

天然气中硫化氢检测方法的探讨

谢娜依·买吐尔逊

乌鲁木齐石化公司研究院

DOI: 10.12238/ems.v6i11.9957

[摘要] 检测 H₂S 常用方法中, 库仑法和气相色谱法分析时间长、操作较复杂, 对仪器操作技术要求高, 而气体检测管法检测速度快, 但准确度较低。为了提高 H₂S 分析效率和准确度, 选用气体检测管法用于 H₂S 含量检测, 通过实验找出样气在出气流速和针筒取样置换频次、样气搁置时间、进样时间、取样器选择及环境温度上的最佳检测条件, 结果表明在最佳检测条件下, 气体检测管分析 H₂S 的准确度得到提高满足中控分析要求。

[关键词] 天然气; 硫化氢; 气相色谱法; 气体检测管法; 检测条件; 快速检测

Exploration of Hydrogen Sulfide Detection Methods in Natural Gas

Xie Na Yi Maitu Erxun

Urumqi Petrochemical Company Research Institute

[Abstract] Among the commonly used methods for detecting H₂S, Coulomb method and gas chromatography have long analysis time, complex operation, and high requirements for instrument operation technology, while gas detection tube method has fast detection speed but low accuracy. In order to improve the efficiency and accuracy of H₂S analysis, the gas detection tube method was selected for H₂S content detection. Through experiments, the optimal detection conditions for the sample gas were found in terms of gas outlet flow rate, syringe sampling replacement frequency, sample gas storage time, injection time, sampler selection, and environmental temperature. The results showed that under the optimal detection conditions, the accuracy of H₂S analysis by the gas detection tube was improved to meet the requirements of central control analysis.

[Keywords] natural gas; hydrogen sulfide; Gas chromatography method; Gas detection tube method; Testing conditions; Quick detection

1 实验方案

以气相色谱法所测得的 H₂S 含量作为检测的参照值, 将气体检测管法各项实验数据与气相色谱法检测数据进行对比,

找出影响气体检测管法测定 H₂S 含量准确度的主要因素按照最佳检测原则制定具体实验步骤详见表 1。

表 1 气体检测管法测定 H₂S 含量准确度的主要影响因素分析及具体实验步骤

序号	影响因素	解决方法	达到目的	具体实验步骤
1	样气出气流速	调整样气出	满足取样合	①优化样气阀门
	和针筒取样置	气流速和针	格要求	流量开度
	换频次	筒取样置换方式		②调整取样置换频次
2	样气搁置时间	选择合适的搁置时长	满足取样与进样的样品气一致	分析样品搁置不同时间后对结果测定的影响
3	进样时间	制定出适宜的进样流量	满足检测管进样流量要求	分析不同进样时间对样品测定的影响
4	取样器选择	选择专位专	满足实验室	分析高 / 低硫含量
		用的取样器取样	取样用具专位专用	位号取样器取样对样品测定的影响
5	环境温度	选择适宜的环境检测温度	满足检测管使用温度条件要求	分析不同环境温度下对样品硫含量检测的影响

1.1 气相色谱法实验方法

打开采样阀排气 2~3 min 用球胆置换 3~4 次, 立即用铁夹封口将球胆连接到进样口, 匀速进样 15 s, 当样品气压与外界气压一致后点击开始按钮仪器自动将定量体积的样品气经进样系统进入到色谱柱中分离, 最后经检测系统自动分析出被测气体的 H₂S 浓度。

1.2 气体检测管法实验方法

在生产现场打开采样阀排气 2~3 min, 用洁净的 100 mL 注射器置换 2~3 次进行取样, 取样后立即用无硫橡皮小帽封口。首先选择合适量程的气体检测管, 将管的两尖端折断, 把盛装样品的注射器用短胶管与已折断封口的气体检测管相连(检测管上所印制箭头应背向注射器), 气体检测管在规定的时间内采集 100 mL 样品气, 在采集样品气时应匀速进入检测管, 检测剂变色长度所指示的含量刻度即为被测气

