

天然气中硫化氢含量的比对分析

摘要 目前我国已发布了可用于天然气中硫化氢分析的4项国家标准和一项行业标准,这些标准是GB/T 11060.1—1998“天然气中硫化氢含量的测定碘量法”,GB/T 11060.2—1998“天然气中硫化氢含量的测定亚甲蓝法”,GB/T 11061—1997“天然气中总硫的测定氧化微库仑法”和GB/T 18605.1—2001“天然气中硫化氢含量的测定醋酸铅反应速率单光路检测法”和SY/T 6537—2002“天然气净化厂气体及溶液分析方法”。为了更好地执行这些标准,对这些标准进行了比对分析试验,取得了良好的效果,在符合标准规定条件的前提下,分析结果均能满足相应标准规定的精密密度要求。

关键词 硫化氢 天然气 检测 标准 比对分析

根据全国天然气标委会2002年的计划安排,在标委会秘书处的组织下,石油工业天然气质量监督检验中心(以下简称质检中心)、中国石油西南油气田分公司重庆气矿地质研究所(以下简称重庆气矿),中国石油西南油气田分公司天然气净化总厂计量站(以下简称净化总厂)等单位,于2002年5~8月联合开展了天然气中硫化氢含量测定的比对试验研究工作。试验采用四项国家标准进行比对,这些标准是GB/T 11060.1—1998“天然气中硫化氢含量的测定碘量法”,GB/T 11060.2—1998“天然气中硫化氢含量的测定亚甲蓝法”,GB/T 11061—1997“天然气中总硫的测定氧化微库仑法”和GB/T 18605.1—2001“天然气中硫化氢含量的测定醋酸铅反应速率单光路检测法”,试验取得了良好的效果,为国家标准的贯彻和推广起到了积极的推动作用。

方法特点及方法提要

此次试验主要是检测天然气中硫化氢含量,分别对不同气源的天然气或标准气,采用不同的方法进行检测,比较同一种方法的再现性是否符合相应国标的规定。对不同的分析方法,主要是氧化微库仑法与醋酸铅反应速率法进行比对。

为了更好地说明比对的结果,现将各试验方法的特点、原理及精密密度要求简单叙述如下。

碘量法是经典的化学分析方法,方法准确可靠,测量范围广,采用不同的取样量,可检测低至 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 高至100%的硫化氢,不需要贵重的仪器。其不足之处是对于低含量的硫化氢取样时间较长,如对于 mg/m^3 数量级的样品,取样时间可能长达60min,另外由于手工操作,不利于分析数据的数据化采集与传输。

碘量法的原理是以过量的乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀(反应式: $2\text{H}_2\text{S}+2\text{Zn}(\text{Ac})_2\rightarrow 2\text{ZnS}+4\text{HAc}$),然后加入过量的碘溶液氧化生成碘化锌。剩余的碘用硫代硫酸钠标准溶液滴定。采用的主要是玻璃仪器,有硫化氢吸收器、定量管、稀释器、自动滴定仪(量管容量 25ml)、另外还需要湿式气体流量计(分度值 0.01L)、大气压力计($80\sim 106\text{kPa}$ 、分度值 0.01kPa)、温度计($0\sim 50^\circ\text{C}$ 、分度值 0.5°C)等辅助器具。

亚甲蓝法是一种经典的比色方法,它适用于低含量硫化氢样品的测定,一般测定范围为 $0\sim 23\text{mg}/\text{m}^3$,此方法适合于测定硫化氢浓度较稳定的净化天然气。

亚甲蓝法的原理是用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀。在酸性介质中和三价铁离子存在下,硫化锌同N,N-二甲基对苯二胺反应,生成亚甲蓝。通过用分光光度计测量溶液吸光度的方法测定生成的亚甲蓝。此方法参照采用ASTM D2725—80,但在二胺溶液的配制上有所不同。

亚甲蓝法的原理是用乙酸锌溶液吸收气样中的硫化氢,生成硫化锌沉淀。在酸性介质中和三价铁离子存在下,硫化锌同N,N-二甲基对苯二胺反应,生成亚甲蓝。通过用分光光度计测量溶液吸光度的方法测定生成的亚甲蓝。此方法参照采用ASTM D2725—80,但在二胺溶液的配制上有所不同。

