

无硫加臭剂在国内管道天然气的试用

北京中石油昆仑燃气有限公司(100176) 陈 跃 郭 磊 孙永兵

北京中石油昆仑燃气有限公司受中国城市燃气协会的委托,在公司所属天然气输配管网上实施了环保型产品——无硫加臭剂的示范项目,经过半年多的实际运行和检测以及数据分析,试验取得了令人满意的结果。

无硫加臭剂与常规加臭剂一样是一种能够起到警示作用的无色、有刺激性味道的液体,与天然气混合能力强,在输气管道中呈气态,不具有腐蚀性,在燃烧时不会对人体和环境产生危害。因为天然气是一种无色无味的可燃性气体,泄露后不易被人察觉,所以将一定量的加臭剂投入到天然气中,使人能够很敏感地嗅觉出泄露到空气中的天然气。以往所用的燃气加臭剂大多数是四氢噻吩(THT)或是硫醇混合物(TBM),由于以上两种试剂的成分都含有硫(S)元素,在燃烧时就会产生 SO_2 气体,从而影响燃气燃烧的质量,对一些工业客户的产品质量会造成影响,同时污染环境。随着人们对清洁能源的要求不断提高,对天然气中含硫量的控制不断加强,使用不含硫的加臭剂成为今后的发展趋势。

德国作为高度重视环境保护的工业化国家,1993年由燃气供应公司——鲁尔燃气首次提出选用无硫加臭剂的愿望并开始研制开发,1998年得到德国气、水科技联合会(DVGW)的许可和参与,实施了一系列不同条件下的现场试验,得到了燃气供应企业的认可,使用单位除了可以为其客户提供不含硫的天然气之外,还可以降低运行费用,带来相应的经济效益。自2004年投放市场以来,无硫加臭剂的用量已占到德国总加臭量的20%。目前,除德国之外,无硫加臭剂也在奥地利、瑞士、荷兰、捷克、罗马尼亚开始应用。

1 无硫加臭剂的基本性能

无硫加臭剂有强烈刺激、警告性气味;燃烧后无残留物,燃烧产物对环境无污染(无 SO_2 排放)。其主要成分为:丙烯酸甲酯(MA) (Methylacrylate)37.4%,丙烯酸乙酯(EA) (Ethylacrylate)60%,3-乙基-2-甲基吡嗪 (2-Methyl-3-ethylpyrazine)2.5%。其特性见表1。

表1 无硫加臭剂特性

比重:	0.93-0.94	沸点:	80℃
爆炸极限:	23%-1.6%	冰点:	-80℃
溶解性:	不溶于水、可溶乙醇、乙醚	自燃点:	395℃
形态:	无色透明液体		

无硫加臭剂应保存于阴凉、通风的仓库内,保持包装容器密封,避免阳光直晒,远离火源、热源。

2 试验方案

2.1 试验管网

本次试验是在北京中石油昆仑燃气有限公司供气范围内的一段独立枝状管网上进行的,管段长度约13 km,设计压力为1.6MPa,管径为DN450~DN150。管线运行压力为0.8MPa~1.2MPa。2007年全年供气 $7\,000 \times 10^4 \text{ Nm}^3$,冬季(11月~3月)日均供气量约为 $45 \times 10^4 \text{ Nm}^3$,夏季(4月~10月)日均供气量约为 $10 \times 10^4 \text{ Nm}^3$,沿线共设有11个高-中压调压站(箱)。

2.2 加臭和检测设备

加臭装置为沈阳荣林公司生产的型号为RL-

D2 型加臭机。2008 年初公司对加臭装置进行了全面维修,更换老化的密封材料(聚四氟垫),使加臭装置能够运行正常。检测设备为德国 DRAGER 公司产 CMS 型便携式比色管检测仪。

2.3 测试点的选取

在试验管网上选取了 3 个测试点,第 1 个测试点位于管线上第 3 个高-中压调压箱出口处,距加剂点 2.6 km,多为居民用户。第 2 个测试点位于管线第 10 个高-中压调压箱后的低压调压箱出口,距加剂点 12 km,是距离加剂点最远端的居民用气点。第 3 个测试点位于管线末端第 11 个高-中压调压站出口处,距加剂点 13 km,为工业用户。

