

氯乙烯单体的质量分析

祁文红 刘顺磊 曲高强 (青海盐湖元品化工有限责任公司, 青海 格尔木 816099)

摘要: 为切实保障氯乙烯生产效率, 切实提升氯乙烯生产期间的纯度, 需要着重关注氯乙烯单体质量控制工作, 细致分析氯乙烯水分、不挥发性、酸值、铁含量、乙炔含量等性质。基于此, 本文首先分析了氯乙烯试样采取要点, 提出氯乙烯单体质量试验流程, 对氯乙烯水分、不挥发性与酸度、铁含量、乙炔与二氯乙烷、乙醛含量进行单体质量分析, 以供参考。

关键词: 氯乙烯; 单体; 质量分析

氯乙烯作为塑料工业重要原材料之一, 其生产质量可直接影响到工业发展水平。就目前来看, 氯乙烯单体生产环节尚未形成同一标准, 在氯乙烯单体内经常会出现杂质问题, 导致产品实际生产受到严重不利影响。因此在氯乙烯生产时, 需要重点关注氯乙烯单体质量分析工作, 评估氯乙烯杂质含量等级, 指导聚氯乙烯树脂、聚氯乙烯糊用树脂有序生产, 切实保障氯乙烯单体利用率, 从根本上提升氯乙烯生产水平。

1 氯乙烯单体质量分析工作重要意义

就目前来看, 国内氯乙烯生产主要使用电石法, 电石法生产期间经常会导致氯乙烯单体存在乙炔、溴乙烷、反二氯乙烯、铁等杂质。这些杂质含量的高低可直接影响到后期 PVC 材料生产质量^[1]。具体而言, 在氯乙烯生产期间, 如氯乙烯单体内存在较多的杂质, 则会引发氯乙烯系统内氧化反应, 导致氯乙烯合成聚合度较低的聚氯乙烯, 出现精馏塔堵塞、生产效益下降等问题。以铁含量为例, 氯乙烯单体内铁含量较高, 铁离子会使聚合反应速度减缓, 产品稳定性下降, 树脂色泽变成黑色或出现黄点, 导致产品质量严重受到不利影响。

因此为从根本上保障氯乙烯生产效果, 还需要做好氯乙烯单体杂质含量测定工作。使用氢焰气相色谱方式, 对氯乙烯单体内的杂质进行定量分析, 从根本上保障质量分析工作的准确度、分析速率, 为制定出专项可行的氯乙烯单体生产质量管控机制提供重要理论依据。

2 氯乙烯单体质量试样采集

配合使用带有阀门及耐压装置的钢瓶, 对氯乙烯气体进行采集取样, 要求取样口需要设计回路结构, 避免在取样时出现气体泄漏, 造成周围环境污染或取样人员中毒。在取样过程中, 应当首先打开进口阀及出口阀门, 在钢瓶及管路进行充分置换后, 关闭出口阀门, 等待几分钟再关闭进口阀门并取下钢瓶。由于试样采集是氯乙烯单体质量检测工作的初始阶段, 因此为切实保障氯乙烯单体质量检测水平, 相关管理部门还需加强试样采集环节管控力度, 切实保障采样工作高质量开展, 避免在后续试验检测与质量分析期间出现结果不精准问题。

3 氯乙烯单体质量试验

3.1 氯乙烯水分检测

在检测氯乙烯水分过程中, 所需使用的溶剂为库伦

法卡氏剂阳极液; 所需使用的容器为卡尔费休水分测定仪, 精度控制在 0.01g、电子天平, 量程设置为 3kg。

在氯乙烯水分测定过程中, 需要首先打开仪器预热 30min, 钢瓶安装进针孔后, 需要擦拭干净仪器并且进行试漏试验检测。称量钢瓶质量, 插入仪器进样口通氯乙烯单体约 4min^[2]。在进样量为 3~5g 以后, 可以取出进样针并再次称重。将获得的氯乙烯单体质量值输入到仪器内, 由仪器显示实际水分含量。

