

防火防爆

天然气和可燃气体的安全监测与分析

马福岚, 王小明, 马尚斐

(科马特泰克贸易(北京)有限公司, 北京 100022)

摘要: 经过处理的天然气通常是无味的, 因此, 出于安全的因素, 用于居民消费的天然气添加了含有臭味的硫组分。当天然气在不同的公司、地区或国家间输送时, 燃气公司必须检查所输送气体内的杂质含量并监测用于加臭所添加的硫组分混合物的浓度。通过对不同类型应用的介绍, 本案例分析指出了气体加臭监测和测量精度的重要性。从设备特性以及监测分析结果证明, energyMEDOR 分析仪是天然气工业认可的专用硫检测技术设备。

关键词: 天然气 加臭监测 公共安全 完整性监测 硫化氢 硫醇 四氢噻吩

天然气在大多数纯净状态下是无色无味的, 当被汲取出来时, 它可能含有诸如硫化氢和硫醇等硫组分, 而这些组分易被氧化生成酸性物质, 进而会腐蚀管道。因此, 为了公共安全以及管道完整性的原因, 需要精确测量和控制天然气中含臭物种的浓度水平:

- 1) 调整气体中硫化物的含量;
- 2) 控制臭剂的钝化;
- 3) 协助检漏

30 多年来, Chromatotec® 公司(科马特泰克集团)制造了基于色谱技术原理的 energyMEDOR 分析仪, 用于测量天然气中的硫化氢、所有硫醇、硫化物、四氢噻吩(THT)和总硫。由于 MEDOR 技术的优点, 它已成为一个新的标准测试方法: 《采用气相色谱法和电化学检测法在线测量天然气和可燃气体中的硫组分的标准测试方法》(ASTM D7493—08)。

凡是和天然气相关就具有危险性, 在大多数情况下, 分析仪一般是安装在危险性最小的安全区域内。而对于此项目, 用户要求 Chromatotec® 公司提供一个可用于危险性环境的、防爆等级为 1 级、2 类 B、C 和 D T4 组⁽¹⁾ 或和防爆等级为 ATEX1 区、IIC T4 组的测量硫化氢、所有硫醇、四氢噻吩和总硫的分析系统。

1 设备特性

energyMEDOR 分析仪能够无需转换器而直接

分析硫化氢、所有硫醇、二乙硫醚(DES)、二甲硫醚(DMS)和二甲二硫醚(DMDS)、四氢噻吩和总硫。此外, 在每一个分析循环中加入了一个浓度水平非常低(ppb-ppm 级)内校准进样(校准源为安装在仪器内部的渗透管)分析。分析结果随后被自动确认。运行无需外校准气钢瓶。因为采用了专门的硫组分检测器(SSD 检测器), energyMEDOR 分析仪还可以检测总硫含量。

参见下面 2 个分析硫组分的例子:

例 1

- 1). 硫化氢
 - 2). 甲硫醇
 - 3). 乙硫醇
 - 4). 正丙硫醇
 - 5). 异丙硫醇
 - 6). 三丁硫醇
 - 7). 总有机硫
- (2 + 3 + 4 + 5 + 6)

例 2

- 1). 硫化氢
 - 2). 甲硫醇
 - 3). 乙硫醇
 - 4). 正丙硫醇
 - 5). 异丙硫醇
 - 6). 三丁硫醇
 - 7). 四氢噻吩
 - 8). 硫醇类
- (THT)
(2 + 3 + 4 + 5 + 6)

收稿日期: 2016-10-21。

作者简介: 马福岚(Franck AMIET), 男, 1982 年毕业于法国波尔多大学, 生化学博士, 气体分析专家, 现任 Chromatotec 集团总裁及首席执行官。E-mail: info@chromatotec.com

可以传送每一个组分的数据和所有组分总值的数据。

1.1 仪器要求

- 1) 供气: 氮气或零空气;
- 2) 分析仪要求使用非可燃气体的;
- 3) 无需专用预处理过滤器、或样气前处理系统或捕集阱;
- 4) 需要使用标准大气压(压力为 1bar 或 15PSI)的气体进样;
- 5) energyMEDOR 分析仪可安装在一个防爆壳内。

