557，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aac@hanspub.org