通过分析氯乙烯水分测定结果, 发现氯乙烯单体质量为 3~4g, 内部水分含量较为稳定, 水分含量的算术平均差值为 9.9, 实际检测的精密度较高。去除检测期间异常数据样品, 计算得出氯乙烯单体质量平均值为 3.87g, 水分平均含量值为 682.2。

3.2 不挥发、酸度检测

氯乙烯单体质量分析期间, 需要对不挥发、酸度进行检测。需要使用的试剂为氢氧化钠溶液、氯化氢溶液、酚酞指示剂。所需使用的仪器为带称量天平、气体吸收瓶以及一般实验室仪器。

将不同浓度的氢氧化钠溶液作为吸收液, 并将其分别装入到两个气体瓶中, 用乳胶管与带有橡胶塞得三角瓶连接在一起, 称量带有进样针的钢瓶质量, 将进样针插入到三角瓶内的进气孔一段, 尽量使进气管靠近三角瓶的底部, 打开钢瓶阀门, 通路 30min 氯乙烯单体, 使氯乙烯单体的进样量为 30~40g, 称量氯乙烯单体注入后钢瓶质量。

在氯乙烯单体吸收后, 取下橡胶塞, 称量放置 3h 的三角瓶, 确保前后两次质量差值不超过 0.001g^[3]。将收集两个气体的溶液倒入到三角瓶内, 加入酚酞指示剂, 发现氯化氢标准溶液呈现出微粉色或无色。

注重计算氯化氢酸度, 获取消耗氢氧化钠溶液的体积值、氢氧化钠标准溶液浓度值, 乘以每毫升氢氧化钠标准溶液内部盐酸质量。

通过分析实际计算结果发现, 氯乙烯单体质量为 30~40g, 内部不挥发性及酸性较为稳定, 计算得出的不挥发性与酸度平均差值为 0.30 与 0.16, 实际检测结果的精准度较高。剔除在实验期间异常数据样品, 最后得出氯乙烯单体质量的平均值为 34.99g, 不挥发分平均值为 50.88、酸度平均值为 21.10。

3.3 铁含量检测

在氯乙烯单体内,有色物质溶液浓度发生改变,溶液的颜色也会随之发生变化。在溶液浓度越大的情况下,颜色越深;浓度越小的情况下颜色越浅。此有色物质溶液颜色的深浅可以被用来检测物质含量。用肉眼观测物质溶液及标准物质溶液颜色深度测定物质含量的方式,又被叫做目视比色分析法。

由于氯乙烯单体内铁离子及硫氰酸根会形成红色硫氰酸盐,因此可以使用目视比色分析方式,判断氯乙烯单体内铁溶液的粗略含量。相较于试验检测方式而言,目视比色分析法的操作较为繁杂,人为误差较大。由于硫氰酸根稳定性差,在放置较长时间或室内温度过高的情况下,红色会逐渐褪去。

在检测氯乙烯单体内铁含量时,也可以使用分光光度方式。具体来说,在分光光度检测过程中,需要首先邻菲罗啉溶液、盐酸羟胺溶液、乙酸铵溶液、盐酸溶液。铁含量检测设备为分光光度计。在实际检测后,还应当绘制标准曲线值^[4]。

将不同含量的铁标准溶液,分别加入不同含量的盐酸溶液、盐酸羟胺溶液、乙酸铵溶液等,将这些溶液稀释至刻度应摇匀处理。分别静置溶液 10min,用试剂空白处作为参考标准,测定试剂的吸光值。将吸光度作为横向坐标、铁离子作为纵向坐标,使绘制出的标准曲线更为直观。

对氯乙烯单体样品进行测定。在测量完毕后,用蒸馏水将不会挥发的三角瓶清洗干净,并在瓶内分别加取不同浓度的盐酸、盐酸羟胺溶液、乙酸铵溶液试剂,带此些试剂充分摇匀后静置 10min,测量试剂的吸光度。

相较于目视比色分析方式而言,分光光度检测方法的优点主要体现在以下几方面:

第一,使用邻菲罗啉及二价铁,在微酸条件下会形成橙色的络合物,实际颜色较为稳定;第二,因选择适宜的单色光以及参比溶液,使得测定溶液内其他有色物质共存等干扰现象被控制在最低范围之内,实际检测结果更加精准;第三,使用检测仪器代替目测检测方式,消除了人为主观误差风险;第四,由于分光光度检测仪器内部具备强大的软件功能,可以自行编制及存储多标准曲线,是测定流程更为简化,分析速度大幅度提升。

通过分析氯乙烯样品体含量,计算出样品铁含量数值。从标准曲线内查找出铁离子量,并对含铁量测定结果进行系统分析。在试验后发现,氯乙烯单体质量为 30~40g,含铁量较为稳定^[5]。去除样品中异常数据,计算出氯乙烯单体质量平均值为 34.99g,铁含量平均值为 0.031g。

3.4 乙炔、二氯乙烷、乙醛测定

在检测氯乙烯单体内乙炔、二氯乙烷、乙醛过程中,需要取适当的氯乙烯单体试样注入到气象色谱分析仪中,对色谱柱进行分离处理,并比较氯乙烯单体中乙炔、二氯乙烷、乙醛的峰值以及含量,

检测氯乙烯单体乙炔、二氯乙烷、乙醛过程中,标准器应当与测定样品中的组分含量值相当,氮气的纯度需要达到 99.9%。使用氢气泵提取高纯氢、空气泵提取纯净空气。

乙炔、二氯乙烷、乙醛的检测工作需要使用更为先进的气相色谱仪以及带氢火焰离子化检测器,分别设置合理的色谱柱、毛细管柱、注射器。

为从根本上保障氯乙烯检测水平,还需要在实际检测过程中注重控制乙炔、二氯乙烷、乙醛检测环境。具体而言,将进样孔的温度控制在 100℃、检测器的温度控制在 300℃,氮气流速设定为 8mL/min、氢气流速设置为 40mL/min、空气流速设定为 400mL/min。

实际检测升温过程中,需要持续提升试验温度,并将试验温度控制在 40~140℃之间。做好标定乙炔、二氯乙烷、乙醛的工作,选择与样品测定相同的色谱条件,合理设置氯乙烯单体进气量,标定乙炔、二氯乙烷、乙醛等出峰时间、含量大小^[6]。由色谱工作站记录标准期内的各组分值出峰时间以及含量。

合理设定测定步骤,依照规定条件调试试验设备。在基线稳定后开始取样工作。取下钢瓶上的进样针,用 100mL 注射器对准钢瓶出口,拧开阀门并排出氯乙烯单体。使用样品器推排注射器,进行前后两三次取样工作。在取样完成后应当立即盖上注射器胶帽,避免氯乙烯单体出现泄漏情况。

在次使用 1mL 注射器从 100mL 注射器的胶帽处取出样品,用样品气推排注射器两三次后,取 1mL 氯乙烯单体式样注入到色谱分析仪内,并将获得到的分析数据绘制成氯乙烯单体色谱图以及分析数据表。

4 总结

总而言之,分析氯乙烯单体质量,对优化氯乙烯生产流程,为氯乙烯生产提供有利条件具有重要作用。为从根本上提升氯乙烯单体质量水平,需要着重关注氯乙烯内部不同物质的物理及化学性能,选择适宜的质量分析方式,切实保障氯乙烯生产期间的安全效益及经济效益。

参考文献:

- [1] 杨晓娟. 氯乙烯单体脱水装置运行常见问题处理措施 [J]. 中国氯碱, 2020(12):8-10+14.
- [2] 王西能. 本体法 PVC 树脂残留氯乙烯单体含量超标原因及调整措施 [J]. 聚氯乙烯, 2020,48(12):1-5.
- [3] 朱鹏飞. 氯乙烯聚合过程建模与质量控制方法研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- [4] 高娟. 先进控制技术在氯乙烯生产中的应用研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [5] 朱睿杰, 贾小军, 郝晶. 电石法氯乙烯单体质量的提高 [J]. 聚氯乙烯, 2019,47(09):1-5.
- [6] 蔡冶强, 郑海富, 蒋孝雄. 工业氯乙烯单体组成分析和纯化 [J]. 低温与特气, 2014,32(01):28-31+34.