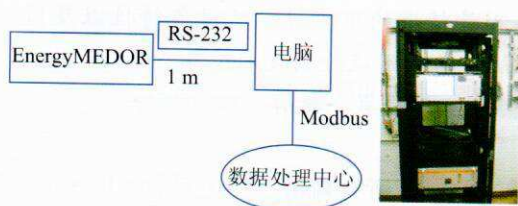


图1 energyMEDOR 分析仪设置

1.2 可用于危险区域

energyMEDOR 分析仪通常按照 19" 机箱设计制造, 该仪器装入到一个体积为 144 L、防爆等级 IP66 的 316SS 不锈钢外壳内。该系统采用壁挂式。在壳体内安装有一个 Z 型或 X 型排风系统并在壳体内创建一个常量正压的空气流, 保证壳体内维持正压状态。设置排空系统以免在有危险气体泄漏时, 有毒烟气进入到仪器中。

一个带有视屏的排空系统控制器安装在分析仪的侧面, 当提供给分析仪的外来空气流的压力满足最小压力 2 巴(30 Psi)时, 驱动分析仪工作。为了保证在分析仪内有正压体系的存在, 在仪器内部安装了一个压力传感器, 且压力值实时显示在视屏上。

为了保证机柜内有合适的温度以满足 energyMEDOR 分析仪的色谱分离要求, 机壳内的温度实时监测并显示。这种分析仪已经获得 CSA(美国 and 加拿大)或 ATEX 防爆认证证书。除了附加的 Z 型或 X 型排空管外, 仪器的部件和操作与标准型 energyMEDOR 分析仪几乎相同。

在机壳内安装有一台工业型计算机, 还装有一个内置鼠标和一个内置键盘, 以便在无危险的条件下进行现场维护时使用。计算机通过 RS-485 信号线或通过一个以太网连接, 把数据传送给中

心控制室。在本案例(图2)中, 通过 RS-485 信号线实现与位于 61 m 外的中心控制室的网络连接。数据可以由计算机以 4 ~ 20 mA 模拟数据输出或以 Modbus RTU 通讯协议输出。

1.3 数据采集

由于有一个内置的或外置的便携式计算机(要求用于安全区域), 可以采用 Vistachrom 软件收集数据。该软件允许采用 Modbus 通讯协议传送浓度、总有机硫计算值和状态(校准、来样通道、分析仪默认)等信息到控制室。

1.4 计算模块

这个模块具有对所选择的组分执行日平均值(24 h 平均)的能力。这个信息可以通过 Modbus 驱动器如同传送组分分析数据一样传送。



图2 MEDOR Exp 防爆型分析仪的安全设置

2 检测与监测

2.1 加臭要求

天然气需要随时被具有正常嗅觉的人闻出。为了达到此目的, 臭剂(硫醇)被注入到天然气中。其含量为 0.5 ~ 1.0 磅/百万立方英尺(相当于 16 mg/m³)

MEDOR 分析仪应用于以下两种情况:

1) 臭剂检测

MEDOR 分析仪监测注入装置的下游管道(也可选监测上游管道, 即“上下游管道”同时监测)。数据是管道中臭剂的实际浓度。“或”是在监测管道的末端, 通过 MEDOR 分析仪的所存在臭剂的浓度(这可视为在管道中消失的臭味)。

2) 臭剂注入控制

MEDOR 分析仪监测注入装置的下游管道(也可选监测上游管道, 即“上下游管道”同时监测)。MEDOR 分析仪的输出由一个单板机(PLC)

监测或通过一个反馈回路直接输入加臭机。加臭机监测 MEDOR 分析仪的浓度输出并相应地调节臭剂的注入比率。

2.1.1 检测结果的经验数值

作为性能测试,采用二甲硫醚渗透管作为标物对从外部注入的8个标准组分进行分析。给出在20次连续分析后所获得的稳定性测试和线性测试的检测结果:

表1 测试中所分析的组分列表

Hydrogen sulphide	H ₂ S
Methyl Mercaptan (MM or MTM)	CH ₃ -SH
Ethyl Mercaptan (EM or ETM)	CH ₃ CH ₂ -SH
Dimethyl Sulphide (DMS)	CH ₃ -S-CH ₃
(iso) 2-Propyl Mercaptan (IPM)	(CH ₃) ₂ -CH-SH
tert Butyl Mercaptan (TBM)	(CH ₃) ₃ -C-SH
(N) 1-Propyl Mercaptan (NPM)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -SH
TetraHydroThiophene (THT)	C ₄ H ₈ S