亚甲蓝法的主要检测仪器为分光光度计(要求可测定波长 670nm 处的吸光度)、硫化氢吸收器、比色管(容量 50ml)、湿式流量计、温度计、大气压力计、恒温水槽等。

醋酸铅反应速率法是一种采用专用仪器检测硫化氢的方法,在国外,主要用于在线检测输气管道天然气中硫化氢的含量,已被美国列为标准试验方法(ASTM D4084—94)。我国也建立了两项相应的国家标准,其中一项是等效采用,实现了同国际先进标准接轨。

醋酸铅反应速率法也是天然气中硫化氢分析的常用方法。在我国为了适应仪器分析的发展需要,丰富我国对天然气中硫化氢的检测方法,2000年由大庆油田建设设计研究院和中国石油西南油气田分公司天然气研究院采用同样检测原理起草了两项标准,一项是GB/T 18605.1“醋酸铅反应速率双光路检测法”,等效采用ASTM D4084—94。另一项是“醋酸铅反应速率单光路检测法”,非等效采用ASTM D4084—94。此方法适用于天然气中硫化氢的在线分析和实验室分析。

醋酸铅反应速率法的原理是:当恒定流量的气体样品经润湿后从浸有醋酸铅的纸带上流过时,硫化氢与醋酸铅反应生成硫化铅,纸带上出现棕色色斑。反应速率和由此产生的颜色变化速率与样品中硫化氢浓度成正比。由仪器的光电系统检测色斑的强度。通过比较已知浓度硫化氢标准样和未知样在仪器上的读数来测定样品中硫化氢含量。

GB/T 18605.1适用于天然气、液化石油气、天然气代用品和燃料气混合物中的硫化氢含量的测定。空气无干扰。此方法适用的硫化氢含量范围为 $0.1\times 10^{-6}\sim 16\times 10^{-6}(\varphi)$ (相当于 $0.1\sim 23\text{mg}/\text{m}^3$);通过手动或自动体积稀释的方法,可将硫化氢的检测范围扩大至100%。

由于配有双光路硫化氢检测仪的单位很少,故此未能对采用GB/T 18605.2进行比对。

GB/T 11061—1997氧化微库仑法适用于总硫含量在 $1\sim 1000\text{mg}/\text{m}^3$ 的天然气。高于此范围的气体可经稀释后测定。GB/T 11061—1997是参照采用ASTM D3246—81(石油气中总硫的分析方法氧化微库仑法)制定的。与ASTM D3246—81相比扩大了适用范围,并增加了液体标准样的使用。此方法的原理是:含硫天然气在 $900\pm 20^\circ\text{C}$ 的石英转化管中与氧气混合燃烧,其中硫化物转化成二氧化硫,随氮气进入滴定池发生反应,消耗的碘由电解碘化钾得到补充。根据法拉第电解定律,由电解所消耗的电量计算出样品中硫的含量,并用标准样进行校正。

上述4种方法的精密密度要求分别见表1—表3和图4。其中碘量法和醋酸铅反应速率法同时给出了重复性和再现性的要求,而亚甲蓝法和氧化微库仑法只给出了重复性的要求,而未给出再现性的要求。GB/T 18605.1与ASTM D4084—94相同,采用一张图的形式,规定了方法的精密密度。

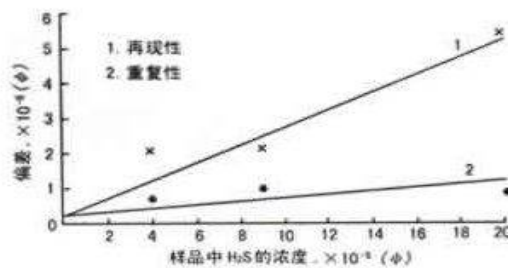


图1 GB/T 18605.1规定的精密密度

表1 GB/T 11060.1碘量法的精密度(95%置信水平)

硫化氢含量		重复性	再现性
% (ψ)	$\rho, \text{mg}/\text{m}^3$	允差较小测得值的%	允差较小测得值的%
≤ 0.0005	≤ 7.2	20	30
0.0005~0.005	7.2~72	10	15
0.005~0.01	72~143	8	—
—	72~720	—	10
0.01~0.1	143~1434	6	—
0.1~0.5		4	—
0.5~50		3	—
≥ 50		2	—

表3 GB/T 11061氧化微库仑法的重复性(95%置信水平)

