

天然气中四氢噻吩 (THT) 检测方法的选择和加臭量调整的探讨

□ 武汉市天然气有限公司管网运营部 (430000) 徐 颢

摘 要: 我国目前没有规定天然气中加臭剂的检测方法和指标, 加臭的效果缺乏有说服力的数据。本文通过比较几个天然气公司的四氢噻吩 (THT) 检测方法, 讨论了检测结果受干扰物影响的原因和解决方法, 结合国外相关标准, 希望能够在四氢噻吩 (THT) 检测方法的选择上做出有益的探讨, 并进一步对加臭量的调整提供参考。

关 键 词: 天然气加臭 THT检测 气相色谱

天然气加臭作为民用天然气的重要安全保障措施之一, 国家有多项法规标准对其进行规定, 其中《城镇燃气设计规范》(GB50028-2006)规定:“无毒燃气泄漏到空气中, 达到爆炸下限的20%时, 应能察觉。”其条文解释中进一步建议, 对天然气使用四氢噻吩 (THT) 进行加臭时, 其加臭剂用量不宜小于 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$, 终端浓度不应低于 $8\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

1 加臭剂

四氢噻吩 (THT) 即“硫杂环戊烷”, 是噻吩经催化氢化后得到的五元饱和含硫杂环化合物, 是无色透明有挥发性的液体, 有强烈的不愉快气味, 不溶于水, 可混溶于乙醇、乙醚、苯、丙酮。

THT作为天然气加臭剂有化学性质稳定、气味存留长久、燃烧后几乎无残留物、在管道内无絮凝现象、不污染环境、添加量少、腐蚀性小、低毒性等优点。THT不溶于水, 气味不会因土壤和水的吸收而减弱。

天然气中常见的加臭剂除THT外还有乙硫醇

(EM)、三丁基硫醇 (TBM) 等, 国内过去多使用EM。但与THT和TBM相比, EM易分解, 能与设备或金属管道内壁的金属氧化物发生化学反应, 生成硫醇类盐, 使气味减淡甚至消失, 也有一定毒性, THT国产化以后, 国内一般使用THT作为加臭剂。

2 全自动加臭工艺

国内很多天然气公司采用通过流量信号控制的全自动加臭机向天然气管道中注入加臭剂。设备通过柱塞泵将储罐中的加臭剂定量注入燃气管道。在设定柱塞泵的单次注射量后, 通过计算机调整注射频率来调节加臭量。实际应用中将流量信号接入计算机进行自动控制, 可以得到较稳定的出口加臭剂浓度。在加臭机日常工作中需注意以下两个问题:

(1) 加臭机的单次注射量在长期运行中可能会发生偏移, 应定期校正;

(2) 应根据单次注射量和最大注射频率计算出单台泵的最大加臭量 M_1 , 进而计算出单台泵能够支持的管道内燃气流量的最大值 Q_{\max} , 当实际流量 Q 高于

Q_{\max} 时会产生加臭不足。

3 天然气中的THT检测方法选择

3.1 电化学传感器检测仪

电化学传感器一般由传感电极(或工作电极)和反电极组成,并由一个薄电解层隔开。电极表面一般覆盖一层透气层水膜用以控制到达电极表面的气体分子量。除为传感器提供机械性保护之外,薄膜还具有滤除不需要的粒子的功能。通过透气膜的被测气体在传感器内部发生反应并产生与气体浓度成正比的电信号。

国内各燃气公司,例如长春、吉林、武汉等地燃气公司多采用手持式电化学传感器检测仪检测THT浓度。这些设备的共同特点是检测速度快,便于携带,可以在现场测量。但这些设备的缺陷主要是误差较大。武汉市天然气公司曾经对3种不同品牌的电化学传感器检测仪进行平行采样测量,两台同型号的设备间相对误差为3%~21%,而3台不同型号设备之间相对误差为13%~30%。这说明,不同型号设备的电化学传感器之间存在较大的系统误差,同型号的不同传感器之间也存在较大系统误差。过大的系统误差导致不同设备之间的测量结果缺乏可比性。

另一方面,武汉市天然气公司在对其军山、五里界门站的THT检测中发现测得的THT浓度是加臭机注入管道中核算浓度的4倍以上。公司管网运营部核实了加臭工艺参数,确认无误,测量结果的误差应来自气体或仪器本身。由于THT检测仪的传感器对杂质气体是交叉敏感的,THT传感器对某些浓度的氢和醇(如甲醇)也有反应,这些物质会导致在显示器上显示出有气味剂,而实际上气味剂并不存在。同时考虑到武汉市门站天然气在加臭前就存在臭味,且忠武线天然气仅硫化氢含量就已达到 $2.32\text{mg}/\text{Nm}^3$ (中石油未提供全硫分析数据),有可能是天然气中自有的硫醇、硫醚类化合物对检测结果造成了影响。

因此,对于含有氢、醇、硫醇、硫醚等类干扰物质的天然气气源,不宜用电化学传感器检测仪来检测THT浓度,否则干扰物质可能使测量结果产生巨大误差。

3.2 气相色谱分析法测定THT浓度

气相色谱与电化学传感器相比,有精度高、组分

分离效果好等优势,而相对于传统化学分析方法(例如碘量法、亚甲基蓝比色法以及羧基硫电位滴定等方法),气相色谱分析THT浓度有天然的优势。天然气中往往含有多种不同的硫化物,色谱法可以将其区分开来分别测定,而化学分析方法则采取统一吸收或氧化等方法,仅能测定天然气中的总硫含量,因此,国际上测量天然气中THT浓度的相关标准都选用色谱分析方法。