体 H₂S 浓度。

2 实验操作与结果

2.1 样气出气流速和针筒置换次数选择

在一个洁净的 10 L 气囊中用 H₂S 和 CH₄ 气配置一个 H₂S 含量为 10.00 mL / m³ 的标样气, 在气囊出口处加装一个流量计, 按照标样气出气流速(由取样流量阀开度控制)为 10~150 mL / min 进行采样后用气体检测管进行检测, 在同一流速下, 改变针筒置换次数(0~4 次), 所测得的 H₂S 含量。

2.2 样气搁置时间选择

在一个洁净的 10 L 气囊中用 H₂S 和甲烷气配置一个硫化氢含量为 10.00 mL / m³ 的标样气, 选用 10 个全新的 100 mL 洁净注射器采样, 在搁置时间 0、1、3、5、7、9、15、20、30、40 min 后用气体检测管进行 H₂S 含量检测, 根据不同搁置时间作平行测定 2 次, H₂S 含量测定结果。

表 2 不同标样气搁置时间下 H₂S 含量测定值

搁置时间 /min	测定值 1 /mL · m ⁻³	测定值 2 /mL · m ⁻³	平均值 /mL · m ⁻³	相对误差 /%
0	7.65	7.89	7.77	22.3
1	7.64	7.91	7.78	22.3
3	7.65	7.81	7.73	22.7
5	7.60	7.74	7.67	23.3
7	7.55	7.66	7.61	24.0
9	7.51	7.50	7.51	25.0
15	7.43	7.39	7.41	25.9
20	7.21	7.25	7.23	27.7
30	6.99	6.99	6.99	30.1
40	5.20	6.01	5.61	44.0

通过表 2 实验数据可以看出: 如果不考虑其他因素影响情况下, 搁置时间越长 H₂S 含量测定值相对误差越大。故现场取样后应立即用气体检测管进行 H₂S 含量检测, 使测量误差最小。

2.3 样气进样时间选择

在一个洁净的 10 L 气囊中用 H₂S 和 CH₄ 配置一个 H₂S 含量为 10.00 mL / m³ 的标样气, 选用 6 个全新的 100 mL

洁净注射器采样, 分别按照 50、55、60、65、70、75 s 进样速度将 100 mL 标样气按规范连接方式注入气体检测管内, 平行测定 H₂S 含量 2 次, H₂S 含量测定结果见表 3。

通过表 3 实验数据可以看出: 当进样时间为 60 s 时, H₂S 含量测定值的相对误差最小且进样时间大于 60 s 比小于 60 s 对测定值的影响要大一些因此选择 60 s 为最佳进样时间。

表 3 不同样气进样时间下 H₂S 含量测定值

样气进样时间 / s	测定值 1 /mL · m ⁻³	测定值 2 /mL · m ⁻³	平均值 /mL · m ⁻³	相对误差 /%
50	7.41	7.34	7.38	26.3
55	7.46	7.41	7.44	25.7
60	7.64	7.55	7.60	24.1
65	7.46	7.40	7.43	25.7
70	7.12	7.07	7.10	29.1
75	7.41	7.34	7.38	26.3

2.4 位号专用取样器取样选择

某公司天然气经过干法脱硫后的 H₂S 含量在 10.00 mL

/ m³ 左右经过水汽分离器进入钴钼加氢后测得 H₂S 含量为 3~5 mL / m³, 再进入氧化锌脱硫装置、转化气一 / 二段炉、

甲烷化炉、合成塔出塔气后, H₂S 含量低于 0.5×10^{-6} mL / m³。

配置 H₂S 含量为 10.00 mL / m³ 的标样气, 然后用 CH₄ 稀释 1 倍, 使标样气 H₂S 含量为 5.00 mL / m³, 按工艺气走向分别用取过取样点(天然气干法脱硫后、钴钼加氢后、氧化