硫化氢含量, mg/m^3	重复性, mg/m^3
<1.1	0.23
1.1~4.6	0.46
4.6~23	结果平均值的10%

2 比对试验数据

浓度范围, mg/m^3	重复性, mg/m^3
1~14	0.57
14~100	4.2
100~200	9.2
200~600	20.9
600~1000	27.6

比对试验数据

2002年4月,质检中心采用GB/T 11061氧化微库仑法对3瓶含硫化氢气体,进行多次测定后,给出标定值,分析结果见表4。随后,重庆气矿和净化总厂采用GB/T 18605.1 (ASTM D4084)醋酸铅反应速率法(单光路检测),对质检中心提供的3瓶标准气进行了分析,2002年6月采用的仪器编号为2054,2057和2058,2002年8月采用的仪器编号为2055和2056,仪器的到号为PC Link Portable便携式硫化氢分析仪,分析结果分别见表5和表6。

表4 库仑法的分析数据

样品号	S036	S037	S039
体积分数, $\times 10^{-6}$	40.2	48.5	20.7
	41.4	49.5	21.5
	39.2	50.1	20.2
平均值, $\times 10^{-6}$	40.3	49.2	20.8
标准偏差, $\times 10^{-6}$	1.10	0.82	0.66
相对标准偏差, %	2.74	1.66	3.15

表5 醋酸铅反应速率法(单光路检测)分析结果

质检中心给出含量, $\times 10^{-6}$	20.8	20.8	20.8
仪器编号	2054	2057	2058
单位名称	重庆气矿	净化总厂	输气处
分析结果体积分数, $\times 10^{-6}$	20.25	20.88	21.80
	20.72	20.75	21.62
	20.98	20.64	21.36
	20.94	21.05	21.45
	20.99	20.97	21.54
平均值, $\times 10^{-6}$	20.78	20.86	21.55
标准偏差, $\times 10^{-6}$	0.314	0.165	0.168
相对标准偏差, %	1.51	0.78	0.78
与质检中心含量的差, $\times 10^{-6}$	-0.52	-0.37	-0.18
与质检中心含量的相对偏差, $\times 10^{-6}$	-1.29	-0.91	-0.45
质检中心给出含量, $\times 10^{-6}$	40.3	40.3	40.3
仪器编号	2054	2057	2058
单位名称	重庆气矿	净化总厂	输气处
分析结果体积分数, $\times 10^{-6}$	39.55	39.97	39.99
	39.44	39.66	39.83
	40.13	40.11	40.34
	40.00	39.40	40.24
	39.79	40.52	40.19
平均值, $\times 10^{-6}$	39.78	39.93	40.12
标准偏差, $\times 10^{-6}$	0.291	0.429	0.205
相对标准偏差, %	0.73	1.07	0.51
与质检中心含量的差, $\times 10^{-6}$	-0.02	0.06	0.75
与质检中心含量的相对偏差, $\times 10^{-6}$	-0.12	0.28	3.63

表6 醋酸铅反应速率法(单光路检测)分析结果

质检中心给出含量, $\times 10^{-6}$	40.3	40.3	49.2	49.2
仪器编号	2055	2056	2055	2056
单位名称	净化总厂	重庆气矿	净化总厂	重庆气矿
分析结果体积分数, $\times 10^{-6}$	40.11	40.72	49.20	48.91
	40.19	40.08	48.42	48.83
	40.81	39.43	49.04	49.10
	40.08	41.01	48.61	49.79
	40.09	39.55	49.75	50.02
平均值, $\times 10^{-6}$	40.26	40.16	49.00	49.33
标准偏差, $\times 10^{-6}$	0.31	0.70	0.52	0.54
相对标准偏差, %	0.78	1.74	1.07	1.09
与质检中心含量的差, $\times 10^{-6}$	-0.04	-0.14	-0.20	0.13
与质检中心含量的相对偏差, $\times 10^{-6}$	-0.10	-0.35	-0.41	0.26

2002年8月, 质检中心、重庆气矿和净化总厂采用GB/T 11060.1碘量法对两个输气站的天然气同时进行了比对分析, 分析结果见表7。

表7 碘量法分析结果

单位名称	硫化氢含量	天然气样品1	天然气样品2
质检中心	mg/m ³	15.1	1223
重庆气矿	mg/m ³	15.4	1119
净化总厂	mg/m ³	15.4	1048
平均值, mg/m ³		15.3	1130
标准偏差	mg/m ³	0.17	88
相对标准偏差	%	1.13	7.8