国内目前没有测定天然气中THT浓度的相关标准,国外比较通用的测定标准为ISO 19739-2004《用气相色谱法测定天然气中含硫化物》。该规范介绍了多种色谱柱和相应的FPD、ED、MSD、AED、SCD、PFPD等多种检测器,一般推荐使用AED和SCD,可以对硫取得较好的响应。

ASTM D5504-08给出了 $0.01\sim 1\ 000\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的硫化物检测方法,使用SCD测定硫化物含量,PID测定非硫化物含量。ASTM D6228给出了测定 $0.01\sim 20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的硫化物检测方法。

以上实验方法应根据企业的现有设备情况选择,ISO 19739标准的涵盖范围较宽,特别适用于色谱柱和检测器可以选择的情况,ASTM D5504和ASTM D6228限定了色谱柱和检测器,三种标准都可以测定多种不同的硫化物含量。

随着气相色谱模块化,小型化的发展,一些便携式的气相色谱仪在国内市场中开始蓬勃发展。以某公司的3 000Micro GC(微型气相色谱仪)为例,该设备的所有部件均为模块化设计,更换方便,对于企业中定制分析项目非常有用。检测时可以将设备置于现场使用车载充电或自身电池供电进行色谱分析,样品的可靠性大大提高。

武汉市天然气公司用该设备进行多点取样现场实测,测得该设备THT单项分析速度大约为 $3\text{min}/\text{样品}$,一般一次连续分析多个样品,取最后3~5个样品的平均浓度作为结果。对 $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ 级别的THT检测,相对标准偏差值(RSD)为 $1.44\%\sim 4.56\%$ ^[4],精确度比手持式电化学传感器检测仪高得多。该设备在军山门站所测THT浓度为 $27.87\text{mg}/\text{Nm}^3$,与实际加入量接近,说明气相色谱分析不受天然气中其他干扰物质的影响,使用便携式气相色谱测定天然气中的THT浓度是可靠的。

4 加臭量的调整

使用气相色谱的确可以将THT从其他干扰物中分离出来单独定量检测，但对于本身含有硫醇、硫醚等臭味剂的天然气过量加臭无疑是一种浪费，所以，有必要同时测定其他有机硫化物的含量。

所有单独测定THT的标准方法都可以将有机硫化物分别定量测量，需要在气相色谱标定时使用指定成分的标气标定各种成分的保留时间和峰高即可计算。标气建议含有甲硫醇、乙硫醇、正丙硫醇、异丙硫醇、正丁硫醇、2—甲基丙硫醇、叔丁硫醇、甲硫醚、乙硫醚、硫化羰、噻吩等有机硫化物。定制气相色谱分析方法时，也应观察各成分保留时间的分开间隔，以便定量测量。

需要注意的是，虽然《城镇燃气设计规范》规定“当燃气中硫醇总量大于 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 时，可以不加臭。”但在气源复杂地区，硫醇含量并不稳定。截至2012年11月止，武汉市气源来自中石油的忠武线、淮武线，中石化川气东送线，其中，淮武线气源连接西气东输管线，气源情况十分复杂，气体成分也不统一，各气源供应比例经常变化，无法通过气源确定管网内气体成分。所以，应进行一段时间连续监视测量，确定管网中硫醇含量的最低值，并以此为基准核算THT加入量。同时对管网中加臭剂浓度定期取样监测，发现加臭不足时及时调整工艺。

5 结论

虽然国内对天然气中THT浓度的检测方法没有标准，但其检测方法并不能随意选择，应结合气源情况

以及企业现有分析设备综合考虑。

(1) 对于天然气气源单一、不含硫醇、硫醚及其他干扰物质的地区，可以用手持式电化学传感器检测仪检测THT浓度，但应每个测量日使用标准气体进行标定^[5]，以保障设备准确度。

(2) 在含有干扰物质的地区，建议选用气相色谱法测定THT浓度，如果干扰物质为硫醇、硫醚类，应一并检测，并根据最低干扰物含量调整THT加臭浓度。气相色谱检测标准应在ISO 19739-2004、ASTM D5504-08、ASTM D6228中进行选择，这些标准能够区分各种不同的硫化物。

(3) 从减少样品污染，提高工作效率的角度来看，便携式气相色谱对于燃气输配行业是个不错的选择。

参考文献

- 1 城镇燃气设计规范 GB50028-2006
- 2 天然气用有机硫化物加臭剂的要求和测试方法 GB/T19206-2003
- 3 ISO 19739-2004 Natural Gas-Determination of sulfur compounds using gas chromatography[S]
- 4 ASTM D5504-08. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence[S]
- 5 ASTM D6228-98. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flam photometric detection[S]

工程信息

福建龙岩长汀将建首个燃气发电站

2013年2月22日，福建龙岩市长汀与中国华电集团公司福建分公司签订合作协议，计划建设长汀首个燃气发电站。

据悉，燃气发电项目规划装机容量为 4×40 万

kW级燃气蒸汽联合循环机组，总投资约50亿元。项目建成后将提高龙岩市清洁能源比重，促进节能减排，加强闽西南电网可靠性及供电安全性。

(本刊通讯员供稿)