1) 检测结果的可重复性

表2 20次测量后所获得的硫组分标样的浓度值

	浓度/(mg·m ⁻³)						
	H ₂ S	MM	EM	IPM	TBM	THT	DMS STD
平均值	3.16	9.06	6.02	8.05	5.18	27.20	6.04
SD 标准偏差	0.011	0.031	0.072	0.048	0.031	0.146	0.021
相对误差, %	1.50	0.84	0.21	2.06	0.96	0.51	0.19
重复性, %	0.72	0.68	2.38	1.20	1.21	1.07	0.71
参考浓度, %	3.11(±4)	9.14(±4)	6.01(±4)	8.22(±4)	5.13(±4)	27.06(±4)	6.03(±10)

表3 UNE-EN ISO 19379 标准规定的性能指标数值与实测数值的比较

	重复性, %		相对再现性, %	
	性能指标	实测值	性能指标	实测值
H ₂ S	3	0.72	25	1.50
MTM(or MM)	2	0.68	10	0.84
ETM(or EM)	4	2.38	30	0.21
IPM	10	1.20	20	2.06
TBM	7	1.21	25	0.96
THT	4	1.07	20	0.51

2) 检测结果的线性相关性

根据客户所提供的协议文档进行所有的测试以验证分析仪。根据 ISO5725—2 标准,这些验证测试需要执行6个不同浓度的分析。带加温炉的渗透管产生标准样气。渗透管产生标准样气和零空气通过不同比率稀释后产生6个不同浓度的标准样气以用于分析。

所有进行的测试是为了进行分析仪的验证,由一个欧洲第三方实验室制定的相关协议资料来确定。为了进行验证,要求执行20次连续分析,且其检测结果要符合 ISO 5725-2 标准要求。样品由位于在一个温控炉内的渗透装置产生。所获得的硫化氢、甲硫醇、乙硫醇、异丙硫醇、特丁硫醇、四氢噻吩和二甲硫醚标样的浓度值列于表2。

表3列出 UNE-EN ISO 19739 标准规定的性能指标数值和使用 energyMEDOR 分析仪所获得的实测数值。由表3可见,相对再现性数值远低于 UNE-EN ISO 196739 标准规定的性能指标数值。所获得的相对重复性的数值远远好于 UNE-EN ISO 19739 标准规定的性能指标的极限值。所有被测组分在试验条件下(例如在0~5 mg/m³范围内, THT 在0~25 mg/m³范围内)都具有线性响应(EC检测器)。所获得的所有组分的线性化系数均为 R² > 0.995。性能指标完全符合 UNE-EN ISO 19739 标准规定的要求。

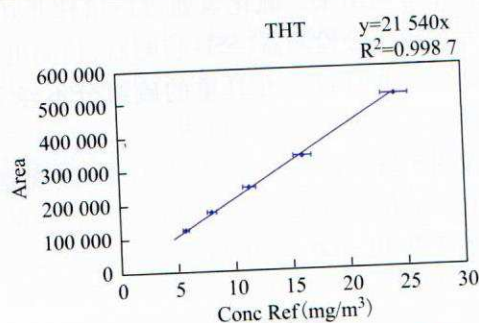


图3 分析仪所获得的面积值与 THT 浓度 mg/m³ 的比较值

energyMEDOR 分析仪显示了在1~25 mg/m³的区域里具有非常好的线性相关性。

图4中显示的是 energyMEDOR 分析仪所获得的一个色谱图的例子,检测到浓度为1 mg/m³左右的硫化氢组分。检测结果显示了所有组分的详细浓度值,随后软件自动计算总硫醇和总硫化物的总和。在每一个色谱图的结尾,都进行了一次