2001年11月, 质检中心与净化总厂对渠县净化分厂净化气采用碘量法和钼蓝法(SY/T 6537)进行了分析, 结果见表8。

表8 碘量法与钼蓝法的分析结果

单位名称	硫化氢含量	碘量法	钼蓝法
质检中心	mg/m ³	2.0	1.8
净化总厂	mg/m ³	-	1.7

钼蓝法是与亚甲蓝法类似的一种分析方法, 其原理是用钼酸胺溶液吸收气体中的硫化氢, 生成钼蓝, 测定生成的蓝色溶液的吸光度, 并计算气体中硫化氢的含量。

数据分析

◆ 由于采用人工配气的方式, 在硫化氢与甲烷或氮气的二元混合气中只配入了硫化氢, 因此, 可采用库仑法分析其含量。质检中心配制标准气时, 经过均匀稳定处理后, 以库仑法定值, 试验时所用标准气的标准偏差均符合GB/T 11061-1997规定的重复性要求, 即体积分数小于 3.0×10^{-6} (标准中为 4.2 mg/m^3 , 将换算为体积分数, 其数值为 3.0×10^{-6})。

◆ 质检中心采用库仑法定值的硫化氢标准混合气, 供重庆气矿和净化总厂等单位使用, 采用醋酸铅反应速率法对样品进行分析。所提供的标准气标定仪器, 5台的分析值与标准气的之间的差值既符合GB/T 11061规定的重复性要求, 即不大于 4.2 mg/m^3 , 也符合GB/T 18605.1规定的重复性要求, 即体积分数小于 1.1×10^{-6} 。

◆ 质检中心、重庆气矿、净化总厂采用碘量法, 在同一时间段, 对两个实际的管输天然气进行了分析, 其中 H_2S 含量较低的天然气的分析结果符合碘量法的重复性要求, 含量较高的符合再现性要求。按理, 含量较高的天然气其精密度应更好, 但由于天然气管线中气体含量变化的不确定性和取样时间的差异(前后相差约30min), 可能造成样品分析的再现性水平较差。

◆ 质检中心采用碘量法与钼蓝法分析了重庆天然气净化总厂渠县分厂的净化气, 对于硫化氢含量小于 10 mg/m^3 的天然气, 碘量法的取样时间约为80min, 钼蓝法和亚甲蓝法的取样时间为2min, 显然, 只有在气源稳定的情况下, 两种方法的比较才有意义。从表8可看出, 碘量法与钼蓝法的分析结果是符合亚甲蓝法的重复性要求的。

◆ 采用钼蓝法分析净化气中硫化氢而不采用亚甲蓝法的原因是, 亚甲蓝法的标准曲线受环境温度影响较大, 而钼蓝法受到的影响则较小, 在实际工作中, 钼蓝法更实用。

结论及建议

◆ 采用四种不同的方法对天然气中硫化氢含量进行了检测, 在符合标准规定条件的前提下, 分析结果均能满足相应国家标准的精密度要求。

◆ 采用醋酸铅反应速率单光路检测法(仪器法)检测天然气中硫化氢含量, 其再现性水平(RSD<1.8%)优于人工进样分析的库仑法(RSD<3.2%), 也优于人工滴定分析的碘量法(RSD<7.9%)。这也是为什么大多数的硫化氢在线分析仪采用醋酸铅反应速率法的原因之一。此外, 仪器法还具有数据远传、报警等功能, 便于自动化管理。但需特别指出的是, 由于硫化氢的化学活泼性, 应特别注意硫化氢标准气的有效期和稳定性。

◆ 标准气在比对分析试验中是必不可少的。如果没有稳定的标准气作为测试样品, 在采用实际样品对仪器的再现性进行评估时, 由于增加了气源稳定性这一不确定的因素, 其结果将难以预料。

◆ 亚甲蓝法在具体应用中, 由于对环境温度条件要求较高, 实际应用时, 存在一定的困难。钼蓝法在实际操作中, 作为净化气硫化氢含量的控制分析方法更为方便。此方法是SY/T6537—2002“天然气净化厂气体及溶液分析方法”中的一种。