2.4 投加量的确定

国标《城镇燃气设计规范》GB 50028 对燃气最小加臭量(THT)有明确要求:“燃气泄露到空气中,达到爆炸下线的 20%时,应能察觉。”由于目前尚没有无硫加臭剂投加量的国内标准,我公司在示范项目中参照了德国气水技术协会(DVGW)所制订的德国燃气加臭标准 G 280 中的规定:燃气管道任意点加臭剂最小检测浓度:四氢噻酚(THT)10 mg/Nm³,无硫加臭剂(S-Free)8.8 mg/Nm³

参考德国实际使用情况的经验数据,适当留有余量,在我公司实施示范项目过程中,无硫加臭剂的投加浓度暂定为 17 mg/Nm³,管网检测浓度定为 10 mg/Nm³,满足管网末端 8.8 mg/Nm³ 的警示要求。

3 加臭剂的转换和加注

3.1 加臭剂的转换

2008 年 2 月 20 日,对试验管段的加臭剂进行了转换,将罐内剩余的四氢噻酚约 2L,加入 50kg 的无硫加臭剂,由于无硫加臭剂与四氢噻酚有良好的互溶性,因此在置换过程中未发现液体有异常,加臭机的密封圈无渗漏现象。加注装置为自制的加注器,采用镀锌管内套不锈钢管,与加臭剂接触的部分均为金属,可避免加臭剂对橡胶等物质的溶解损坏,且能控制加臭剂的流速,避免产生静电。

3.2 加臭剂的加注

在完成了加臭剂的转换后,我们采用了两种方法进行加注。一种是定量法——采用手动加入固定量的无硫加臭剂(保证管道末端的加剂浓度大于

10 mg/Nm³),管段内加臭剂的浓度与天然气流量成反比(加臭量的变化滞后于流量的变化);另一种方法是定浓度法——采用自动控制的投加方式(用流量计输出的电信号来控制加臭机的投加速度),使管段内的无硫加臭剂浓度固定不变,即流量增大则投加量增加。

3.3 加臭剂的检测

2 月 22 日~29 日,从 3 个检测点对管段内的加臭浓度进行了一段时间内的间断检测;3 月 12 日~14 日对每个测试点在一天内均进行了连续检测;平均加臭量是 17mg/Nm³,检测值为 9mg/Nm³~13mg/Nm³,数值不太稳定。

检测设备是德国 DRAGER 公司产 CMS 型便携式比色管检测仪。该设备是基于对气体进行色比分析,将来气通过测试管过滤后来吸收无硫加臭剂,测试管内颜色发生改变,根据颜色改变的程度进行分析。该设备在德国已进行了实际使用,将其测试结果与色谱分析仪的测试结果进行了对比,误差约为 $\pm 2\text{mg/Nm}^3$ 。

4 数据分析

目前国内对燃气加臭的文献资料较少,即便是使用传统的 THT 或硫醇作为加臭剂,也很少发现对加臭过程的全面跟踪和检测以及数据分析,缺乏 THT 或硫醇在投加过程中对不同管道材料、管道灰尘和痂垢、土壤以及管道中的液体等各种条件下吸附现象进行分析的可借鉴的资料。在实施示范项目过程中,依据德国 E.ON Hanse 公司的使用经验,无硫加臭剂需要 1~4 周的时间在燃气管道内才能达到平稳,我们的实际测试结果显示:

(1)气化扩散良好,从投加无硫加臭剂开始计算,2h 后即可在远端(2 号检测点)嗅到无硫加臭剂的味道;

(2)在加臭剂使用的前两周,加臭剂的损失较大,最高可达到 70.8%。从第三周开始,剂量的损失开始降低,最高损失为 37.7%。至第四周时,剂量的损失降低为 23%,此后损失量趋于稳定。究其原因,我们认为可能是管道内杂质太多、有液体造成的。

(3)比色管检测仪随测试环境温度的高低而变化,环境温度低,则加臭剂浓度检测的数值也低。

由于国内生产的加臭机都没有安装加臭剂微型流量计(价格因素),也就不能精确地计量出加臭剂的投加量(可以理论计算),其经济性只能是估算。

经过现场实际检测试验,对不同的人,当无硫加臭剂浓度大于 1 mg/Nm^3 时,能够明显闻到刺激性气味,该气味与 THT 有所差别;当新剂的浓度小于 9 mg/Nm^3 时,刺激性气味变淡;当浓度小于 7 mg/Nm^3 时,气味很淡,不易被人察觉;因此,在管道末端的无硫加臭剂浓度大于等于 10 mg/Nm^3 是合适的。