内校准, 注入了一个二甲硫醚标准组分以自动确认 energyMEDOR 分析仪的灵敏性。

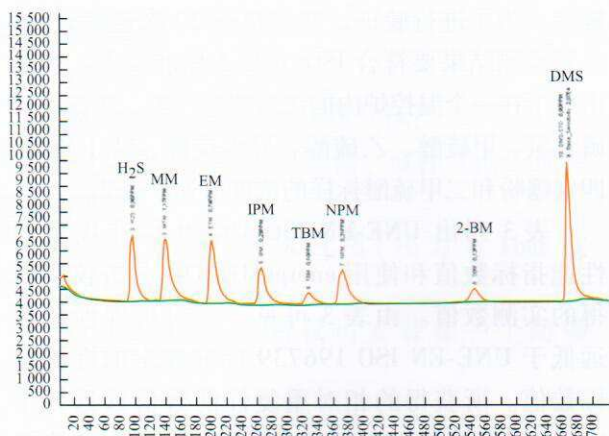


图4 energyMEDOR 分析仪获得的典型色谱

2.2 完整性监测

在天然气原气的抽取以及在随后的处理工艺中, 要求中游公司(即天然气输气公司)跟踪天然气中硫化氢和总硫(总硫 TS = 硫化氢 H_2S + 总有机硫 TOS) 的浓度水平。如果其中任意一个超过了要求的数值水平, 中游公司将切断集气管线直至达到所要求的浓度水平为止。

此外, 已经开发出新的应用, 例如减少分析的时间或增加所分析的组分而不会出现叠峰的情况。

对于本分析, 样品首先被采集到一个定量环中, 随后被注入到一个色谱柱里将硫化氢从其它硫化物中分离出来。硫化氢通过色谱柱并随后被一个专用硫组分检测器(SSD 检测器)检测出来。

随后反吹样品, 并且重的硫组分不经分离, 直接被注入到检测器进行检测。

在图5所示的典型色谱图中, 可以观察到2个峰值。硫化氢首先被检测出并定量, 它的出峰时间是从第40~60 s。随后气动阀动作, 将样品

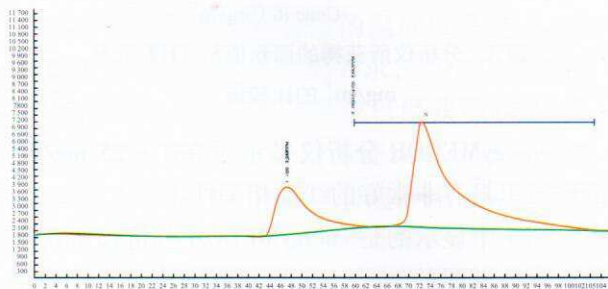


图5 硫化氢、总有机硫和总硫在2分钟循环的分析

反吹至检测器。随后, 其它硫组分被检测器从第67~100 s的时间段内检测出来。在120 s后, 所有的组分均被分析出来。

在图6中, 当可以观察到3个浓度时可以看到, 显示的外标样检测结果的趋势图。可以看到硫化氢、总有机硫和总硫在18 h测量中所测浓度具有良好的稳定性。

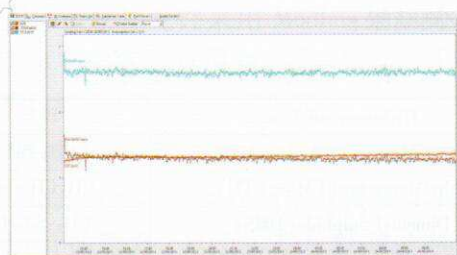


图6 外标样的浓度趋势

3 结语

energyMEDOR 分析仪是被天然气工业所认可的一种唯一的专用硫检测技术, 它对硫化氢、硫醇和四氢噻吩直接响应。它给出每一个硫组分的线性关系, 而且可以只用空气就可测量试样的每一个组分。

这些优点同时也给石油天然气市场带来了其它的应用, 如:

1) 管道质量控制 未加臭的天然气, 在其被输送或储存之前和之中, 可以进行分析以了解其中天然气含硫组分的情况(详细组分和浓度水平)。

2) 工艺监测—天然气净化和脱硫: 用于诸如天然气抽取、垃圾填埋场或生物制气等的脱硫工艺中, 在气体注入管网之前, 要求要对处理的情况进行严格的监测和控制。检测极限值低至1ppb硫化氢并配有基于报警阈值的浓度值, 这些措施保证了最大的安全性。由于采用了一个内置的多路进样器, 可以用一台分析仪来监测处理前和处理后的情况。内置的渗透管系统提供了检测结果的自动确认和完全的可追溯性。

今后, 用于裂解工艺的天然气也可以方便地进行监测以保证对催化装置的保护: a. 输气和配气交界处的门站; b. 在要求无嗅应用(例如气雾剂应用)的情况下, 用于确定液化石油气中硫组分的痕量(ppb 水平)。