锌脱硫装置后、转化气一 / 二段炉、甲烷化炉、合成塔出塔气) 样气的 100 mL 注射器再取 5.00 mL / m³ 的标样气, 然后分别将样气注入气体检测管内并平行测定 2 次, H₂S 含量测定结果见表 4。

表 4 不同位号专用取样下 H₂S 含量测定值

取样点	测定值 1 / mL · m ⁻³	测定值 2 / mL · m ⁻³	平均值 / mL · m ⁻³	相对误差 / %
天然气干法脱硫后	7.69	7.54	7.62	52.4
钴钼加氢后	6.64	6.50	6.57	31.4
氧化锌脱硫装置后	3.83	4.01	3.92	21.6
转化气一 / 二段炉	3.81	3.72	3.77	24.6
甲烷化炉	3.77	3.89	3.83	23.4
合成塔出塔气	3.76	3.82	3.79	24.2

通过表 4 实验数据可以看出: 由干法脱硫取样注射器分析得出的结果明显高于钴钼加氢后以及后续工艺气的取样器分析结果, 相对误差呈下降趋势, 因此得出用高硫含量取样注射器取样比低硫含量取样注射器取样造成的结果偏差更大。因此, 不同位号取样需选用专用位号注射器取样。

2.5 取样环境温度选择

配置 H₂S 含量为 10.00 mL / m³ 的标样气, 通过调和加热设备控制室内的环境温度在 5、10、15、20、25、30、35、40 °C 时, 用气体检测管法分别测定 H₂S 含量, 平行测定 2 次, H₂S 含量测定结果见表 5。

表 5 不同取样环境温度下 H₂S 含量测定值

环境温度 / °C	测定值 1 / mL · m ⁻³	测定值 2 / mL · m ⁻³	平均值 / mL · m ⁻³	相对误差 / %
5	7.31	7.36	7.34	26.7
10	7.41	7.44	7.43	25.8
15	7.42	7.48	7.45	25.5
20	7.52	7.65	7.59	24.2
25	7.42	7.51	7.47	25.4
30	7.32	7.37	7.35	26.6
35	7.21	7.24	7.23	27.8
40	7.06	7.13	7.10	29.1

通过表 5 实验数据可以得出: 在环境温度为 20 °C 时 H₂S 含量测定的相对误差最小。因此选择环境为 20 °C 为最佳测定温度。

3 气体检测管检测法效果验证

为了检查气体检测管测定 H₂S 含量的效果, 我们按照上述改进方法重新制定新的方法测定 H₂S 含量。

用针筒在现场取样时, 样气阀门流量开度为 (100 ± 10) mL / min, 且需用样气置换针筒 2 次以上后再进行取样, 取样的针筒为专位专用针筒不可交替使用; 其次需按照检测管指示的进气方向进气; 在现场取样结束后选择压力为 101.325 kPa、环境温度为 20 °C 下立即用气体检测管测定 H₂S 含量, 若现场取样环境温度不足 20 °C 时还需记录现场取样时的环境温度值, 并用表 7 进行校正换算(乘以换算系数即可)。

4 结束语

通过优化天然气中 H₂S 分析方法, 得出适用于中控分析的 H₂S 分析方法以达到提高准确度的目的可为企业降低人工成本。在提高气体检测管检测 H₂S 的准确度后还要开展气体检测管检测 H₂S 分析规程的反复培训, 使检测人员熟练掌握气体检测管分析 H₂S 的相关操作规程、操作手法、细节规范等逐渐完善现有操作分析规程。

[参考文献]

[1] 中国石油天然气集团公司. 天然气含硫化合物的测定第 4 部分: 用氧化微库仑法测定总硫含量: GB / T 11060. 4—2017[S].

[2] 全国天然气标准化技术委员会. 天然气的组成分析气相色谱法: GB / T 13610—2020[S].

[3] 国家认证认可监督管理委员会. 天然气中硫化氢含量的测定检测管着色长度法: SN / T 2943—2011[S].