从目前的使用情况看,未发现加臭剂结晶或聚合现象,证明该加臭剂稳定性良好;直接接触无硫加臭剂的员工和抢修安装工人,对无硫加臭剂也有很好的评价,它不仅具备警示气味,而且液态时不象含硫加臭剂那样,沾到哪里长久不能消除;对用户管道维修来讲,不会因为含硫加臭剂长久的味道延续,使用户发出疑问,管道是否修好,还是仍有漏气?

5 注意事项和存在问题

5.1 密封材料适用性

无硫加臭剂在液态时,也对一些橡胶类材料具有溶解性,因此加臭装置的密封材料以及调压设备的皮膜应避免沾上加臭剂的液体。

无硫加臭剂对密封材料的适用见表 2 所示。

表 2

条件	适用材料	不适用材料
液态阶段 (加臭站)	全氟化橡胶(杜邦) 四氟乙烯/丙烯共聚物(杜邦) 全氟化橡胶(特瑞堡) 特氟纶/聚四氟乙烯 全氟橡胶	氟弹性体 氟硅橡胶 丁腈橡胶 丁苯橡胶 氢化丁腈橡胶/饱和丁腈橡胶 硅酮
气态阶段 (低压管网)	氟弹性体 氟硅橡胶 丁腈橡胶 丁苯橡胶 氢化丁腈橡胶/饱和丁腈橡胶 硅酮	无

5.2 其他注意事项

无硫加臭剂的液体一旦接触在皮肤或眼睛上,应立即脱去被污染的衣服,用肥皂和大量洁净水冲洗,如果严重,应及时就医。

无硫加臭剂是一种有强烈刺激味、易挥发的液体,应避免液体的溢出或排入下水道。

5.3 存在的问题

5.3.1 相关标准

在国内的燃气行业,还没有无硫加臭剂的投加标准;国内的检测机构没有标准气样和校验、检测标准;检测设备只能依靠进口且测试成本价格高。

5.3.2 检测设备

目前,国外所使用的检测设备共有 3 种类型:

(1)德国 Varian 公司提供的型号为(Micro)GC 台式、便携式检测仪。采用带火焰离子化检测器(FID)的台式气相色谱仪,适于在配气管网中进行的现场检测。

(2)德国多特蒙德 G.A.S.公司,提供的型号为 IMS-Odor 台式检测仪和 η IMS-Odor 便携式检测仪。检测原理是采用离子迁移谱技术(IMS),它是根据电场中不同大小和电位的离子的迁移不同而进行检测(离子迁移谱)。

(3)德国德尔格安全股份公司提供的 CMS-便携式比色管检测仪(配专用芯片试管),也是一种先进的德尔格-测试管比色分析系统。

气相色谱分析仪和离子迁移谱检测仪的设备采购价格较高,但使用费用低,测量结果较为精确;便携式比色管检测仪的设备价格与 THT 用的设备价格相当,但使用成本较高,因比色管的使用是一次性的,每次用后需要更换。

6 结论

2007 年全国共消耗 $630 \times 10^8 \text{ Nm}^3$ 天然气,如果使用 THT 进行加臭,按照 18 mg/Nm^3 的投加量计算,每年将使用 THT 约 $1.134 \times 10^6 \text{ kg}$,燃烧后排放 SO_2 约 $11.8 \times 10^6 \text{ kg}$,随着天然气消耗量的逐渐增加,其排放量将大幅增加,将造成较大的环境污染。

无硫加臭剂是一种面向未来的环保型燃气添加剂,特别是为将来对天然气的深度开发利用(如燃料电池等)奠定了基本条件,可以为燃气公司的用户提供质量更高的天然气(如玻璃行业、表面热处理等工艺的更高要求)。虽然无硫加臭剂在中国刚刚开始试验,也存在一些现实问题,但其具有优良的环保性及经济性,我们相信,随着技术的进步及环保意识的增强,存在的问题逐步会被解决,无硫加臭剂会被燃气企业接受的。